

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний університет «Полтавська політехніка
імені Юрія Кондратюка»

Конспект лекцій із дисципліни

«Хімічна термодинаміка»

для студентів всіх форм навчання
спеціальності **144 «теплоенергетика»**

Полтава
2019

УДК 622.2
ББК

Рецензенти: д.т.н., професор, Зоценко М.Л.,
к.т.н., професор, Голік Ю.С.

Рекомендовано до друку науково-методичною радою
Національного університету «Полтавська політехніка
імені Юрія Кондратюка»

Протокол № 8 від 23. 12. 2019 р.

Конспект написано у відповідності з робочою програмою дисципліни і має допомогти студентам при самостійному засвоєнню навчального матеріалу. Розглянуто основні поняття хімічної термодинаміки та її закони, закон Гесса і його наслідки, ізотермічні потенціали Гельмгольца та Гіббса, рівняння Максвела, ефект Джоуля – Томсона, хімічний потенціал, фугітивність, швидкість реакції та умови рівноваги та термодинаміку фазових перетворень. По всіх темах конспект містить запитання для здійснення самоконтролю в процесі навчання.

Лобурець А.Т. Конспект лекцій із дисципліни «Хімічна термодинаміка» для студентів підготовки бакалавра спеціальності 144 «Теплоенергетика» всіх форм навчання.

– Полтава : Національний університет імені Юрія Кондратюка, 2019. – 86 с.

Лекція 1. Вступ до хімічної термодинаміки. Предмет хімічної термодинаміки. Основні поняття та визначення. Внутрішня енергія, теплота, робота. Властивості системи. Параметри і функції стану. Класифікація процесів. Термічна рівновага. Нульовий закон термодинаміки.

Вступ

У класичній хімічній термодинаміці вивчають макроскопічні властивості речовини, не розглядаючи його атомну або молекулярну структуру. Предметом дослідження є взаємоперетворення енергетичних параметрів: теплоти, роботи, внутрішньої енергії. Спостерігаючи за цими перетвореннями в різних системах, дослідники виявили прості закономірності, або «закони», властиві всім системам. Перш за все, це закон збереження енергії і речовини для термодинамічних систем. Другий постулат визначає напрямок самочинних процесів, а третій - властивості тіл при низьких температурах, близьких до абсолютного нуля. Дивно, але ці прості постулати завжди вірні в будь-якому хімічному або фізико-хімічному процесі за участю досить великої кількості частинок або при досить тривалому спостереженні за системою. Якщо при аналізі будь-якого явища вам здається, що закони термодинаміки не виконуються, то ваш аналіз невірний. Оскільки математичний апарат, що описує основні закони термодинаміки, простий і доступний кожному студенту вищого навчального закладу, ви з легкістю знайдете помилку в розрахунках. Знання законів хімічної термодинаміки дозволить розраховувати теплові ефекти хімічних процесів, фазові і хімічні рівноваги, визначати умови, при яких процес стає можливим, і встановлювати стійкість речовин в тих чи інших умовах. За допомогою статистичної термодинаміки можна з'ясувати фізичний смисл величин, що входять в термодинамічні рівняння, і знайти абсолютні значення цих величин. За допомогою розрахунків можна визначити принципову можливість протікання процесу, проте не можна обчислити швидкість процесу, тобто, час його здійснення. Наприклад, згідно із законами термодинаміки всі вуглеводні при кімнатній температурі взаємодіють з киснем повітря з утворенням вуглекислого газу і води. Хоча відомо, що нафта, розливаючись на повітрі, не займається, але варто лише піднести сірник - і реакція піде самочинно з величезним виділенням тепла, згідно законів термодинаміки. З іншого боку, термодинамічні розрахунки показали, що невдачі синтезу штучних алмазів з графіту в XIX столітті були пов'язані з вибором умов реакції, в яких був більш стійким графіт.

Предметом вивчення навчальної дисципліни «Хімічна термодинаміка» є вивчення перетворень одних видів енергії в інші, енергетичні ефекти, що супроводжують різні фізико-хімічні процеси, а

також умови самочинного протікання процесів і їх рівноваги, пояснення на основі положень і дослідів фізичних, причин того, що відбувається через хімічні перетворення в складних тілах. Хімічні процеси вивчають фізичними методами, встановлюючи загальні закономірності, зв'язки фізичних і хімічних законів протікання хімічних реакцій.

Хімічна термодинаміка застосовує положення і закони загальної термодинаміки до вивчення хімічних явищ. Хімічна термодинаміка вивчає теплові ефекти хімічних реакцій, стан хімічної рівноваги, поведінку речовин в розчинах, фазові перетворення і процеси на межі розділу фаз. Термодинамічні дані і співвідношення широко застосовують для вибору режимів технологічних процесів у хімічній, металургійній та інших галузях промисловості.

Для виведення закономірностей треба знати початковий і кінцевий стани системи, а також зовнішні умови, за яких відбувається процес. Хімічна термодинаміка не дозволяє робити будь-які висновки про внутрішню будову речовини і механізм перебігу процесів.

1.1. Ідеальний газ і його суміші

В основі вчення про ідеальний газ лежать уявлення про відсутність сил притягання між молекулами і про незалежність властивостей газу від типу його молекул. На основі експериментальних спостережень за досить розрідженими газами були сформульовані закони Бойля – Маріотта: $(pv)_T = const$ і Гей-Люссака: $(v/T)_p = const$. Їх можна об'єднати в одне рівняння (рівняння Клапейрона для n молів ідеального газу)

$$pv = nRT, \quad (1.1)$$

де R – універсальна газова стала; n – число молів речовини.

Універсальна газова стала виражає роботу розширення одного моля газу при оборотному ізобарному нагріванні на один градус. У СІ універсальна газова стала дорівнює $8,31441 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$. Суміш, що складається з компонентів, для яких виконуються закони ідеального газу, є системою невзаємодіючих матеріальних точок. Для суміші рівняння стану запишеться у вигляді

$$pv = \sum_{i=1}^N n_i RT, \quad (1.2)$$

де n_i – число молів i -го компонента.

Суміші ідеальних газів характеризуються адитивністю парціальних тисків і об'ємів. Парціальний тиск i -го компонента газової суміші P_i являє собою тиск, який давав би цей компонент суміші, якби з неї були видалені

інші компоненти за умови збереження первинного об'єму і первинної температури. Урахувавши формулу (1.1) і підставивши значення v у вираз для загального тиску (1.2), одержимо значення парціального тиску

$$p_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i} p = x_i p, \quad (1.3)$$

де x_i є молярною часткою i -го компонента в суміші газів. Нагадаємо, що молярною концентрацією (молярною часткою) i -го компонента називається відношення числа молів цього компонента до загального числа молів багатокомпонентної термодинамічної системи

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^N n_j}. \quad (1.4)$$

З визначення молярної концентрації (частки) випливає, що сума молярних часток усіх компонентів багатокомпонентної системи дорівнює 1. Отже,

$$p = \sum_{i=1}^N p_i. \quad (1.5)$$

Ця рівність виражає закон Дальтона: *тиск газової суміші дорівнює сумі парціальних тисків.*

Парціальним об'ємом називають той об'єм, який займав би цей компонент газової суміші, якби з неї були видалені інші компоненти за умови збереження первинного тиску і первинної температури. З рівняння (1.2), записаного для об'єму i -го компонента при тиску p , та рівняння (1.2), що виражає загальний тиск p суміші газів через загальну кількість молів всіх газів,

$$v_i = n_i \frac{RT}{p} \quad \text{та} \quad p = \frac{RT}{v} \sum_{i=1}^N n_i$$

знаходимо, що

$$v_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i} v = x_i v. \quad (1.6)$$

Отже, парціальний об'єм дорівнює добутку молярної частки компонента на загальний об'єм системи. Звідси випливає закон Амага: *об'єм суміші газів дорівнює сумі парціальних об'ємів газів, узятих при однакових тисках і температурі,*

$$v = \sum_{i=1}^N v_i . \quad (1.7)$$

1.2. Реальні системи. Рідини

Рідини – це агрегатний стан речовин, між частинками яких існує ближній порядок, а дальній (як у кристалах) – відсутній. Ближній порядок устанавлюється завдяки взаємному притягання між молекулами. Процес фазового переходу «рідина – газ» описується рівняннями стану. Одним з найпростіших є рівняння Ван-дер-Ваальса. Для одного моля реального газу воно записується так:

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

де a і b є постійними коефіцієнтами. Коефіцієнт a враховує взаємне притягання молекул, яке створює додатковий тиск $\frac{a}{V^2}$. Його називають внутрішнім тиском. Він ніби «допомагає» зовнішньому тиску p утримувати речовину в об'ємі V . Коефіцієнт b враховує власний об'єм молекул газу. Коефіцієнти a і b залежать від критичної температури T_K та критичного тиску p_K .

1.3. Основи хімічної термодинаміки. Поняття та визначення

Завданням термодинаміки багатоконпонентних систем є застосування законів загальної термодинаміки до таких фізичних і фізико-хімічних явищ, як фазові перетворення. Це розрахунок теплових ефектів у термодинамічних системах за різних умов, визначення температур чи теплот фазових переходів, вибір оптимальних технологічних режимів, визначення умов пригнічення побічних реакцій та процесів, устанавлення областей стійкості речовин. Ці проблеми термодинаміка розв'язує, не цікавлячись внутрішньою будовою речовини. Використовуються лише такі параметри, як тиск, температура, об'єм, концентрація й ін.

Термодинаміка вивчає переходи енергії з однієї форми до іншої та енергетичні ефекти, що супроводжують різні фізичні чи хімічні процеси,

пов'язані з переходами енергії між тілами у формі теплоти й виконаної роботи.

Сукупність усіх видів енергії розглядається як єдина внутрішня енергія системи U за винятком її кінетичної енергії як цілого і потенціальної енергії тіла в полі зовнішніх сил. Внутрішня енергія є однозначною функцією рівноважного стану системи. Це означає, що кожний раз, коли система опиняється в заданому рівноважному стані, її внутрішня енергія приймає властиве цьому стану значення, незалежно від попередньої історії системи. Отже, зміна внутрішньої енергії при переході з одного стану в інший буде завжди дорівнювати різниці значень її в цих станах, незалежно від шляху, по якому здійснювався перехід.

Термодинамічними параметрами є температура, тиск, маса, густина і хімічний склад фаз, що входять до системи, та деякі інші властивості. Зміна будь-якого термодинамічного параметра викликає зміну термодинамічного стану системи.

Циклічними процесами, або циклами, називають такі, під час яких система змінювала свої властивості, але знову повернулася до свого початкового стану. У результаті термодинамічних процесів здійснюється передача (перерозподіл) теплоти і виконується робота.

Термодинамічна система – це сукупність макроскопічних матеріальних тіл і полів, здатних взаємодіяти (обмінюватися масою та енергією у формі роботи й у формі тепла) між собою та з навколишнім (зовнішнім) середовищем. Зовнішнім (навколишнім) середовищем є все, що знаходиться поза системою. Стан термодинамічної системи визначається сукупністю значень її термодинамічних параметрів – усіх фізичних величин, які характеризують макроскопічні властивості системи і які можна кількісно встановити експериментально або обчислити за математичними залежностями від таких фізичних величин, котрі піддаються безпосередньому вимірюванню. Два стани системи вважаються різними, якщо для них чисельні значення хоча б одного термодинамічного параметра стану неоднакові.

Термодинамічні параметри системи є взаємопов'язаними. Параметри, вибрані як визначальні для стану системи, називаються незалежними. Усі інші термодинамічні параметри або властивості системи можна виразити через ці незалежні змінні.

Основними параметрами стану є тиск, температура, компонентний склад системи. Інші параметри (наприклад, молярний об'єм, ентальпія, теплоємності, ентропія та ін.) розглядаються як функції основних параметрів.

Величини, що не залежать від передісторії системи і повністю визначаються її станом у цей момент (тобто сукупністю незалежних параметрів), називаються функціями стану. Характеристичною функцією є така функція стану термодинамічної системи, за допомогою якої та її

похідних можна виразити в явному вигляді всі термодинамічні властивості системи.

Розрізняють зовнішні параметри, пов'язані зі станом навколишнього середовища, і внутрішні параметри, що відповідають стану самої системи. Прикладами зовнішніх параметрів є об'єм, поверхня, лінійні розміри. Внутрішніми параметрами є тиск, густина.

Параметри термодинамічних систем поділяються на екстенсивні та інтенсивні. *Екстенсивний* термодинамічний параметр є пропорційним кількості речовини в системі (наприклад, об'єм, ентропія, ентальпія, енергія Гіббса). *Інтенсивний* – це термодинамічний параметр, що не залежить від кількості речовини в системі (наприклад, тиск, температура, частка компонента, молярні термодинамічні величини).

Екстенсивні параметри (властивості) характеризують розмір системи. Інтенсивні величини є потенційними факторами і формують рушійні сили процесів переносу: різниця тисків – процесу передачі імпульсу кількості руху, різниця температур – процесу теплопередачі й т.д. Важливо відзначити, що екстенсивні величини адитивні, а інтенсивні – неадитивні. *Адитивними* називають такі величини, значення яких для всієї системи дорівнює сумі значень цих величин для кожної із частин системи. Якщо позначити Z деяку термодинамічну величину, то в разі її адитивності

$$Z = \sum_{i=1}^n Z_i, \text{ де індекс } i \text{ відноситься до частини системи (число частин}$$

системи n). Інтенсивні властивості не пов'язані з масою речовини, а екстенсивні залежать від маси і в однорідній системі є пропорційними їй.

Екстенсивні властивості залежно від того, віднесені до загальної кількості речовини в системі чи до одиниці кількості речовини, поділяють на загальні, питомі й молярні. Властивість, яка стосується всієї маси речовини, називається *загальною*. Якщо властивість віднесена до одного кілограму речовини, її називають *питомою*. Властивість, що відповідає одному молю речовини, називають *мольною*.

У термодинаміці розглядаються два типи зовнішніх впливів: впливи, пов'язані зі зміною зовнішніх параметрів системи, та впливи, не пов'язані зі зміною зовнішніх параметрів і обумовлені зміною внутрішніх параметрів або температури.

Досліджуються три типи взаємодії: механічна, теплова та масообмін. Механічна взаємодія між тілами здійснюється за допомогою сил (наприклад, сил тиску); теплова взаємодія – шляхом передачі тепла через теплопровідність або випромінювання тепла. Масообмін полягає в перенесенні речовини через границі системи.

Можливості взаємодії системи з навколишнім середовищем характеризуються умовами взаємодії. Для забезпечення сталості температури використовують термостат, сталість тиску може бути забезпечена циліндром з поршнем і т.п.

Відкритою називають систему, яка може обмінюватися енергією і речовиною з іншими системами. *Закритою* називають систему, що не обмінюється речовиною з іншими системами (маса є постійною). *Ізольована* (замкнута) система не може обмінюватися з навколишнім середовищем ні енергією, ні речовиною. *Адіабатною*, або теплоізольованою, називають систему, яка не обмінюється енергією у формі теплоти з навколишнім середовищем.

Термодинамічна система називається *гетерогенною*, якщо вона складається з окремих частин, розмежованих поверхнями поділу, причому при переході через поверхню поділу обов'язково хоча б одна термодинамічна властивість (параметр) речовини змінюється стрибкоподібно.

Термодинамічна система називається *гомогенною*, якщо всередині неї немає поверхонь поділу, що відокремлюють одну від одної макроскопічні частини системи, які розрізняються за своїми властивостями та складом. Для гомогенної системи характерна або сталість властивостей по всьому її об'єму, або їх безперервна зміна. Гомогенними системами можуть бути суміші газів, рідкі та тверді розчини. Гомогенна термодинамічна система, в усіх частинах якої властивості однакові, називається *однорідною*.

Фазою називається гомогенна частина гетерогенної термодинамічної системи, яка обмежена поверхнею поділу. Не можна плутати й ототожнювати агрегатні стани з фазами, у той час як агрегатних станів усього чотири – твердий, рідкий, газоподібний і плазма, а кількість фаз є необмеженою. Класичним прикладом однокомпонентної багатозфазної системи, де у рівновазі перебувають три агрегатних стани, є діаграма води. У льоду зі зростанням тиску з'являється велика кількість різних фаз. Ці фази різняться за своєю кристалічною будовою.

1.4. Термічна рівновага. Нульовий закон термодинаміки

У 1931 р. Р. Фаулер (Ralph Fauler, 1889 – 1944 рр.) дійшов висновку, що для повного термодинамічного опису систем треба ввести ще один принцип, за допомогою якого можна схарактеризувати термічну або теплову рівновагу в системі. Цей принцип, щоб не порушувати нумерації термодинамічних принципів, яка вже склалася до відкриття цього закону, назвали нульовим. Закон термічної рівноваги можна розглядати як конкретний випадок формально логічного закону тотожності трьох різних суджень або висловів A , B і C , тобто, якщо $A = C$ та $B = C$, то $A = B$. Формулювання нульового закону термодинаміки таке: *якщо кожна з двох систем A і B перебуває у стані термічної рівноваги з третьою системою C , то перші перебувають у стані термічної рівноваги між собою.*

Системи, що перебувають у стані термічної рівноваги, характеризуються однаковими значеннями температури. Ця властивість описує термодинамічну систему в сенсі «холодна – тепла», і її можна ідентифікувати за допомогою деякої температурної шкали. Температура є однією з найважливіших термодинамічних характеристик. Термічна рівновага має ту особливість, що вона характеризується рівністю температури систем, які перебувають у стані теплової рівноваги. Об'єм, тиск, склад і маса частин систем можуть змінюватись. У стані істинної термодинамічної рівноваги всі властивості системи не змінюються. Тому теплова, хімічна, коли незмінними є склад і маса, механічна, в якій можуть змінюватися маса та склад, є частинними випадками термодинамічної рівноваги. Термодинамічна рівновага охоплює всі частинні випадки рівноваги, кожна з яких є необхідною, але недостатньою умовою термодинамічної рівноваги.

Запитання для самоконтролю.

1. Чим відрізняються реальні гази від ідеальних? Чому ідеальні гази не можуть утворювати конденсовані фази?
2. Які ви знаєте закони, що описують стан ідеального газу?
3. Які ви знаєте парціальні характеристики сумішей ідеальних газів?
4. Чим відрізняються реальні гази від ідеальних?
5. У яких випадках реальний газ можна вважати ідеальним?
6. Що дає нульовий закон термодинаміки?
7. Що означає термічна рівновага? За яких умов вона може встановлюватися?
8. Що означають інтенсивні та екстенсивні термодинамічні параметри?
9. Які системи вважають відкритими, закритими та адіабатними?
10. Які системи є гомогенними? Дайте характеристику і назвіть приклади гетерогенних систем.

Лекція 2. Перший закон термодинаміки. Застосування першого закону термодинаміки для розрахунку параметрів ідеального газу. Ентальпія. Закон Гесса та його наслідки. Теплоємність. Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури. Рівняння Кірхгофа. Залежність теплоємності від температури та розрахунок теплових ефектів реакцій. Цикл Борна-Габера.

2.1. Внутрішня енергія і перший закон термодинаміки. Робота сил тиску

Розглянемо термодинамічну систему, в якій передана системі теплота Q витрачається на зміну внутрішньої енергії системи та здійснення системою роботи A проти зовнішніх сил,

$$\Delta U = Q - A. \quad (2.1)$$

Рівність (2.1) є математичним виразом закону збереження і перетворення енергії в застосуванні до термодинамічних систем. Це ж співвідношення, записане в диференціальній формі, має вигляд

$$dU = \delta Q - \delta A,$$

де δQ – елементарна кількість тепла;

δA – виконана елементарна робота з подолання дії сил, що перешкоджають зміні стану системи;

dU є повним диференціалом від внутрішньої енергії системи.

Це і є перший закон термодинаміки, записаний у диференціальній формі. Зауважимо, що, на відміну від внутрішньої енергії, Q і A не є функціями стану, а їх прирости δQ та δA не є повними диференціалами, оскільки залежать від шляху переходу системи від одного стану до іншого. Із цієї причини елементарну роботу і теплоту позначають відповідно через δA , δQ , а не dA , dQ .

Якщо термодинамічна система здійснює перехід зі стану 1 до стану 2, то для обчислення зміни внутрішньої енергії можна записати інтеграл

$$\int_{u_1}^{u_2} dU = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta A.$$

Уведемо позначення

$$U_2 - U_1 = \Delta U, \quad Q_{1,2} = \int_1^2 \delta Q, \quad A_{1,2} = \int_1^2 \delta A.$$

Отже,

$$\Delta U = Q_{1,2} - A_{1,2}. \quad (2.2).$$

Шляхів переходу системи зі стану 1 до стану 2 існує безліч. На рис. (2.1) показано два: $1abc2$ і $1def2$. Але зміна внутрішньої енергії не залежить від способу переходу і повністю визначається значеннями термодинамічних параметрів у початковому стані 1 і кінцевому – 2.

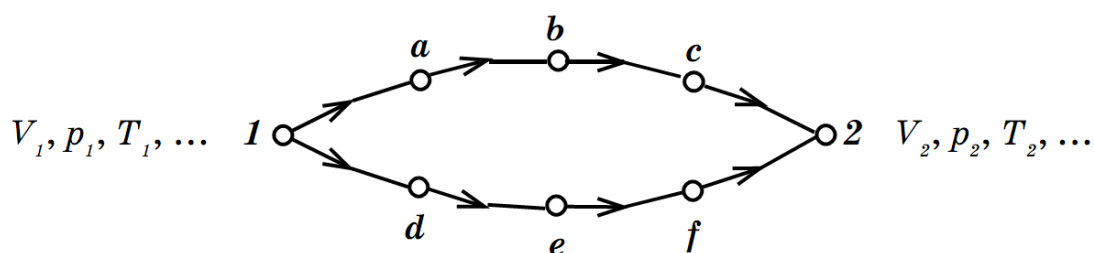


Рис. 2.1. Зміна внутрішньої енергії при переході системи від одного стану до іншого

Зміна внутрішньої енергії термодинамічної системи ΔU при її переході від одного стану до іншого дорівнює різниці переданої теплоти і виконаної роботи $Q_{1,2} - A_{1,2}$. Це інтегральна форма запису першого закону термодинаміки.

Якщо процес повторюється з поверненням системи до початкового стану, тобто є циклічним, то $U_2 = U_1$, а $\Delta U = 0$. Отже, внутрішня енергія системи не зміниться при завершенні циклу. Можна так сформулювати перший закон термодинаміки: *неможливо шляхом повторення циклічних процесів накопичувати енергію в системі. У таких процесах $Q = A = const$, тобто не можна побудувати вічний двигун 1-го роду, який виконував би роботу без затрати еквівалентної кількості якогось виду енергії.*

Запишемо ще одне формулювання першого закону термодинаміки: *енергія не створюється і не зникає, лише перетворюється з одного виду в інший і переходить від одного тіла до іншого в еквівалентних кількостях.*

Перший закон (перше начало) термодинаміки встановлює існування у всякої системи однозначної функції стану – внутрішньої енергії U , яка не змінюється за відсутності зовнішніх впливів при будь-яких процесах усередині системи.

Подібно до інших екстенсивних термодинамічних величин, внутрішня енергія є адитивною величиною. Інтенсивні величини (такі як тиск, температура) не мають властивостей адитивності. Для переважної більшості технічних задач термодинаміки важливе не абсолютне значення U , а зміна ΔU цієї величини в різних термодинамічних процесах. Звідси випливає, що початок відліку внутрішньої енергії може бути вибрано довільно. Це твердження справедливе для чистих речовин і для сумішей речовин, які не вступають між собою в хімічну реакцію.

Для чистої речовини будь-яка величина, що є функцією стану, однозначно встановлюється, якщо задані будь-які два інших параметри речовини в цьому стані. Наприклад, питомий об'єм речовини є однозначно встановленим, якщо задано тиск p і температуру T . Аналогічно внутрішня енергія є функцією будь-яких двох параметрів стану. Можна записати, що $U = f(v, T)$ або $U = \varphi(p, T)$, або $U = \Psi(p, v)$.

Робота виконується лише тоді, коли під дією сили здійснюється переміщення. Елементарна робота δA дорівнює добутку модуля вектора сили \vec{F} на модуль елементарного переміщення $\delta \vec{r}$ і на косинус кута між ними, тобто скалярному добутку цих векторів:

$$\delta A = \vec{F} \cdot \delta \vec{r} = |\vec{F}| \cdot |\delta \vec{r}| \cdot \cos \alpha.$$

Робота вимірюється у джоулях, ергах, електрон-вольтах:

$$1 \text{ Нм} = 1 \frac{\text{кг м}^2}{\text{с}^2} = 1 \text{ Дж}; \quad 1 \text{ ерг} = 1 \text{ дин} \cdot \text{см} = 1 \frac{\text{г} \cdot \text{см}^2}{\text{с}^2};$$

$$1 \text{ Дж} = 10^7 \text{ ерг}; \quad 1 \text{ еВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

У загальному випадку система може виконувати різні види роботи: роботу розширення, роботу переміщення в гравітаційному полі (або в іншому полі потенційних сил), роботу збільшення поверхні тіла проти сил поверхневого натягу і т.д. Співвідношення для підрахунку роботи в усіх цих випадках структурно однакові. Для елементарної роботи можна записати

$$\delta A = F_{\tau} ds,$$

де F_{τ} – проекція сили на вектор переміщення τ ;

ds – диференціал переміщення.

Нехай, розширюючись у циліндрі, газ переміщує поршень на віддаль s , а на цей поршень діє тиск p (рис. 2.2).

Сила тиску газу P залежить від площі поверхні поршня a : $P = pa$. Робота сили P при переміщенні поршня зі стану 1 до стану 2 буде

$$A = Ps \cos 180^{\circ} = -Pas = -p\Delta v,$$

де $\Delta v = as = v_2 - v_1$ – зміна об'єму газу під поршнем.

Робота розширення газу в циліндрі матиме знак «-», адже в цьому випадку напрям діючої сили співпадає з напрямом руху поршня.

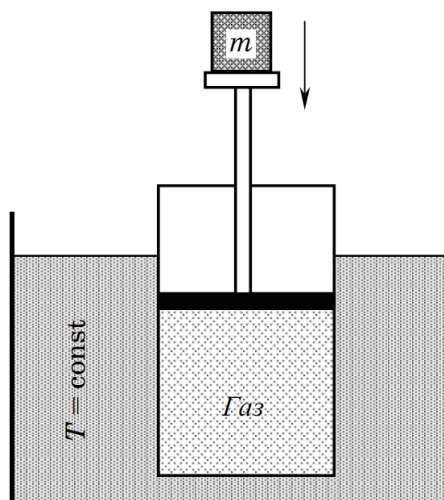


Рис. 2.2. Термостат із циліндром і поршнем. Циліндр заповнено газом.
Тиск газу зрівноважено силою ваги тягарця $G=mg$

Елементарну роботу розширення газу можна виразити через нескінченно малу зміну об'єму. Якщо $\Delta v \rightarrow 0$, то $\Delta v = dv$ й елементарна робота розширення запишеться так:

$$\delta A = p \cdot dv . \quad (2.3)$$

Якщо в процесі виконання роботи початковий об'єм був v_1 , а кінцевий v_2 , то виконана робота визначиться шляхом інтегрування

$$A_{(1,2)} = \int_{(1,2)} \delta A = \int_{v_1}^{v_2} p dv . \quad (2.4)$$

Коли процес протікає при незмінному об'ємі (ізохорний процес, $v = const$, $dv = 0$), то робота не виконується:

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv = 0 .$$

Якщо процес здійснюється при постійному тиску (ізобарний процес, $p = const$),

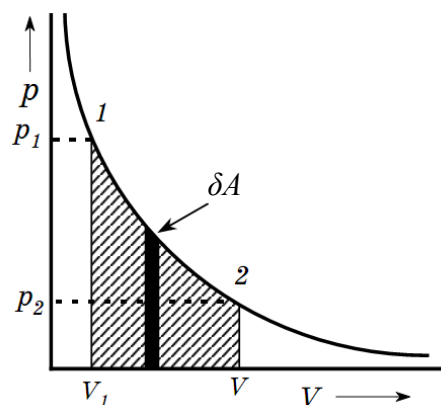
$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv = p \int_{v_1}^{v_2} dv = p(v_2 - v_1) = p\Delta v. \quad (2.5)$$

В ізотермічному процесі тиск є функцією об'єму $p = p(v)$. Для одного моля ідеального газу можна записати $p = RT/V$. Далі легко обчислюється робота ізотермічного процесу

$$A_{(1,2)} = \int_{(1,2)} \delta A = \int_{v_1}^{v_2} p(v) dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{nRT}{v} dv = nRT \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad (2.6)$$

Як показано на рис.2.3, графічно робота ізотермічного процесу визначається площею фігури, обмеженою ізотермою та віссю абсцис при переході системи від стану 1 до стану 2.

Рис. 2.3. Графічне зображення роботи ізотермічного розширення ідеального газу



Зауваження. Домовимося позначати об'єм одного моля газу за заданих умов (p, T) буквою V , а об'єм n молів газу – буквою v . Отже, за однакових умов $v = nV$.

Якщо на систему одночасно діє кілька різних сил, то робота системи дорівнює алгебраїчній сумі робіт, виконаних системою під дією кожної із сил,

$$\delta A = \sum_{i=1}^n F_i ds_i.$$

В інтегральній формі це запишеться так:

$$A_{(1,2)} = \sum_{i=1}^n \int_1^2 F_i ds_i.$$

Відзначимо, що при аналізі термодинамічних процесів велике значення мають умови взаємодії системи з навколишнім середовищем. Розглянемо кілька випадків для закритої системи. Будемо вважати, що виконана системою робота обмежується зміною її об'єму. Для системи, яка вміщена в жорстку оболонку, за відсутності переміщення робота не виконується. Отже,

$$\Delta U = Q,$$

де Q – теплота, передана системі при постійному об'ємі; ΔU – зміна внутрішньої енергії в результаті того, що система отримала теплоту ззовні. Природно, що, коли теплота відбирається, то і внутрішня енергія системи зменшується (наприклад, при охолодженні). Якщо система адіабатна, то $Q = 0$.

Важливою особливістю ідеального газу є незалежність внутрішньої енергії від тиску та об'єму:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0. \quad (2.7)$$

Тому в процесі ізотермічного розширення ідеального газу внутрішня енергія не змінюється. Відповідно до першого закону термодинаміки $Q_T = A_T$. А для виконання роботи при постійній температурі газ повинен поглинути з термостата еквівалентну кількість теплоти.

Отже, перший закон термодинаміки встановлює існування у всякої системи однозначної функції стану – внутрішньої енергії U , яка не змінюється за відсутності зовнішніх впливів при будь-яких процесах усередині системи.

2.2. Теплові ефекти хімічних реакцій. Ентальпія

Запишемо перший закон термодинаміки для процесу, в якому виконується лише ізобарна робота розширення $\delta A = p dv$ ($p = const$):

$$dU = \delta Q - p dv,$$

Звідки

$$\delta Q = dU + p dv.$$

Якщо $p = const$, то можна записати, що $\delta Q = d(U + pv)$, де p і v є термодинамічними параметрами стану, а U – функція стану

термодинамічної системи. Отже, сума $U + pv$ теж є функцією стану та її зміна не залежить від шляху перебігу процесу, а залежить лише від початкового та кінцевого станів термодинамічної системи. Цю функцію називають *ентальпією* і позначають буквою H :

$$H = U + pv,$$

$$\delta Q = dH. \quad (2.8)$$

Якщо система переходить від стану 1 до стану 2, то після інтегрування (2.8) знайдемо

$$\int_{(1,2)} \delta Q = \int_{H_1}^{H_2} dH = H_2 - H_1 = \Delta H, \text{ або}$$

$$Q_p = \Delta H. \quad (2.9)$$

Тепер зробимо висновки: елементарна теплота, що передається в ізобарному процесі, дорівнює повному диференціалу від ентальпії (2.8). В інтегральному вигляді це означає, що тепловий ефект при постійному тиску дорівнює зміні ентальпії при переході системи від одного стану до іншого (2.9).

Абсолютне значення ентальпії H не можна обчислити за допомогою рівнянь термодинаміки тому, що до нього входить абсолютна величина внутрішньої енергії U .

Якщо реакції протікають без участі газової фази, то для рідин та твердих тіл зміна об'єму з температурою є незначною ($\Delta v \rightarrow 0$) і величиною dv можна знехтувати. Тоді $Q_p = Q_V = \Delta U$.

Розглянемо термохімічний процес з участю газової фази при $p = \text{const}$, $T = \text{const}$ для ідеального газу, що переходить із початкового стану 1 до кінцевого 2,

$$\left. \begin{array}{l} \text{стан 1 } pv_1 = n_1 RT \\ \text{стан 2 } pv_2 = n_2 RT \end{array} \right\| \Rightarrow p(v_2 - v_1) = (n_2 - n_1)RT,$$

або

$$p\Delta v = \Delta n RT, \quad (2.10)$$

де Δn – зміна числа молів газоподібних речовин у процесі реакції. Ураховуючи, що $\Delta U = Q - A$, де $A = p\Delta v$, знайдемо передану теплоту при сталому тиску

$$Q_p = \Delta U_p + \Delta n RT = \Delta H.$$

Для ідеального газу $\Delta U_p = \Delta U_V$. Виходячи із цього, одержимо формулу для обчислення зміни ентальпії ідеального газу в ізобаричному та ізотермічному процесах

$$\Delta H = Q_p = Q_V + \Delta nRT. \quad (2.11)$$

Тепловий ефект хімічної реакції при постійному тиску є властивістю системи і не залежить від шляху процесу. Закон Гесса (German Henri Hess, 1802 – 1850): *тепловий ефект хімічної реакції при постійному тиску й постійному об'ємі не залежить від шляху перетворення (проміжних стадій), а визначається лише природою вихідних речовин і продуктів реакції, а також їхнім станом.* Користуючись законом Гесса, можна визначити теплові ефекти хімічної реакції, які не піддаються прямому експериментальному визначенню.

Фізичні і хімічні процеси, які супроводжуються виділенням тепла в навколишнє середовище, називають *екзотермічними*. Процеси, які йдуть з поглинанням тепла, є *ендотермічними*.

Щоб обчислити кількість теплоти, яка виділяється або поглинається в хімічній реакції, потрібно знати теплоти утворення кожної сполуки. *Теплотою утворення* (ентальпією утворення) називають тепловий ефект реакції утворення 1 моль сполуки із простих речовин, взятих у їх стійкому стані при тиску 1 атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па) і температурі 25 °С (298 К) (стандартні умови). *Стандартну* ентальпію утворення речовини А позначають як ΔH^0_A . Якщо речовина перебуває в елементному стані, то ентальпія її утворення дорівнює нулю. Дані про ентальпії утворення беруть із спеціальних довідкових таблиць.

2.3. Теплоємність

Середню питому \bar{c} або мольну теплоємність \bar{C} можна визначити експериментально як відношення кількості теплоти Q , що поглинається при нагріванні відповідно 1 кілограму або 1 моля речовини, до $T_2 - T_1 = \Delta T$ градусів при заданих умовах. Розрізняють теплоємності при сталому тиску C_p або сталому об'ємі C_V . Середня теплоємність \bar{C} у температурному інтервалі $\Delta T = T_2 - T_1$ визначається відношенням переданого тепла Q до величини температурного інтервалу ΔT :

$$\bar{C}_p = \frac{Q_p}{T_2 - T_1}; \quad \bar{C}_V = \frac{Q_V}{T_2 - T_1}.$$

Щоб знайти істинні значення теплоємностей, необхідною умовою є $\Delta T = T_2 - T_1 \rightarrow 0$, тобто, $T_2 \rightarrow T_1$:

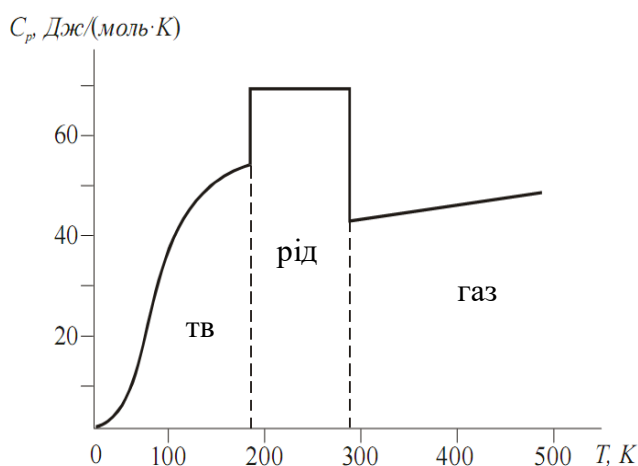
$$C_p = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \frac{Q_p}{T_2 - T_1} = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p, \quad C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v. \quad (2.12)$$

Істинна теплоємність є функцією температури. Аналітично цю залежність подають у вигляді інтерполяційних рівнянь типу

$$a + bT + cT^2 + dT^3, \text{ або } a + bT + c'/T^2, \quad (2.13)$$

де a, b, c, d, c' – емпіричні коефіцієнти, придатні лише для тих інтервалів температур, для яких вони були одержані експериментально.

Рис. 2.4. Залежність теплоємності від температури хлору з урахуванням фазових переходів



Для одного моля ідеального газу при $p = \text{const}$ можна знайти зв'язок між C_p і C_v , урахувавши, що $pdV = RdT$:

$$C_p = \frac{dH}{dT} = \frac{d(U + pV)}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{RdT}{dT} = C_v + R. \quad (2.14)$$

На рис. 2.4 показано реальну залежність теплоємності від температури з тепловими ефектами фазових переходів.

Лекція 3. Другий і третій закони термодинаміки. Основні поняття і формулювання. Ентропія ідеального газу. Зміна ентропії в деяких процесах в ізольованих системах. Об'єднане рівняння першого і другого законів термодинаміки. Термодинамічна ймовірність системи. Статистична інтерпретація ентропії. Постулат Планка. Абсолютне значення ентропії.

3.1. Другий закон термодинаміки. Основні поняття і формулювання

Перший закон термодинаміки стверджує, що при перетворенні однієї форми енергії в іншу повна енергія зберігається, але не вказує ніяких інших обмежень відносно процесів перетворень.

Другий закон термодинаміки дає можливість розрахувати, яка ж частина теплоти може бути перетворена в роботу при циклічному процесі, та вказати, чи є цей процес самочинним.

Самочинними (або позитивними) називають такі процеси, які протікають самі по собі, без зовнішнього впливу в напрямі досягнення термодинамічною системою рівноваги. Наприклад, рідина буде переливатися з одного резервуара в інший доти, доки рівні рідини в цих резервуарах не зрівняються; процес переходу теплоти від більш нагрітого тіла до менш нагрітого буде відбуватися до тих пір, доки температури тіл не зрівняються.

Якщо процеси здійснюються під дією зовнішнього впливу в напрямі віддалення системи від стану рівноваги, то їх називають несамочинними, або негативними.

В ізольованій системі виключаються всілякі зовнішні впливи, тому в ній можуть протікати лише самочинні процеси.

Оборотними називають процеси, в результаті здійснення яких у прямому і зворотному напрямках термодинамічна система повертається в початковий стан. Таким чином, сукупність прямого та зворотного процесів не викликає в навколишньому середовищі ніяких змін. Оборотно процес – це такий процес, котрий можна здійснити у зворотному напрямку, затративши при цьому роботу, вироблену в прямому процесі. Класичний приклад оборотного процесу – рух кульки на ввігнутій поверхні за відсутності тертя об поверхню й опору повітря.

Необоротними називають процеси, при проведенні яких у прямому і зворотному напрямках система не повертається у початковий стан (тобто в ході процесу в системі відбуваються зміни, що відрізняють її стан після проведення зворотного процесу від стану, в якому вона перебувала до проведення прямого процесу). З повсякденної практики відомо, що всі самочинні процеси, котрі відбуваються в природі, є необоротними. Оборотно процесів у природі не існує. Прикладом необоротного процесу

є тертя або процес утворення будь-якої суміші при змішуванні. Робота, витрачена на подолання тертя, необоротно перетворюється на теплоту, що виділяється при терті, а компоненти цієї суміші ніколи не відокремляться один від одного.

Якщо перший закон термодинаміки характеризує процеси перетворення енергії з кількісної сторони, то другий закон термодинаміки характеризує якісну сторону цих процесів.

У найбільш загальному вигляді другий закон термодинаміки формулюється так: *будь-який реальний самочинний процес є незворотним*. Наприклад, незворотними є процеси теплопровідності.

Існує низка еквівалентних формулювань другого закону термодинаміки:

а) *неможливим є такий процес, єдиним результатом якого було б здійснення роботи еквівалентної кількості теплоти, отриманої від нагрівника;*

б) *єдиним результатом будь-якої сукупності процесів не може бути перехід шляхом теплообміну теплоти від менш нагрітого тіла до більш нагрітого* (постулат Клаузіуса);

в) *єдиним результатом будь-якої сукупності процесів не може бути перетворення теплоти в роботу, тобто не можна створити вічний двигун другого роду* (постулат Томсона);

г) *при будь-яких процесах, що відбуваються в ізольованій системі, її ентропія S не може спадати ($dS \geq 0$), де знак рівності стосується оборотних процесів, а знак нерівності – необоротних процесів*.

В останньому формулюванні другого закону термодинаміки застосовано поняття ентропії.

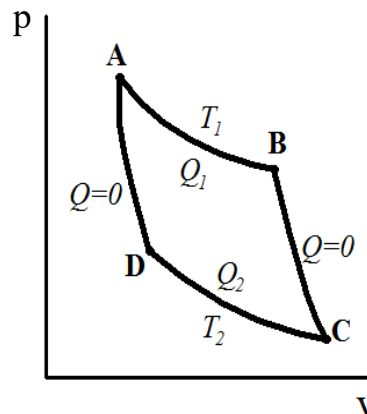
Перший закон термодинаміки заперечує можливість створення машини, яка творила б енергію з нічого.

Другий закон термодинаміки заперечує можливість створення такої машини, котра змогла б перетворювати теплоту навколишнього середовища в роботу лише за рахунок його охолодження.

3.2. Цикл Карно

У теплових машинах деяка кількість речовини, що називається робочим тілом, здійснює циклічну послідовність процесів і перетворює теплоту в роботу, періодично повертаючись до початкового стану. Цикл Карно – оборотний цикл, який складається із чотирьох процесів: двох ізотермічних і двох адіабатних (рис. 1.6). Робочим тілом є ідеальний газ.

Рис. 3.1. Оборотний цикл Карно. Його утворюють дві ізотерми (AB і CD) та дві адіабати (BC і DA)



Цикл Карно складається з ізотерми розширення AB, адіабати розширення BC, ізотерми стиснення CD та адіабати стиснення DA.

На рис. 1.7 показано схему роботи теплової машини: частина теплоти Q_1 від нагрівника через робоче тіло передається холодильнику, який отримує теплоту Q_2 (різниця цих видів теплот дорівнює корисній роботі)

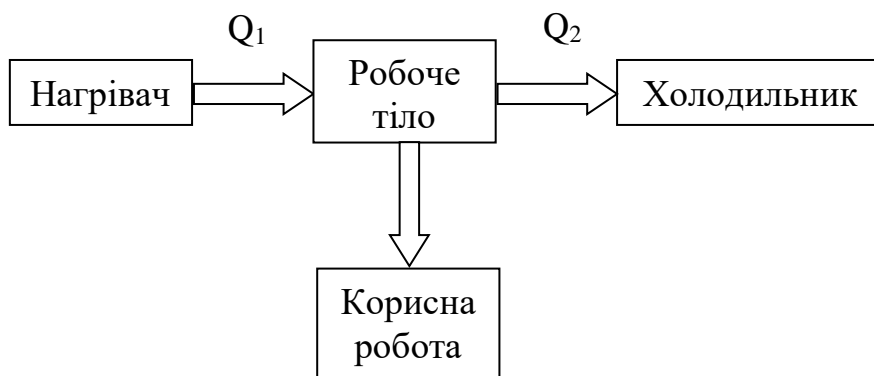


Рис. 3.2. Схема дії теплової машини

Відношення корисної роботи до теплоти, відібраної у нагрівника, дає коефіцієнт корисної дії (ККД) теплової машини η :

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \quad (3.1)$$

чим більша різниця цих теплот, тим вищий ККД.

Можна обчислити коефіцієнт корисної дії теплової машини через температури нагрівника T_1 і холодильника T_2 . Чим більша різниця температур, тим вищий ККД:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (3.2)$$

3.3. Ентропія

Відомо, що коефіцієнт корисної дії теплової машини можна виразити через температури нагрівника T_1 і холодильника T_2 або через відібрану від нагрівника теплоту Q_1 та теплоту, прийняту холодильником Q_2 :

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}; \quad \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Прирівнюємо праві частини цих виразів

$$1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Відношення $\frac{Q}{T}$ називають приведеною теплотою. Різниця приведених теплот нагрівника й холодильника дорівнює нулю. Це справедливо і для нескінченно малого оборотного циклу Карно

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0. \quad (3.3)$$

Відношення $\frac{\delta Q}{T}$ називається елементарною приведеною теплотою для нескінченно малого циклу. Вона дорівнює повному диференціалу від ентропії (від грецького *τροπή* – перетворення)

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.4)$$

Ентропія – функція стану термодинамічної системи. Це обумовлено тим, що її повний диференціал при елементарному оборотному (рівноважному) процесі дорівнює відношенню нескінченно малої кількості теплоти, переданої системі, до термодинамічної температури системи (3.4). Можна показати, що для будь-якого необоротного процесу, який протікає в будь-якій термодинамічній системі,

$$dS > \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.5)$$

Співвідношення (1.4) та (1.5) об'єднаємо у вигляді нерівності

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.6)$$

Це співвідношення справедливе як для оборотних (знак « = »), так і для необоротних (знак « > ») процесів у будь-якій системі. Це аналітичний вираз другого закону термодинаміки.

3.4. Зміна ентропії ідеального газу при зміні температури й об'єму, при змішуванні та фазових переходах

Зміна ентропії ідеального газу при зміні температури, об'єму та при фазових переходах. Розглянемо найпростіший випадок – зміна ентропії ідеального газу. Для обчислення застосуємо перший закон термодинаміки в диференціальній формі $\delta Q = dU + \delta A$, або $\delta Q = dU + pdV$.

$$\text{Уведемо заміни: } dU = C_V dT; \quad p = \frac{RT}{V}; \quad \delta Q = C_V dT + RT \frac{dV}{V}.$$

Розділивши на T , одержимо диференціал ентропії

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{RT}{T} \frac{dV}{V}.$$

Інтегруючи вираз і підставивши межі інтегрування, одержуємо

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.7)$$

Якщо $V = const$, то $\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$. Якщо $T = const$, то $\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$.

Очевидно, що для n молів відповідні зміни ентропії будуть у n разів більшими. Узагальнимо одержані результати:

а) мольна ентропія речовини змінюється за рахунок зміни температури. При збільшенні температури (при нагріванні) ентропія зростає, і навпаки;

б) ентропія зростає при розширенні газу та зменшується при стисненні;

в) збільшення ентропії означає зменшення рівня впорядкованості в термодинамічній системі.

Зі зростанням температури посилюється тепловий рух, який руйнує порядок, а при збільшенні об'єму зменшується ймовірність того, що в заданому елементарному об'ємові Δv вдасться знайти молекулу. Сказане яскраво продемонстровано зміною ентропії при фазових переходах

першого роду (випаровування і плавлення). Ці процеси є ізотермічними ($T = const$). Зміна ентропії ізотермічного процесу буде

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q_{ф.н.}}{T}, \quad (3.8)$$

де $Q_{ф.н.} = \Delta H_{ф.н.}$ – це мольна теплота (ентальпія) фазового переходу першого роду (прихована теплота плавлення або випаровування). Якщо система приймає тепло, то ентропія зростає. Отже, при плавленні збільшується безлад у системі. Зникає далекий порядок, залишається лише ближній, у рідині утворюються мікропустоти (до 3% від її об'єму). Зростає тепловий рух. Те ж саме відбувається і при випаровуванні. Порядок зменшується. Зникає ближній порядок, атоми й молекули переходять у газову фазу, де ймовірність їх знайти в заданому елементарному об'ємі зменшується при збільшенні об'єму. Отже, ентропія – це міра безладу в системі.

Ентропія суміші газів. Якщо сполучити два резервуари з різними газами, то останні почнуть дифундувати з одного об'єму до іншого навіть тоді, коли тиск і температура в обох резервуарах будуть однаковими. Якщо гази ідеальні, то компоненти системи (гази) вестимуть себе незалежно один від одного. При ізотермічно-ізобарному процесі зміна ентропії дорівнює сумі таких змін для кожного газу при розширенні до об'єму $v = v_1 + v_2$. Нагадаємо, що ентропія є величиною екстенсивною:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{v}{v_1} + n_2 R \ln \frac{v}{v_2},$$

де n_1 і n_2 – кількості молів кожного газу при температурі $T = const$ і спільному тиску p . Кожний газ змінює свій об'єм від початкових об'ємів v_1 і v_2 до об'єму суміші $v = v_1 + v_2$. Це можна записати так:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{v_2 + v_1}{v_1} + n_2 R \ln \frac{v_2 + v_1}{v_2}. \quad (3.9)$$

З одержаного рівняння видно, що зміна ентропії при змішуванні завжди позитивна.

3.5. Зміна ентропії в процесах, що протікають в ізольованих системах

Реальні ізольовані макроскопічні системи намагаються самочинно перейти з менш імовірного до більш імовірного стану, від більш упорядкованого до менш упорядкованого стану. Це і є причиною зростання ентропії внаслідок протікання самочинних процесів в ізольованих системах

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq 0.$$

У реальному світі рідко зустрічаються ізольовані системи. Якщо в неізольованій системі відбувається якийсь термодинамічний процес, то він може супроводжуватися як збільшенням, так і зменшенням ентропії певної системи ΔS_c . Але при цьому обов'язково буде змінюватися й ентропія навколишнього середовища $\Delta S_{н.с.}$. Процес завжди відбуватиметься так, що сумарна ентропія системи і навколишнього середовища зростатиме:

$$\Delta S = \Delta S_c + \Delta S_{н.с.} > 0. \quad (3.11)$$

Будь-яка діяльність, котра підвищує ступінь упорядкованості системи, завжди буде здійснюватися лише за рахунок затрати енергії та зростання ентропії зовнішніх систем.

3.6. Статистична інтерпретація ентропії

Відомо, що самочинні процеси супроводжуються ростом ентропії. Больцман висловив гіпотезу, відповідно до якої кінцевий стан самочинного процесу є більш ймовірним, ніж початковий. Розіб'ємо деяку термодинамічну систему на дві підсистеми. Ентропія є властивість екстенсивна, тобто, ентропія системи дорівнює сумі ентропій її частин

$$S = S_1 + S_2.$$

Імовірність існування даного стану є пропорційною його статистичній вазі Ω , тобто числу мікроскопічних способів, якими можна реалізувати вибраний макростан. Якщо число рівноймовірних станів для однієї частини системи Ω_1 , а для другої Ω_2 , то число рівно ймовірних станів для всієї системи буде визначатися добутком:

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2.$$

Величини, обернені до числа рівно ймовірних станів називають ймовірністю існування цих станів:

$$W = \frac{1}{\Omega_1 \cdot \Omega_2}; \quad W_1 = \frac{1}{\Omega_1}; \quad W_2 = \frac{1}{\Omega_2}.$$

Больцман припустив, що ентропія є функцією числа рівноймовірних станів $f(\Omega)$

$$S = f(\Omega); \quad S_1 = f(\Omega_1); \quad S_2 = f(\Omega_2);$$

Прологарифмувавши вираз $\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$, одержимо

$$\ln \Omega = \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2.$$

Вираз $S = S_1 + S_2$ можна записати через число рівноймовірних станів:

$$f(\Omega_1 \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2).$$

Порівнявши з попереднім виразом, робимо висновок, що невідома функція $S = f(\Omega)$ є логарифмом. Отже, можна записати, що

$$S = k \ln \Omega, \text{ або } S = -k \ln W, \quad (3.12)$$

де коефіцієнт пропорційності k називають сталою Больцмана. Вона дорівнює $k = \frac{R}{N} = 1,38054 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$.

Оскільки рівноважним станом є стан з найбільшою статистичною вагою (і найбільшою ентропією), то можна зробити висновок, що при протіканні необоротних процесів ентропія ізольованої системи зростає. При протіканні оборотних процесів ентропія ізольованої системи залишається постійною. Ентропія рівноважної системи не залишається строго постійною, вона зазнає флуктуацій. Другий закон термодинаміки, іноді званий законом зростання ентропії, стверджує, що ентропія ізольованої системи може тільки зростати або залишатися незмінною.

3.7. Об'єднане рівняння першого і другого законів термодинаміки

Перепишемо формулу (3.4) у вигляді

$$\delta Q = T dS$$

і підставимо цей вираз у диференціальну форму запису першого закону термодинаміки

$$dU = TdS - \delta A. \quad (3.13)$$

Якщо робота полягає тільки в зміні об'єму закритої системи, що знаходиться під тиском p , то об'єднане рівняння матиме такий вигляд:

$$dU = TdS - pdV. \quad (3.14)$$

3.8. Третій закон термодинаміки

Численні дослідження структури різних речовин прямими дифракційними методами та за допомогою фізико-хімічного аналізу показали, що зі зниженням температури термодинамічні системи переходять у більш впорядкований стан. Можна припустити, що впорядкований стан відповідає меншій енергії частинок, що утворюють тіло, але впорядкуванню при високих температурах заважає тепловий рух частинок.

Розупорядкування системи супроводжується збільшенням ентропії системи, яка є мірою хаосу у системі, отже, природно припустити, що із зменшенням температури до абсолютного нуля і збільшенням впорядкованості системи ентропія буде зменшуватись.

У зв'язку із цим виникають такі питання:

- Яким буде найменше значення ентропії ?
- Як буде вести себе тіло при абсолютному нулі, якщо б над ним виконувалась робота (наприклад, змінили тиск) ?
- Чи може змінюватись ентропія тіла, що знаходиться при абсолютному нулі температури ?

Третій закон термодинаміки пов'язують з ім'ям німецького фізика і хіміка Вальтера Нернста. Аналізуючи поведінку тіл при низьких температурах поблизу абсолютного нуля, Нернст сформулював теорему, яка дістала назву теплового закону Нернста і стала основою третього закону термодинаміки :

При прямуванні температури до абсолютного нуля зміна ентропії прямує до деякої кінцевої межі, яка не залежить від значень параметрів, що визначають рівноважний стан системи. Тобто межа, до якої прямує

$$\lim_{T \rightarrow 0} \int_{T_1}^T \frac{\delta Q}{T}$$

не залежить від кінцевого стану системи. Нернст стверджував, що всі переходи від стану 1 до інших станів поблизу абсолютного нуля є абсолютно рівноцінними.

З такого формулювання випливає, що при $T \rightarrow 0$ процеси, що переводять систему із одного рівноважного стану у інший, протікають без зміни ентропії. Це твердження можна записати у вигляді рівняння Нернста

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow 0} (S_2 - S_1) = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0}. \quad (3.18)$$

Макс Планк постулював, що ентропія усіх тіл незалежно від їх фізико-хімічної природи та індивідуальних властивостей при абсолютному нулі температури набуває однакового значення, рівного нулю. Рівняння

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow 0} S = 0}$$

називається рівнянням Планка. Воно загальніше, ніж рівняння Нернста, оскільки рівняння Нернста випливає з нього.

З урахуванням рівняння Планка, теорему Нернста можна сформулювати так: «При наближенні до абсолютного нуля температури, ентропія усіх тіл прямує до нуля».

Теорема Нернста доводиться у один рядок. Згадаймо знамениту формулу Больцмана

$$S = k \ln \Omega.$$

Кількість рівноімовірних мікростанів системи, через які може бути реалізований даний макростан позначимо Ω . Це статистична вага стану. Різні мікростани виникають внаслідок теплового руху молекул. При $T \rightarrow 0$ виморожуються всі ступені вільності: поступальні, обертальні, коливальні (залишаються лише так звані нульові коливання з енергією $\frac{\hbar \omega}{2}$, але їх енергія така мала, що ними зазвичай нехтують). Отже при $T = 0$ система знаходиться у одному-єдиному стані, статистична вага якого $\Omega = 1$. Звідси $\ln \Omega = 0$, і $S = 0$.

Розглянемо процес охолодження деякої системи. Будемо вважати, що ентропія є функцією температури і об'єму $S = S(T, V)$. Здійснимо ізохорне охолодження моля ідеального газу від температури T_1 до

температури T_2 , причому обидві температури наближені до абсолютного нуля. Робота при такому процесі не виконується, тому вся кількість теплоти δQ йде на зміну внутрішньої енергії $dU = C_V dT$. Тоді зміна ентропії становитиме

$$\Delta S = S(T_2, V) - S(T_1, V) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}.$$

Таке ж зниження температури від T_1 до T_2 можна отримати адіабатним розширенням газу від об'єму V до об'єму $V + \Delta V$. Адіабатний процес є ізоентропійним, тому

$$S(T_1, V) = S(T_2, V + \Delta V),$$

або, скориставшись попереднім рівнянням,

$$S(T_2, V + \Delta V) = S(T_2, V) - \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} = S(T_2, V) + \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_V dT}{T}.$$

Нас цікавить процес наближення до абсолютного нуля, отже, покладемо $T_2 = 0$:

$$S(0, V + \Delta V) = S(0, V) + \int_0^{T_1} \frac{C_V dT}{T}.$$

Другий доданок є величиною додатною, тому отримуємо

$S(0, V + \Delta V) > S(0, V)$, тобто при абсолютному нулю температури

$$\Delta S_{T \rightarrow 0} > 0.$$

До чого ми прийшли ? Отримавши при охолодженні системи температуру абсолютного нуля $T = 0$, ми отримали суперечність із постулатом третього начала термодинаміки – поблизу абсолютного нуля ентропія не може зростати, процеси йдуть без зміни ентропії, рівної нулю.

Отже, постулат третього начала термодинаміки можна сформулювати і як принцип недосяжності абсолютного нуля.

Теплову машину з холодильником при температурі абсолютного нуля називають вічним двигуном третього роду. Отже, постулат третього начала термодинаміки можна сформулювати і як неможливість створення вічного двигуна третього роду.

3.10. Обчислення абсолютного значення ентропії при наявності фазових переходів

Постулат про рівність нулю ентропії індивідуальної кристалічної речовини при абсолютному нулі справедливий лише для ідеальних кристалів, тобто таких, у яких немає ніяких дефектів. Якщо у кристалі наявні дефекти, то вони будуть збільшувати його ентропію, адже дефекти – це будь-які порушення порядку.

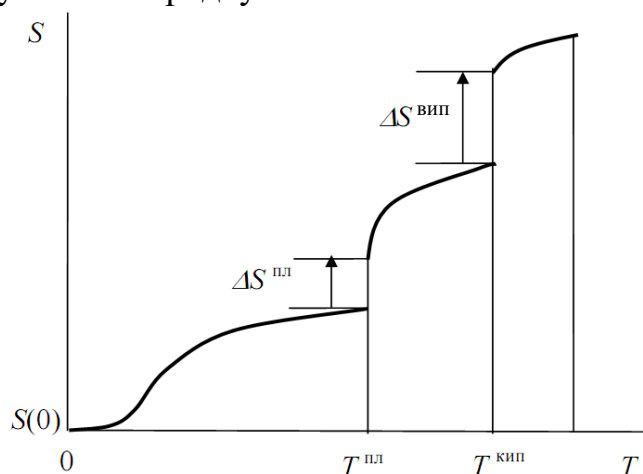


Рис. 1.7. Температурна залежність ентропії речовини: на графіку при температурах фазових переходів плавлення і кипіння ентропія зазнає стрибкоподібних змін

Постулат Планка використовується для обчислення абсолютних значень ентропій хімічних сполук. Це важливо при розрахунку хімічних рівноваг.

Рівняння для обчислення абсолютної ентропії газу при деякій температурі T має вигляд

$$S_T = S(0) + \int_0^{T_{пл}} \frac{C_p^{TB}(T)}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_p^P(T)}{T} dT + \frac{\Delta H_{вип}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{C_p^G(T)}{T} dT.$$

Графічно характер зміни ентропії при нагріванні деякої речовини від 0 K з урахуванням стрибкоподібних змін при фазових переходах показано на рис. 1.7.

Запитання для самоконтролю.

1. Дайте визначення фази. Чим відрізняється фаза від агрегатного стану?
2. Дайте визначення термодинамічної системи. Що ви знаєте про відкриті, закриті, ізольовані, адіабатні та гетерогенні системи?
3. Перший закон термодинаміки має формулювання: *perpetuum mobile* (вічний двигун) першого роду неможливий. Як розуміти таке твердження?

4. Як практично провести адіабатичний процес? Схарактеризуйте пристрій, у якому процес наближається до адіабатичного?
5. Якою характеристикою, інтенсивною чи екстенсивною, є ентальпія?
6. Чим пояснюються особливості теплових ефектів процесів, що супроводжуються зміною фазового стану речовин?
7. Який процес називається круговим або циклом?
8. Наведіть приклади процесів, що ілюструють перший закон термодинаміки.
9. Дайте визначення поняття «внутрішня енергія».
10. Чим відрізняються один від одного ΔU і ΔH ?
11. Дайте визначення ентальпії.
12. Чим відрізняються самочинні процеси від несамочинних? Наведіть приклади таких процесів.
13. Що ви знаєте про оборотні й необоротні процеси? Наведіть приклади.
14. Чи можуть самочинні процеси бути оборотними? Аргументуйте свою відповідь.
15. Які процеси є рівноважними і нерівноважними?
16. Які ви знаєте формулювання другого закону термодинаміки? Чи узгоджуються вони між собою? Дайте пояснення.
17. У чому полягають відмінності першого і другого законів термодинаміки?
18. Розкрийте поняття приведеної елементарної теплоти. Чи існує зв'язок між цією теплою та ентропією?
19. У чому полягають відмінності між ентропіями оборотних і необоротних процесів?
20. Два тіла, які мали різні температури, утворили термодинамічну систему з тепловим контактом між тілами. Як зміниться із часом ентропія системи? Чи буде процес оборотним? Чи зможе він протікати самочинно?
21. Як зміниться ентропія ідеального газу при зміні температури та об'єму?
22. Чому і як змінюється ентропія системи при фазових переходах?
23. Є два балони з різними газами, які не вступають у хімічну взаємодію. Поясніть, використовуючи поняття ентропії, що буде відбуватися при їх змішуванні. Чи існує спосіб, за допомогою якого можна змішувати газу, залишаючи ентропію системи незмінною?
24. Які термодинамічні системи є ізольованими і як у них може змінюватися ентропія?
25. Ентропія є мірою безпорядку або хаосу в системі. Поясніть це твердження.
26. Одне з можливих формулювань другого закону термодинаміки таке: *perpetuum mobile* другого роду неможливий. Як розуміти це визначення?

Лекція 4. Характеристичні функції в термодинаміці. Енергії Гіббса й Гельмгольца. Принцип ле Шательє – Брауна. Хімічний потенціал компонента суміші. Співвідношення Максвелла. Залежність енергії Гіббса від температури і тиску. Парціально-молярні величини. Рівняння Гіббса-Дюгема. Методи визначення парціально-молярних величин.

4.1. Робота у рівноважних і нерівноважних процесах. Характеристичні функції

Застосуємо перший закон термодинаміки до рівноважних і нерівноважних процесів. Нагадаємо, що

$$\delta Q \leq TdS,$$

де знак рівності стосується рівноважних процесів, а нерівності – нерівноважних. Віднімемо від обох частин цього виразу dU й одержимо зліва елементарну роботу

$$\delta Q - dU \leq TdS - dU, \text{ або } \delta A \leq TdS - dU,$$

де $\delta A = \delta Q - dU$.

Для рівноважного процесу елементарна робота є повним диференціалом, і її можна виразити через ентропію

$$\delta A = dA_{\text{рівн}} = TdS - dU. \quad (4.1)$$

Для нерівноважного процесу

$$\delta A < TdS - dU. \quad (4.2)$$

Отже, робота рівноважного процесу завжди буде більшою, ніж нерівноважного,

$$dA_{\text{рівн}} > \delta A.$$

Робота рівноважного процесу є максимальною. Вона не залежить від шляху й визначається початковим і кінцевим станами системи. Далі розглядатимемо лише рівноважні процеси. Виділимо з повної елементарної роботи ту її частину, що відповідає роботі розширення $p dv$ (робота сили тиску), та елементарну роботу, здійснену будь-якими іншими силами, крім сил тиску δA^* (електричними, хімічними, магнітними, силами поверхневого натягу і т. д.)

звідки

$$dU = TdS - \delta A^* - pdv,$$

$$\delta A^* = TdS - dU - pdv. \quad (4.3)$$

4.2. Ізохорно-ізотермічний потенціал

Нехай $T = const$, $v = const$, тоді $dv = 0$. Запишемо для цих умов елементарну роботу, винесемо за дужки знак « \rightarrow » і знак диференціала

$$\delta A^* = TdS - dU = -d(U - TS).$$

Вираз у дужках позначимо буквою F :

$$F = U - TS. \quad (4.4)$$

Це функція стану, що називається ізохорно-ізотермічним потенціалом, або вільною енергією Гельмгольца. Отже, $\delta A^* = -d(U - TS) = -dF$.

Проінтегруємо вираз $\delta A^* = -dF$:

$$\int_{(1,2)} \delta A^* = - \int_{F_1}^{F_2} dF;$$

$$A^*_{\max} = -(F_2 - F_1) = -\Delta F.$$

Ізохорно-ізотермічний потенціал не залежить від способу переходу системи від стану 1 до стану 2. Робота при ізохорно-ізотермічних рівноважних процесах дорівнює взятій із знаком « \rightarrow » зміні вільної енергії системи.

Внутрішню енергію системи можна розглядати як таку, що складається із двох частин – вільної енергії F і зв'язаної TS ,

$$U = F + TS. \quad (4.5)$$

Остання не може бути перетвореною в роботу та лише переходить у теплоту

$$T\Delta S = Q.$$

Ентропія є фактором ємності зв'язаної енергії в ізохорно-ізотермічному процесі.

Обчислимо повний диференціал від ізохорно-ізотермічного потенціалу, враховуючи, що $dU = TdS - pdv$:

$$dF = d(U - TS) = dU - SdT - TdS = -\delta A - SdT.$$

Якщо виконується лише робота розширення, то

$$dF = -pdv - SdT,$$

звідки для $v = const$ можна записати

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S. \quad (4.6)$$

Якщо $T = const$, то одержимо

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = -p. \quad (4.7)$$

4.3. Ізобарно-ізотермічний потенціал ($p = const, T = const$)

Запишемо для цих умов максимальну елементарну роботу і винесемо за дужки знак «-» та знак диференціала:

$$\delta A^* = TdS - dU - pdv = -d(U + pv - TS).$$

Уведемо позначення

$$G = U + pv - TS, \text{ або } G = H - TS. \quad (4.8)$$

Нову термодинамічну функцію G називають ізобарно-ізотермічним потенціалом, або ізобарним потенціалом, або вільною енергією при сталому тиску, або термодинамічним потенціалом, або енергією Гіббса. Знайдемо повний диференціал від (4.8):

$$dG = dH - TdS.$$

Якщо проінтегрувати цей вираз, пам'ятаючи, що $T = const$, то одержимо рівняння, яке поєднує зміни енергії Гіббса, ентальпії і ентропії в ізотермічному процесі:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (4.9)$$

Знайдемо повний диференціал від термодинамічного потенціалу, вважаючи, що всі величини є змінними,

$$dG = dU + pdv + vdp - TdS - SdT.$$

Підставивши у цей вираз значення $dU = TdS - pdv$, одержимо

$$dG = vdp - SdT.$$

Якщо $p = const$, то $dG = -SdT$. Якщо ж $T = const$, то $dG = vdp$. Легко показати, що

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p; \quad (4.10)$$

$$v = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T. \quad (4.11)$$

Ураховуючи, що $\delta A^* = -dG$, після інтегрування одержимо

$$A_{\max}^* = G_1 - G_2 = -\Delta G. \quad (4.12)$$

За умов установлення термодинамічної рівноваги потенціали F та G досягають мінімальних значень.

Підбиваючи підсумки, нагадаємо ще раз одержані нами співвідношення між характеристичними функціями U, H, S, F, G і термодинамічними параметрами p, v, T :

$$H = U + pv;$$

$$F = U - TS, \text{ або } F = H - pv - TS;$$

$$G = H - TS, \text{ або } G = U + pv - TS.$$

Повчальним буде графічне представлення цих залежностей, що подається на рис. 4.1.

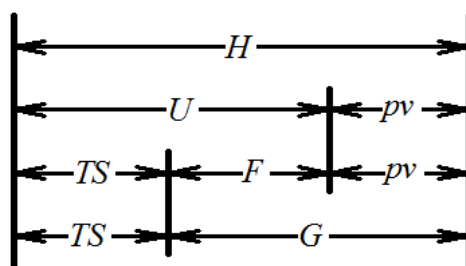


Рис. 4.1. Взаємозв'язок між термодинамічними функціями і термодинамічними параметрами

Тепер запишемо в одній таблиці диференціали термодинамічних функцій і, виходячи із цього, вкажемо, функціями яких параметрів вони є:

$dS = \frac{\delta Q}{T}$	$S=f(T)$
$dU = TdS - pdv$	$U = f(S, v)$
$dG = vdp - SdT$	$G = f(p, T)$
$dF = -pdv - SdT$	$F = f(v, T)$
$dH = TdS + vdp$	$H = f(S, p)$

Принцип ле Шательє – Брауна. Для здійснення цілеспрямованого впливу на термодинамічну систему (наприклад, у ситуації, коли потрібно підвищити вихід продуктів) необхідно знати, як впливатиме на зміщення рівноваги та чи інша дія на таку систему. Це можна зробити, застосувавши принцип ле Шательє – Брауна, який читається так: *якщо на систему, що перебуває в стані термічної рівноваги, здійснюються зовнішні впливи, пов'язані зі зміною якогось параметра, який визначає положення рівноваги, то в системі підсилиться той із напрямів процесу, котрий послаблює результат такого впливу.*

Збільшення концентрації вихідних речовин і зменшення концентрації продуктів реакції зміщує рівновагу в бік прямої реакції.

Підвищення температури сприяє протіканню ендотермічних реакцій, а її зниження – екзотермічних.

Підвищення тисків сприяє протіканню реакцій, що йдуть зі зменшенням об'єму, а зниження тиску – протіканню реакцій, які йдуть зі збільшенням об'єму системи.

4.4. Хімічний потенціал компонента суміші

До цього часу ми розглядали закриті системи, тобто такі, які не можуть обмінюватися із зовнішнім середовищем речовиною, але обмінюються енергією. З'ясуємо, яку специфіку вносить в опис термодинамічної системи змінність її складу. Очевидно, що через зміни кількості речовини у відкритій системі може змінюватися її внутрішня енергія U (і всі інші характеристичні функції).

Розглянемо відкриту систему, в якій маси різних компонентів m_1, m_2, \dots, m_k або відповідна кількість їх молів n_1, n_2, \dots, n_k можуть довільно змінюватися. Це означає, що внутрішня енергія системи при $T = const$ буде функцією ентропії, об'єму і числа молів речовин – компонентів $U = U(S, v, n_1, n_2, \dots, n_k)$.

Знайдемо повний диференціал внутрішньої енергії для відкритої термодинамічної системи

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{v, n_1 \dots n_k} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_{S, n_1 \dots n_k} dv + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{S, v, n_2 \dots n_k} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, v, n_1 \dots n_{i-1}, n_{i+1} \dots n_k} dn_i + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, v, n_1 \dots n_{k-1}} dn_k.$$

Розглянемо перший закон термодинаміки для закритої системи, яка не обмінюється речовиною з навколишнім середовищем,

$$dU = \delta Q - \delta A = TdS - pdv, \quad (4.13)$$

де $\delta Q = TdS$; $\delta A = pdv$.

Ураховуючи, що для такої системи $U = U(S, v)$, знайдемо

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_v dS + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_S dv. \quad (4.14)$$

Порівнюючи вирази (4.13) і (4.14), знайдемо

$$TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{v, n_1 \dots n_k} dS; \quad (4.15)$$

$$pdv = \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_{S, n_1 \dots n_k} dv. \quad (4.16)$$

Коефіцієнти при dn_i називають хімічними потенціалами компонентів суміші

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j}, \quad (4.17)$$

де n_j означає всі речовини, крім i -тої.

Комбінуючи вирази (4.13) – (4.17), одержимо

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i. \quad (4.18)$$

Аналогічно записуються диференціали інших термодинамічних функцій

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

$$dF = -pdV - SdT + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

Очевидно, що приріст будь-якої термодинамічної функції при зміні маси певної речовини за умови незмінності всіх інших параметрів системи теж буде хімічним потенціалом

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,v,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,v,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} . \quad (4.19)$$

Хімічний потенціал компонента суміші є інтенсивною величиною подібно до тиску та температури. Він залежить від параметрів стану і компонентного складу системи, але не залежить від її маси. Хімічний потенціал є узагальненою силою, а відповідною їй узагальненою координатою є маса речовини.

Хімічний потенціал є видом рушійної сили при дифузії речовин, які за відсутності потенційного силового поля переходять з області більшого значення їх хімічного потенціалу в область, де його значення менше. Тому відмінність хімічних потенціалів речовини у різних співіснуючих фазах визначає напрямок масообміну між ними. Унаслідок цього хімічний потенціал відіграє таку ж важливу роль у фізико-хімічних процесах, як і температура чи тиск. На застосуванні поняття хімічного потенціалу заснована теорія фазових рівноваг.

4.5. Хімічний потенціал ідеального газу

Для одного моля ідеального газу можна записати

$$d\bar{G} = -SdT + Vdp.$$

Якщо $T = const$, то $d\bar{G} = Vdp$. З рівняння Клапейрона – Менделєєва для одного моля газу знаходимо, що $V = RT/p$. Тепер запишемо диференціал від енергії Гіббса для одного моля ідеального газу

$$d\bar{G} = RT \frac{dp}{p}.$$

Проінтегрувавши цей вираз у межах від p_1 до p_2 , знаходимо

$$\bar{G}_{p_2} - \bar{G}_{p_1} = RT \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Прийmemo, що тиск p_1 й енергія Гіббса \bar{G}_1 належать до стандартних умов, тобто $p_1 = p_0$, $\bar{G}_{p_1} = \bar{G}^0$. Тепер можна записати

$$\bar{G}_{p_2} = \bar{G}^0 + RT \ln \frac{p_2}{p^0}.$$

Нехай відбувається нескінченно мала зміна кількості молів ідеального газу dn , що супроводжується відповідною зміною термодинамічного потенціалу dG . Запишемо хімічний потенціал газу

$$\mu = \left(\frac{d\bar{G}}{dn} \right)_{T,p} = \bar{G}.$$

Це означає, що хімічний потенціал дорівнює термодинамічному потенціалу одного моля газу. Підставивши μ у попередній вираз, знаходимо

$$\mu - \mu^0 = RT \ln \frac{p}{p_0}, \quad (4.20)$$

де μ – хімічний потенціал ідеального газу при температурі T і тиску p ; μ^0 – хімічний потенціал у стандартних умовах. Відношення $p/p_0 = \tilde{p}$ є безрозмірним відносним тиском, який не залежить від одиниць вимірювання. Отже, хімічний потенціал ідеального газу дорівнює

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \tilde{p}. \quad (4.21)$$

Запитання для самоконтролю

1. Сформулюйте поняття хімічного потенціалу.
2. Що характеризує приріст термодинамічної функції при зміні кількості деякої речовини за умови незмінності інших параметрів системи?
3. Від чого залежить хімічний потенціал компонента суміші?
4. Що є рушійною силою при здійсненні обміну речовиною між фазами нерівноважної системи? За яких умов процес припиняється?
5. Чи існують відмінності при виконанні роботи у рівноважних і нерівноважних процесах? Поясніть чому.

6. Чому енергію Гельмгольца називають ізохорно-ізотермічним потенціалом? Що ви знаєте про зв'язану енергію та фактор її ємності?
7. Чим різняться роботи в ізохорно-ізоентропійному й ізохорно-ізотермічному процесах?
8. Напишіть рівняння зміни енергії Гіббса для системи, в якій відбувається хімічна реакція при $T = const$, $p = const$.
9. Що характерно для енергій Гіббса і Гельмгольца та ентропії при наближенні системи до стану рівноваги?
10. За яких умов, що накладаються на систему, можна використовувати функцію Гельмгольца для її аналізу?
11. Чому функцію Гіббса зручно використовувати для аналізу процесів, що відбуваються в газовій фазі?
12. Яка докорінна відмінність між енергією Гіббса й енергією Гельмгольца?
13. Схарактеризуйте та покажіть графічно взаємозв'язки між термодинамічними функціями і термодинамічними параметрами.
14. Запишіть диференціали відомих вам термодинамічних функцій та вкажіть, від яких змінних ці функції залежать.
15. Через які термодинамічні функції можна виразити хімічний потенціал компонента суміші та як це зробити?
16. Поясніть, як обчислюється хімічний потенціал ідеального газу й компонента суміші ідеальних газів.

Лекція 5. Використання рівнянь Максвелла для виведення різних термодинамічних співвідношень. Ефект Джоуля-Томсона. Температура інверсії. Рівняння Гіббса-Гельмгольца.

5.1. Термодинамічні потенціали. Співвідношення Максвелла і рівняння Гіббса-Гельмгольца

Існують певні величини, що характеризують стан системи. Дуже часто зв'язок між цими величинами неможливо встановити методами формальної термодинаміки. Деякі співвідношення нам вдалось встановити методом циклів Карно: ми ввели абсолютну термодинамічну шкалу температур, отримали закон Джоуля та співвідношення Роберта Майєра.

Поряд з методом циклів, аналогічні співвідношення може дати метод термодинамічних потенціалів, або метод характеристичних функцій, запропонований Гіббсом. Цей метод є аналітичним методом опису термодинамічної системи, та ґрунтується на термодинамічній тотожності для оборотних процесів

$$TdS = dU + pdV.$$

Це рівняння пов'язує п'ять фізичних величин, що визначають стан системи, що перебуває у термодинамічній рівновазі. Кожна з п'яти величин є параметром стану системи, а також функцією стану (ми використовуємо для кожної з них повні диференціали, а не функціонали).

Як знайти ці величини, що характеризують стан системи? Ми можемо вибрати дві величини у якості незалежних змінних. Але у нас залишається ще три невідомих, для знаходження яких потрібно ще два рівняння. Це можуть бути термічне рівняння стану

$$f(p, V, T) = 0$$

та калоричне рівняння

$$U = U(V, T).$$

Термодинаміка не може дати нам ці співвідношення, оскільки вона не спирається на модельні уявлення. Якщо скористатися моделлю, то отриманий результат буде справедливим лише у межах запропонованої моделі.

Але ці співвідношення можна отримати методом термодинамічних потенціалів Гіббса.

Візьмемо термодинамічну тотожність і перепишемо її у вигляді

$$dU = TdS - pdV.$$

За незалежні змінні виберемо ентропію S та об'єм V . Залежна від цих змінних **внутрішня енергія є термодинамічним потенціалом**, або характеристичною функцією. Підкреслимо, що внутрішня енергія є термодинамічним потенціалом лише коли вона залежить від ентропії і температури $\boxed{U = U(S, T)}$. Якщо внутрішня енергія залежить від інших змінних, вона не буде термодинамічним потенціалом.

Запишемо повний диференціал внутрішньої енергії

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV.$$

Порівнявши його із термодинамічною тотожністю, можемо записати

$$\boxed{T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V}; \quad \boxed{p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S}.$$

З цих співвідношень випливає, що температура є мірою збільшення внутрішньої енергії при збільшенні ентропії за сталого об'єму, а тиск – мірою її зменшення при ізоентропійному (адіабатному) збільшенні об'єму.

Температура T і тиск p є параметрами стану системи, які ми можемо знайти із наведених співвідношень, знаючи загальний вигляд внутрішньої енергії. Зв'язок між цими параметрами можна встановити наступним чином. Продиференціюємо кожний із параметрів по параметру, який досі вважали сталим :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}.$$

Прирівнявши мішані похідні, отримаємо співвідношення

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V}.$$

Це – рівняння зв'язку Максвелла. Воно пов'язує дві властивості системи: зміну температури під час адіабатного (ізоентропійного) розширення та зміну тиску під час ізохорного нагрівання. Встановлення таких зв'язків між різними властивостями системи становить зміст методу термодинамічних потенціалів, або ж характеристичних функцій.

Для зручності ми розглядали тільки оборотні процеси, які з основної термодинамічної нерівності

$$TdS \geq dU + pdV$$

дали нам термодинамічну тотожність. Зафіксуємо дві незалежні змінні ($S = \text{const}$, $V = \text{const}$). Для адіабатного ізохорного процесу внутрішня енергія $dU = 0$. Для будь-якого (включаючи необоротний) процесу

$$\boxed{dU \leq 0}.$$

В адіабатній ізохорній системі процеси будуть відбуватись таким чином, щоб внутрішня енергія прямувала до мінімуму. Коли система його досягне, процеси йтимуть квазістатично, тобто оборотно. Після припинення необоротного процесу внутрішня енергія буде мінімальною, тобто умовою рівноваги системи, що перебуває за умов сталої ентропії та сталого об'єму є мінімум внутрішньої енергії.

Таким чином, ми можемо передбачати хід подій у адіабатній, ізохорній системі.

5.2. Ефект Джоуля-Томсона. Температура інверсії

У техніці застосовують три основні методи отримання низьких температур. Це випаровування рідин, використання ефекту Джоуля-Томпсона і оборотне адіабатне розширення газу з виконанням зовнішньої роботи. Застосовуються також і різні охолоджуючі суміші. Наприклад, змішуючи кухонні сіль зі снігом, можна отримати температуру нижче мінус 20 °С. За принципом випаровування рідин працюють домашні холодильники. Два інші методи базуються на газових законах. Спочатку розглянемо ефект Джоуля-Томпсона.

Розмістимо посеред добре теплоізолюваної труби перегородку з пористої речовини. За рахунок різниці тисків по обидва боки перегородки ($p_1 > p_2$) газ продавлювався через перегородку. Цей процес називається дроселюванням. При дроселюванні реального газу через перегородку його температура змінюється. Чим ближче властивості газу до ідеального, тим меншою буде зміна температури. Це явище дістало назву «ефект Джоуля-Томсона». Важливою особливістю ефекту Джоуля-Томсона є те, що він не викликає зміни ентальпії ($H = \text{const}$).

Зміна температури при малій зміні тиску (диференціальний ефект) в результаті процесу Джоуля - Томсона визначається похідною

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H,$$

яка називається коефіцієнтом Джоуля - Томсона. Вираз для цього коефіцієнта можна легко отримати за допомогою елементарних перетворень.

Запишемо диференціал ентальпії, вважаючи змінними величинами температуру і тиск: $H = H(T, p)$ (Тут ентальпія не є термодинамічним потенціалом (дивись магічний мнемонічний квадрат):

$$\begin{array}{c}
 U \\
 \begin{array}{|c|c|}
 \hline
 T & p \\
 \hline
 V & S \\
 \hline
 \end{array} \\
 F \\
 G
 \end{array}$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp.$$

Оскільки за означенням ентальпія $H = U + pV$, то

$$dH = \underbrace{dU + pdV + Vdp}_{\delta Q = TdS} = TdS + Vdp.$$

Звідси

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V.$$

Застосовуючи мнемонічний квадрат, запишемо одне з рівнянь Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p;$$

тоді

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V.$$

При ізобарному процесі $\delta Q = dH$, отже $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$. Підставивши у повний диференціал ентальпії отримані вирази для частинних похідних, запишемо

$$dH = C_p dT + \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \right] dp.$$

Скориставшись сталістю ентальпії

$$H = const \Rightarrow dH = 0,$$

отримаємо швидкість зміни температури із тиском

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right].$$

Нам залишилось знайти величину $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$. Скористаємось рівнянням

Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT,$$

де коефіцієнти a і b залежать від критичних параметрів речовини (критичні тиск p_K і температура T_K). Коефіцієнти обчислюються за формулами

$$a = \frac{27(RT_K)^2}{64 p_K}, \quad b = \frac{RT_K}{8 p_K}.$$

Розкриємо дужки

$$pV + \frac{a}{V} - pb - \frac{ab}{V^2} = RT$$

і продиференціюємо вираз по температурі T за сталого тиску:

$$p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \frac{a}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \frac{2ab}{V^3} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = R.$$

Звідси знайдемо шукану похідну

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}}.$$

Виключимо з рівняння тиск, знайшовши його з рівняння Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

Тоді

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} = \frac{R}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V^3}(V-b)} = \frac{\frac{R}{V-b}}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}}.$$

Підставимо похідну у вираз для швидкості зміни температури із тиском

$$\mu_H = \frac{1}{C_p} \left[\frac{\frac{RT}{V-b}}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}} - V \right] = \frac{1}{C_p} \left[\frac{\frac{RT}{V-b} - \frac{RTV}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^2}}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}} \right].$$

Після очевидних перетворень маємо остаточно

$$\mu_H = \frac{1}{C_p} \left[\frac{\frac{2a}{V^2} - \frac{RTb}{(V-b)^2}}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}} \right].$$

Знаменник у квадратних дужках є частинною похідною при сталій температурі по об'єму, визначеному з рівняння Ван-дер-Ваальса

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

Підставивши цей вираз у рівняння для μ_H , одержимо

$$\mu_H = \frac{1}{C_p} \cdot \frac{\frac{RTb}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}.$$

Експериментальні значення частинної похідної завжди є меншими нуля:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0.$$

Проаналізуємо частинні випадки:

1. $\frac{RTb}{(V-b)^2} > \frac{2a}{V^2} \Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H < 0$. Приріст $dp < 0$ завжди, оскільки газ продавлюється із області з більшим тиском у область із нижчим тиском. У цьому випадку $dT > 0$, отже газ нагрівається.

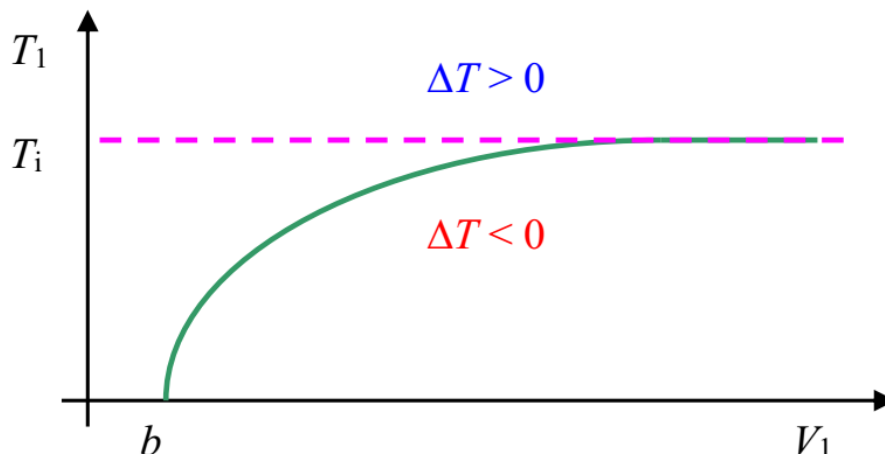
2. $\frac{RTb}{(V-b)^2} < \frac{2a}{V^2} \Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H > 0$. У цьому випадку $dT < 0$, отже газ охолоджується.

3. $\frac{RTb}{(V-b)^2} = \frac{2a}{V^2} \Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$. Приріст $dp < 0$, отже у цьому випадку $dT = 0$, температура газу не змінюється.

З третього випадку знаходимо температуру інверсії, при якій змінюється знак ефекту Джоуля-Томсона

$$T_H = \frac{2a}{Rb} \left(\frac{V-b}{V}\right)^2.$$

Температура інверсії залежить від об'єму, який займає газ. Користуючись поняттям температури інверсії, можемо стверджувати, що при температурах, вищих за температуру інверсії, газ буде нагріватись, а при нижчих – охолоджуватись.



Експеримент якісно підтверджує одержані результати. Але існують кількісні відмінності, причому вони можуть бути досить значними. Це наслідок того, що рівняння Ван-дер-Ваальса погано описує реальні гази. Коли газ не дуже стиснутий, можна вважати, що $V \gg b$ та $\Delta p \ll p$, тобто можна знехтувати об'ємом молекул порівняно з об'ємом посудини та тиском, пов'язаним із силами притягання між молекулами. Тоді швидкість зміни температури із тиском становитиме

$$\mu_H \approx \frac{1}{C_p} \cdot \frac{\frac{2a}{V^2} - \frac{RTb}{V^2}}{\frac{RT}{V^2} - \frac{2a}{V^3}} = \frac{1}{C_p} \cdot \frac{\frac{2a}{RT} - b}{1 - \frac{2a}{V} \cdot \frac{1}{RT}}$$

Скористаємось тим, що $\frac{a}{V} \cdot \frac{1}{RT} = \frac{a}{V^2} \cdot \frac{V}{RT} = \frac{\Delta p}{p_0} \ll 1$. Для не дуже стиснутих газів швидкість зміни температури з тиском становитиме

$$\mu_H \approx \frac{1}{C_p} \cdot \left(\frac{2a}{RT} - b \right),$$

а температура інверсії

$$T_H = \frac{2a}{Rb}$$

Для ідеального газу

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} = \frac{V}{T} \Rightarrow \mu_H = \frac{1}{C_p} \left[T \frac{V}{T} - V \right] = 0.$$

Отже, у ідеальному газі температура не змінюється зі зміною тиску.

Лекція 6. Кінетика хімічних реакцій. Предмет і основні поняття Швидкість реакції та умова її рівноваги. Константи швидкості й рівноваги. Способи вираження констант рівноваги. Вплив різних факторів на стан рівноваги реакції. Рівняння ізотерми та ізобари реакції. Розрахунок константи рівноваги на основі законів термодинаміки. Рівновага в гетерогенних системах.

6.1. Основні поняття хімічної кінетики

Хімічна кінетика є вченням про швидкість і механізми хімічних реакцій та їх залежності від різних факторів, що дозволяють прискорити або сповільнити хід реакції.

У процесі хімічної реакції одна чи декілька хімічних речовин (реагентів), перетворюються в одну або декілька інших продуктів. Реагенти та продукти називаються учасниками реакції, компонентами, або реагентами. Хімічні реакції у своїй більшості є складними. Прості (елементарні) хімічні реакції протікають в одну стадію, а складні включають декілька стадій, які є елементарними.

Стехіометричні рівняння складних реакцій виражають тільки кінцевий результат процесу і не відображають справжнього механізму хімічної реакції (рівняння реакції не описує реальну взаємодію).

Хімічні реакції, котрі протікають у гомогенних системах (у їх об'ємі), називаються гомогенними. Ті ж, які відбуваються в гетерогенних системах (на межі розділу фаз) є гетерогенними хімічними реакціями.

6.2. Кінетика гомогенних хімічних реакцій. Формальна кінетика

Термін «формальна кінетика» пов'язаний з тим, що швидкість хімічної реакції розглядається тільки як функція концентрації реагентів. Закономірності, отримані в рамках формальної кінетики, дозволяють:

- визначити кінетичні параметри хімічної реакції (константу швидкості, період напівперетворення, зміну концентрації реагентів із часом);
- поширити отримані закономірності на складні багатостадійні хімічні реакції, характерні для технологічних процесів;
- класифікувати хімічні реакції.

Одним з найважливіших кінетичних параметрів хімічних реакцій є їхня швидкість. Швидкість хімічної реакції характеризує кількість речовини, що прореагувала за одиницю часу в одиниці реакційного простору.

У загальному вигляді швидкістю хімічної реакції за певним компонентом (реагентом) називають швидкість утворення (витрачання) або зміни складу цього компонента. Математично миттєву (істинну) швидкість можна представити як границю відношення зміни кількості

речовини певного компонента Δn_i за проміжок часу Δt до величини реакційного простору R і величини цього проміжку за умови, що $\Delta t \rightarrow 0$,

$$v_p = \pm \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta n_i}{R \Delta t} = \pm \frac{dn_i}{R dt}, \quad (6.1)$$

тобто при незмінному реакційному просторі R . Це перша похідна за часом від кількості вибраного реагента Δn_i . Знак « $-$ » означає, що із часом кількість реагента зменшується, а « $+$ » – зростає (рис. 6.1 і 6.2.).

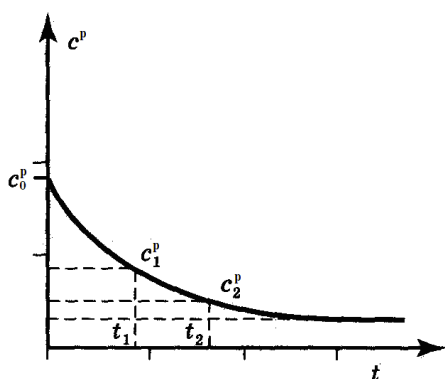


Рис. 6.1. Зміна концентрації реагента залежно від часу реакції

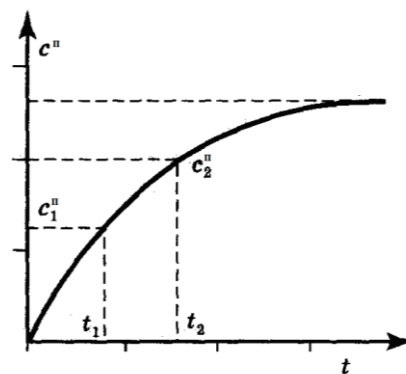
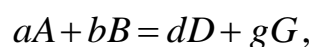


Рис. 6.2. Зміна концентрації продукту залежно від часу реакції

Для гомогенних реакцій, що протікають в об'ємі, реакційним простором є об'єм ($R \equiv V$) і зміну кількості речовини розглядають в одиниці об'єму. У випадку гомогенних закритих систем об'єм $V = \text{const}$, А відношення $n_i/R = C_i$ є концентрацією певного компонента.

Значення швидкостей, обчислені за концентраціями тих різних речовин, які беруть участь у реакції, є різними, але вони пропорційні, тобто різняться якоюсь сталою величиною. У закритих системах, які є предметом нашого розгляду, зміна кількості речовини із часом відбувається тільки за рахунок протікання хімічних реакцій. Швидкість хімічної реакції (її елементарної стадії) можна визначити за концентрацією реагентів, котра знижується із часом, або продуктів, концентрація яких зростає у процесі реакції. Зміни кількості речовини кожного з компонентів не є незалежними. Вони пов'язані між собою стехіометричними співвідношеннями. Для гомогенної хімічної реакції, схематично представлені як



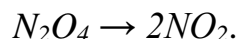
A , B є реагентами, а D , G – продуктами. Малі букви означають відповідні стехіометричні коефіцієнти. За швидкістю реакції по одному з компонентів можна визначити швидкість реакції по інших компонентах:

$$v = \frac{1}{(-a)} \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{(-b)} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{(+d)} \frac{dC_D}{dt} = \frac{1}{(+g)} \frac{dC_G}{dt}. \quad (6.2)$$

6.3. Молекулярність і порядок реакції

Молекулярність не можна ототожнювати зі стехіометричними коефіцієнтами складної хімічної реакції, які показують лише співвідношення між кількістю реагентів. У загальному випадку молекулярність слід розглядати стосовно простих реакцій або елементарних стадій складних реакцій. Загальний порядок простої реакції не перевищує трьох. При цьому розрізняють реакції першого, другого і третього порядків.

1. У реакціях першого порядку бере участь лише один реагент. Очевидно, що тут швидкість прямої реакції є пропорційною концентрації молекул цього реагента, наприклад:

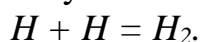


Кінетичне рівняння цієї реакції можна записати таким чином:

$$v_p = -kC_{N_2O_4}^a.$$

Стехіометричний коефіцієнт у цій реакції a за реакцією дорівнює одиниці. Отже, і загальний порядок теж буде $n = 1$.

2. Для здійснення бімолекулярної реакції (другого порядку) необхідним є зіткнення двох молекул

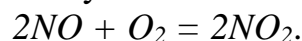


Тут швидкість буде пропорційною добутку концентрацій

$$v_p = -kC_H C_H = -kC^2.$$

Загальний порядок реакції $n = 2$.

3. У тримолекулярних реакціях (третього порядку) потрібне одночасне зіткнення трьох молекул



Кінетичне рівняння цієї реакції буде таким:

$$v_p = -kC_{NO} C_{NO} C_{O_2}.$$

Якщо концентрації реагентів стехіометричні, то

$$v_p = -kC^3.$$

Загальний порядок реакції буде $n = 3$.

4. Бувають реакції нульового порядку. Їх швидкість не залежить від концентрації

$$v_p = -kC^0, \text{ або } v_p = -k.$$

У реакціях нульового порядку швидкість не залежить від концентрації реагентів, тобто залишається постійною протягом усієї реакції.

У деяких випадках один з реагентів може бути наявним у такому великому надлишку, що витрата його в реакції практично не приводить до зміни його концентрації. Це відповідає кінетичному рівнянню першого порядку, незважаючи на участь у реакції двох молекул. Таким чином, реакція може бути бімолекулярною, але першого порядку.

6.4. Реакції першого порядку ($A \rightarrow$ продукти)

Швидкість мономолекулярної реакції є пропорційною концентрації реагенту

$$\frac{dC}{dt} = -kC.$$

Після інтегрування цього диференціального рівняння знаходимо, що концентрація реагента змінюється за експоненціальним законом

$$C = C_0 e^{-kt}. \quad (6.3)$$

Рівняння встановлює зв'язок між концентрацією реагенту C в даний момент часу t і часом протікання хімічної реакції. Кількість речовини, що прореагувала за деякий час, починаючи з моменту початку реакції, визначається різницею відповідних концентрацій $\Delta C = C_0 - C$ і дорівнює

$$\Delta C = C_0(1 - e^{-kt}). \quad (6.4)$$

Визначимо час, протягом якого прореагує половина початкової кількості речовини (період напіврозпаду $T_{1/2}$):

$$\frac{C_0}{2} = C_0 e^{-kT_{1/2}}, \text{ звідки знаходимо: } T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (6.5)$$

Висновок. В реакції першого порядку період напіврозпаду не залежить від початкової концентрації і визначається лише швидкістю реакції.

6.5. Реакції другого порядку ($A + B \rightarrow$ продукти)

Запишемо кінетичне рівняння цієї реакції:

$$\frac{dC}{dt} = -kC_A C_B$$

Для спрощення математичного розгляду задачі покладемо, що $C_A = C_B = C$. Отже,

$$\frac{dC}{dt} = -kC^2.$$

Після інтегрування цього виразу одержимо залежність концентрації реагенту від часу протікання реакції:

$$C = \frac{C_0}{ktC_0 + 1}. \quad (6.6)$$

За час t відбудеться зміна концентрації

$$\Delta C = C_0 - C = \frac{kC_0^2 t}{1 + kC_0 t}. \quad (6.7)$$

Період напіврозпаду в реакції другого порядку є обернено пропорційним початковій концентрації реагенту і константі швидкості реакції:

:

$$\frac{C_0}{2} = \frac{C_0}{kT_{1/2}C_0 + 1}, \quad T_{1/2} = \frac{1}{kC_0}. \quad (6.8)$$

6.6. Реакції третього порядку ($A + B + C \rightarrow$ продукти)

Нехай $C_A = C_B = C_C = C$. Диференційне (кінетичне) рівняння такої реакції має вид:

$$\frac{dC}{dt} = -kC^3.$$

Залежність концентрації реагенту від часу протікання реакції виражається рівнянням:

$$C = \frac{C_0}{\sqrt{2kC_0^2t + 1}}. \quad (6.9)$$

Зміна концентрації за час t дорівнює:

$$\Delta C = C_0 - C, \text{ або } \Delta C = C_0 \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2kC_0^2t + 1}} \right)$$

Період напіврозпаду визначається так:

$$\frac{C_0}{2} = \frac{C_0}{\sqrt{2kC_0^2T_{1/2} + 1}};$$

Розв'язавши це рівняння відносно $T_{1/2}$ одержимо

$$T_{1/2} = \frac{3}{2kC_0^2}. \quad (6.10)$$

Період напіврозпаду обернено пропорційний квадрату початкової концентрації та константі швидкості реакції. Якщо початкові концентрації реагентів є неоднаковими, то залежності для C , ΔC і $T_{1/2}$ будуть більш складними.

Кінетичні рівняння і періоди напівперетворення в реакціях першого, другого і третього порядків

Порядок реакції	Кінетичне рівняння і розмірності констант швидкостей	Період напівперетворення
1	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$ [с ⁻¹]	$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$ [л·моль·с ⁻¹]	$T_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$
3	$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$ [л ² ·моль ⁻² ·с ⁻¹]	$T_{1/2} = \frac{3}{2kC_0^2}$

6.7. Залежність швидкості реакції від температури.

Необхідною умовою протікання будь-якої хімічної реакції є реакційна здатність реагентів, тобто, наявність у них певного запасу

енергії (енергії активації), необхідного для подолання потенційного (енергетичного) бар'єру, що розділяє вихідний і кінцевий стан системи.

Залежно від необхідної для активації молекул форми енергії розрізняють термічні, фотохімічні і радіаційно-хімічні реакції. В них для активації молекул використовується тепло, дія світлового випромінювання (кванти світла), або елементарні частинки, що виникають при ядерному розпаді.

Швидкість хімічної реакції залежить від енергії її активації. Ця енергія необхідна для ефективного зіткнення молекул (частинок), що приводить до їх хімічної взаємодії. Енергія активації (E) - це енергія, яка необхідна для досягнення системою перехідного стану, що називається активованим (або перехідним) комплексом. В такому стані реагенти перетворюються в продукти реакції самочинно.

Як правило, з підвищенням температури швидкість хімічної реакції збільшується. Від температури залежать константа швидкості й константа рівноваги. Для рівноважного стану справедливе рівняння ізобари (або ізохори) хімічної реакції

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (6.11)$$

де ΔH – тепловий ефект хімічної реакції; $K = \frac{k_1}{k_2}$ – константа рівноваги. Нехай $\Delta H = E_1 - E_2$. Розкладемо рівняння (6.11) на два:

$$\frac{d \ln(k_1/k_2)}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2};$$

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2};$$

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2}. \quad (6.12)$$

Після інтегрування знаходимо

$$\ln k_1 = -\frac{E_1}{RT} + const. \quad (6.13)$$

При нескінченно високій температурі $T \rightarrow \infty$ (або $E = 0$) і $k_1 = k_0$ знайдемо, що $const = \ln k_0$. У загальному випадку можна записати

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln k_0. \quad (6.14)$$

З графіка Арреніуса, побудованого за експериментальними значеннями, визначаються енергія активації та передекспоненційний множник. Енергію активації знаходять за величиною тангенса кута нахилу прямої лінії

$$\operatorname{tg} \beta = -\frac{E}{2,303R}.$$

Величину E називають *енергією активації* хімічної реакції. На практиці часто користуються десятковими логарифмами

$$\lg k = -\frac{E}{2,303RT} + \lg k_0.$$

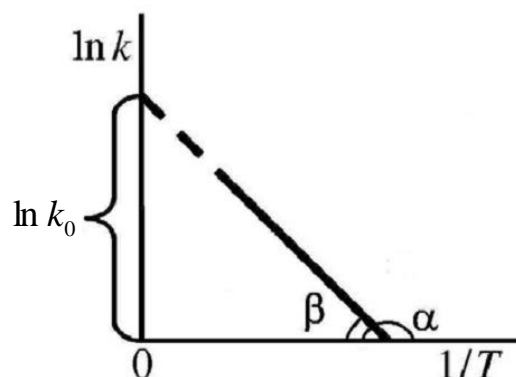
Позбавившись від логарифма в рівнянні (6.14), одержуємо рівняння Арреніуса

$$\ln \frac{k}{k_0} = -\frac{E}{RT};$$

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (6.15)$$

У координатах $(1/T, \ln k)$ це рівняння дає пряму лінію (лінеаризується) (рис. 6.3). Для визначення k_0 і E за експериментальними значеннями, одержаними при різних температурах в координатах $(1/T, \lg k)$ будують графіки Ареніуса. Енергію активації знаходять за величиною тангенсу кута нахилу прямої лінії.

Рис. 6.3. Графічний метод визначення енергії активації та передекспоненційного множника в рівнянні Арреніуса



Енергія активації E дорівнює різниці енергій перехідного і початкового станів (рис. 6.4):

$$E = E_{\text{перех.ст.}} - E_{\text{вих.ст.}}$$

Чим менше енергія активації, тим вища швидкість реакції. Як видно, з ростом температури експоненційно зростає константа швидкості реакції:

$$\lg \varphi = -\frac{E}{2.303R}$$

Хімічну реакцію можна розглядати як перехід системи із початкового стану 1 до стану 2. Це супроводжується тепловим ефектом $\Delta H = H_2 - H_1$.

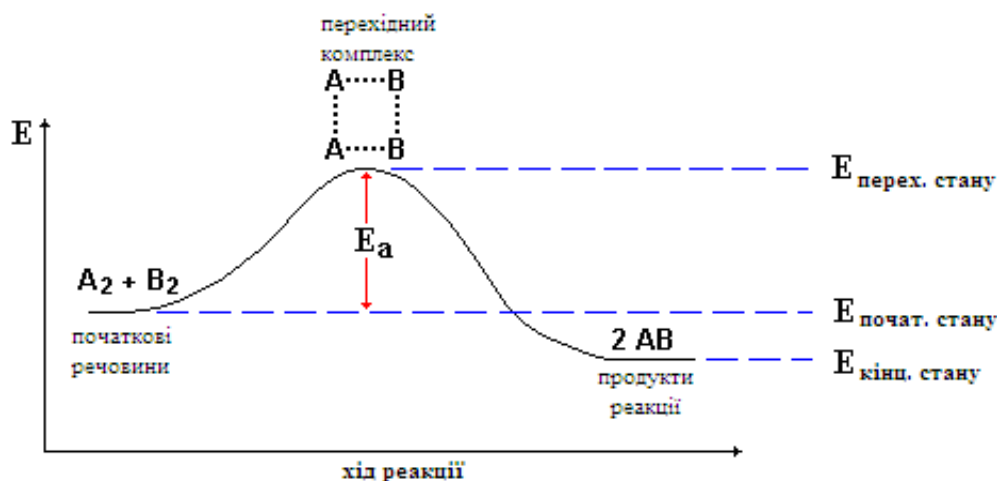


Рис. 6.4. Енергетична діаграма реакції $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$

Тут ентальпія H (енергія) відраховується від деякого довільно вибраного нульового значення. Точка A позначає активний стан системи.

Хімічну реакцію можна уявити як перехід системи зі стану 1 до стану 2, що супроводжується тепловим ефектом $\Delta H = H_2 - H_1$. З іншого боку, $\Delta H = E_1 - E_2$. Тут ентальпія H відраховується від деякого довільно вибраного нульового значення. Точка A позначає активний стан системи.

6.8. Принцип Ле Шательє – Брауна.

Для здійснення цілеспрямованого впливу на хімічну реакцію (наприклад, у ситуації, коли потрібно підвищити вихід продуктів) необхідно знати, як впливатиме на зміщення рівноваги та чи інша дія на

систему. Це можна зробити, застосувавши принцип Ле Шательє – Брауна, який читається так: *якщо на систему, що перебуває в стані термічної рівноваги, здійснюються зовнішні впливи, пов'язані зі зміною якогось параметра, який визначає положення рівноваги, то в системі підсилиться той із напрямів процесу, котрий послаблює результат такого впливу.*

Збільшення концентрації вихідних речовин і зменшення концентрації продуктів реакції зміщує рівновагу у бік прямої реакції.

Підвищення температури сприяє протіканню ендотермічних реакцій, а її зниження – екзотермічних.

Підвищення тисків сприяє протіканню реакцій, що йдуть зі зменшенням об'єму, а зниження тиску – протіканню реакцій, які йдуть зі збільшенням об'єму системи.

6.9. Константа рівноваги. Вираження константи рівноваги через парціальні тиски, концентрації, фугітивності й активності

Для простих реакцій або елементарних стадій складних реакцій справедливим є закон діючих мас (дії мас), установлений Гульдбергом і Вааге: *при постійній температурі швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, узятих у степенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.* Для хімічної реакції $aA + bB + dD = \text{продукти}$ на основі закону діючих мас швидкість реакції дорівнюватиме

$$v_p = -kC_A^a C_B^b C_D^d, \quad (3.25)$$

де k – коефіцієнт пропорційності, що називається константою швидкості хімічної реакції. Він залежить від природи реагуючих речовин і температури реакції. Якщо концентрації реагуючих речовин дорівнюють одиницям, то $v_p = k$.

При протіканні хімічної реакції через деякий час установлюється рівноважний стан. Це означає, що швидкості прямої та зворотної реакцій стали однаковими. Хімічна термодинаміка дозволяє обчислювати концентрації реагентів у рівноважній реакційній системі, передбачити, як будуть впливати на рівновагу зміни зовнішніх умов, і визначити умови для отримання максимального виходу продуктів.

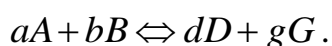
Стан істинної рівноваги характеризується такими умовами:

- за умови незмінності зовнішніх умов стан системи не змінюється;
- якщо система переходить до нового рівноважного стану внаслідок якогось зовнішнього впливу, то після припинення його дії система повертається до попереднього стану;

– за умови досягнення системою рівноваги відповідні характеристичні функції досягають екстремальних значень (максимум ентропії й мінімуми значень внутрішньої енергії, ентальпії, енергій Гіббса та Гельмгольца).

Умова незмінності рівноважного стану при незмінності зовнішніх умов для реакцій, які можуть іти як у прямому, так і в зворотному напрямках, означає, що при постійній температурі в цій реакції при будь-якому відносному складові компонентів у вихідній суміші газів співвідношення між рівноважними парціальними тисками (або концентраціями) компонентів, що виражається константою рівноваги K , є постійним, хоча склади рівноважних сумішей можуть бути різними.

Розглянемо в загальному вигляді гомогенну реакцію, яка є оборотною,



Разом з хімічною взаємодією реагентів (пряма реакція) відбуваються хімічні взаємодії між продуктами реакції (зворотна реакція). Спочатку швидкість протікання прямої реакції зменшується, а зворотної – збільшується. Коли обидві швидкості зрівнюються, то настає динамічна рівновага (хімічна рівновага). Це означає, що далі співвідношення між учасниками реакції при рівновазі не зміниться. Ясно, що зі зміною зовнішніх умов (тиск, температура) динамічна рівновага буде зміщуватися, тобто при зміні умов змінюється співвідношення між учасниками реакцій. У реакції реагують a молів речовини A і b молів речовини B (реагенти). При цьому утворюється d молів речовини D та g молів речовини G (продукти). Константи швидкостей прямої й оберненої реакцій відповідно дорівнюють k_1 і k_2 , а їх швидкості будуть такими:

$$v_{p1} = -k_1 C_A^a C_B^b;$$

$$v_{p2} = -k_2 C_D^d C_G^g.$$

За умови рівноваги $v_{p1} = v_{p2}$, отже, можна записати

$$k_1 C_A^a C_B^b = k_2 C_D^d C_G^g.$$

Звідси знаходимо відношення

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_G^g C_H^h}{C_A^a C_B^b}. \quad (3.26)$$

Якщо реакція протікає у газовій фазі, то константу рівноваги можна виразити через парціальні тиски компонентів

$$K_p = \frac{p_G^g p_H^h}{p_A^a p_B^b}. \quad (3.27)$$

При написанні констант рівноваги домовилися речовини, що є продуктами реакцій, записувати в чисельнику. Оскільки в чисельнику дробу, що виражає константу рівноваги, знаходяться парціальні тиски або концентрації продуктів реакції, а в знаменнику – вихідних речовин, то дуже великі значення константи рівноваги свідчить про те, що в рівноважній суміші дуже багато продуктів реакції й мало вихідних речовин, тобто про те, що при певній температурі в результаті прямої реакції вихідні речовини майже без остачі перетворилися в продукти реакції. Якщо ж значення константи рівноваги, навпаки, дуже мале, то це означає, що в цих умовах пряма реакція практично не йде.

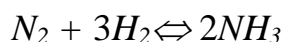
Константи рівноваги можуть бути виражені через тиски або концентрації, мольні частки чи активність залежно від умов, у яких проходять реакції. Наприклад, для суміші газів парціальні тиски пропорційні їхнім концентраціям

$$p = \frac{n}{v} RT = CRT,$$

де $C = n/v$ – молярна концентрація газу (число його молів в одному літрі). Підставивши у рівняння для K_p , одержимо

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{C_G^g C_H^h (RT)^g (RT)^h}{C_A^a C_B^b (RT)^a (RT)^b} = K_C \frac{(RT)^{g+h}}{(RT)^{a+b}} = \\ &= K_C (RT)^{g+h-(a+b)} = K_C (RT)^{\Delta n}. \end{aligned} \quad (3.28)$$

$\Delta n = g + h - (a + b)$ означає зміну числа молів при переході від реагентів до продуктів. Наприклад, у реакції



$\Delta n = 2 - (1 + 3) = -2$. Число молів зменшується на 2.

Фугітивність і активність. При розрахунку поведінки реальних газів можна використовувати рівняння стану. Але їхнє практичне застосування пов'язано з математичними труднощами при обчисленні роботи сил тиску газу. Проблему вдалося обійти, використавши для реальних газів ті ж рівняння, що і для ідеальних, але замінивши в них тиск фугітивністю (летючістю). Це допоміжна розрахункова величина, що має ті ж одиниці виміру, що і тиск. У результаті такої заміни рівняння, які описують хімічні й фізичні рівноваги в реальних системах, зберігають той же вигляд, що і для ідеальних систем.

Хімічний потенціал реального газу запишемо так:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{f}{f_0} = \mu^0 + RT \ln \tilde{f}, \quad (3.29)$$

де f – фугітивність газу; f_0 – фугітивність у стандартному стані; \tilde{f} – відносна фугітивність.

Фугітивність – це функція тиску $f = \gamma_f p$, де γ_f є безрозмірним коефіцієнтом фугітивності. Коефіцієнт фугітивності характеризує роботу, яку необхідно затратити, щоб подолати енергію взаємодії між частинками одного моля реального газу при $p, T = \text{const}$:

$$A = \mu_p - \mu_{i0} = \mu^0 + RT \ln f - \mu^0 RT \ln p = RT \ln \frac{f}{p}. \quad (3.30)$$

При зниженні тиску значення фугітивності прямує до значення тиску ідеального газу ($f \rightarrow p$), а коефіцієнт фугітивності прямуватиме до одиниці.

При розгляді рівноваг за участі конденсованих (рідких або твердих) фаз замість фугітивності використовують поняття термодинамічної активності. Активність a дорівнює відношенню фугітивності у певному стані f до фугітивності f^0 :

$$a = \frac{f}{f^0}. \quad (3.31)$$

Активність так само залежить від концентрації, як фугітивність від тиску,

$$a = \gamma_a C. \quad (3.32)$$

Хімічний потенціал газу можна виразити через активність

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a. \quad (3.33)$$

Для реальних газів можна отримати рівняння константи рівноваги, де замість парціальних тисків беруться фугітивності або активності замість концентрацій компонентів:

$$K_f = \frac{f_D^d f_G^g}{f_A^a f_B^b}; \quad K_a = \frac{a_D^d a_G^g}{a_A^a a_B^b}. \quad (3.34)$$

Усі співвідношення, що пов'язують парціальні тиски, концентрації, молярні частки, фугітивності чи активності компонентів, носять назву закону дії мас.

Обчислити значення константи рівноваги реакції за заданих умов можна, скориставшись рівнянням $\Delta G = \Delta G_T^0 + RT \ln K_p$. При рівновазі $\Delta G = 0$, отже,

$$\ln K_p = \frac{\Delta G_T^0}{RT}. \quad (3.35)$$

На цьому співвідношенні ґрунтується ентропійний спосіб обчислення констант рівноваги. Спочатку розраховують зміни ΔH_T^0 , ΔS_T^0 , ΔG_T^0 , а потім знаходять константу рівноваги.

Зпитання для самоконтролю

1. За яких умов у реакційній системі встановлюється рівновага? В чому це проявляється? Як при цьому змінюються термодинамічні функції?
2. Як виразити константу рівноваги через концентрації й тиски реактантів?
3. Функціями яких параметрів є фугітивність та активність?
4. З якою метою вводяться поняття фугітивності й активності? Які це дає переваги при розрахунку поведінки реальних газів чи розчинів порівняно з використанням рівнянь стану?
5. Розрахуйте з використанням довідкових даних коефіцієнт активності метану при 600 K і тиску 20 атм.
6. Сформулюйте й наведіть приклади використання принципу ле Шательє – Брауна.

Тема 7. Умови рівноваги фаз у багатоконпонентних системах.

Термодинамічна рівновага багатоконпонентних систем. Рівновага в гетерофазній системі. Рівняння Клаузіуса – Клапейрона Рівняння Гіббса – Дюгема Ступені вільності рівноважної термодинамічної системи. Енергія Гіббса суміші ідеальних газів.

7. УМОВИ РІВНОВАГИ ФАЗ У БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ

7.1. Термодинамічна рівновага багатоконпонентних систем

Фазові перетворення – це фізичні явища, які супроводжують процеси зміни термодинамічних умов існування системи. Знання закономірностей фазових перетворень та вміння їх прогнозувати дозволяють створювати й удосконалювати ефективні технологічні схеми промислової обробки, заводської переробки і транспортування різних речовин. Наукові дослідження фізико-хімічних явищ, що виникають при зміні термодинамічних умов існування речовини, направлені на розвиток різних методів вивчення та прогнозування фазових рівноваг. Напрямок цих досліджень визначається вимогами практики.

У термодинамічних системах одночасно в стані термодинамічної рівноваги можуть співіснувати дві або кілька фаз. Умовами рівноваги фаз є однаковість локальних значень тисків і температур у всіх точках термодинамічної системи та однаковість хімічних потенціалів кожного з компонентів у всіх співіснуючих фазах. У багатоконпонентних системах рівновага фаз настає тоді, коли значення хімічного потенціалу цього компонента в усіх фазах будуть однаковими.

Нагадаємо, що *фазою називають частину термодинамічної системи (область простору), яка є однорідною в усіх його точках за хімічним складом і фізичними властивостями (тиск, температура) і яка відділяється від інших однорідних (гомогенних) частин системи поверхнями розділу (різні фази відділені одна від одної різкими границями).*

7.2. Термодинамічна рівновага в гетерофазній системі

Фазові переходи, при котрих відбуваються випаровування і конденсація, плавлення і кристалізація, сублімація і переходи від однієї кристалічної модифікації до іншої, що супроводжуються стрибкоподібною зміною густини й ентропії, та виділяється або поглинається теплота, називають фазовими переходами першого роду. У випадку фазових переходів другого роду теплові ефекти є відсутніми, а стрибкоподібно змінюються теплоємність і коефіцієнти стискуваності та термічного розширення.

Розглянемо ситуацію, коли в ізобарно-ізотермічних умовах співіснують дві фази (1) і (2), причому спостерігається перехід речовини від фази (1) до фази (2). Запишемо зміни енергії Гіббса для i -го компонента у кожній із фаз:

$$\begin{aligned} dG^{(1)} &= \mu_i^{(1)} dn_i^{(1)}, & (dn_i^{(1)} < 0); \\ dG^{(2)} &= \mu_i^{(2)} dn_i^{(2)}, & (dn_i^{(2)} > 0). \end{aligned} \quad (2.1)$$

Таким чином, в ізобарно-ізотермічних умовах зміна енергії Гіббса кожної фази визначається добутком значення хімічного потенціалу цього компонента μ_i у кожній із співіснуючих фаз на зміну кількості цього компонента dn_i у процесі встановлення фазової рівноваги.

Загальна зміна енергії Гіббса для системи є екстенсивною величиною і визначається алгебраїчною сумою змін для всіх фаз

$$dG = dG^{(1)} + dG^{(2)} = \mu_i^{(1)} dn_i^{(1)} + \mu_i^{(2)} dn_i^{(2)}.$$

Через те що в результаті фазових перетворень кількість i -го компонента в системі зберігається, має виконуватися рівність

$$dn_i^{(2)} = -dn_i^{(1)} = dn_i.$$

Отже, загальну зміну енергії Гіббса можна записати так:

$$dG = (\mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)}) dn_i.$$

Якщо фазовий перехід здійснюється самочинно, то $dG_{p,T} < 0$. Оскільки $dn_i > 0$, маємо записати $\mu_i^{(1)} > \mu_i^{(2)}$. Отже, самочинний перехід компонента з фази (1) до фази (2) відбувається лише у тому разі, якщо хімічний потенціал цього компонента у фазі (1) буде більшим, ніж у фазі (2). Відповідно до другого закону термодинаміки, самочинний процес завжди йде у напрямі вирівнювання фактора інтенсивності.

За умови рівноваги $dG_{p,T} = 0$. Якщо $dn_i \neq 0$ (2.1), можна записати

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}. \quad (2.2)$$

Звідси випливає, що умовою термодинамічної міжфазної рівноваги в гетерогенній системі є рівність хімічних потенціалів кожного компонента в усіх тих фазах, у яких цей компонент є наявним.

Отже, необхідні (але не завжди достатні) умови термодинамічної рівноваги мають такий вигляд:

$$T^{(1)} = T^{(2)}; \quad (2.3)$$

$$p^{(1)} = p^{(2)}; \quad (2.4)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}, i = 1, \dots, K. \quad (2.5)$$

Рівності (2.3) – (2.5) називаються умовами хімічної або дифузійної рівноваги. Вони визначають рівноважний розподіл між співіснуючими фазами компонентів, кожний з яких є хімічною речовиною. Умови (2.3) – (2.5) є загальними, а окремі випадки будуть більш простими. Так, у разі, якщо підсистеми розділені жорсткою теплопровідною перегородкою, то зміни об'єму частин та масообміну між ними не виникає. Для цього випадку умовою рівноважного стану є тільки рівність температур у різних частинах підсистеми. Якщо підсистеми розділені рухомою теплопровідною перегородкою, яка не пропускає частинки системи, то умовою рівноваги між підсистемами є однакові значення в них як температури, так і тиску. Такі висновки є справедливими і для будь-якого скінченного числа аналогічних підсистем m :

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(m)}; \quad (2.6)$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(m)}; \quad (2.7)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(m)}, i = 1, \dots, K. \quad (2.8)$$

7.3. Рівняння Клаузіуса – Клапейрона

Для однокомпонентних рівноважних двофазних систем залежність між тиском, температурою, об'ємом і теплотою фазового переходу ($\Delta H_{ф.н.}$) можна визначити аналітично. Відомо, що умовою фазової рівноваги є рівність хімічних потенціалів певного компонента в усіх фазах. Якщо в ході процесу зміна числа молів i -го компонента в одній з фаз дорівнює одиниці ($\Delta n_i = 1$), то зміна енергії Гіббса цієї фази дорівнює хімічному потенціалу цього компонента μ_i ($\Delta G = \mu_i$).

Нехай при незмінних тиску, температурі й кількості молів усіх компонентів відбувається фазовий перехід першого роду. Запишемо диференціали термодинамічних потенціалів для кожної фази:

$$dG_1 = -S_1 dT + v_1 dp;$$

$$dG_2 = -S_2 dT + v_2 dp.$$

За умови рівноваги цих фаз $\mu_1 = \mu_2$, отже, $dG_1 = dG_2$. Прирівнявши праві частини відповідних рівнянь, одержимо

$$-S_1 dT + v_1 dp = -S_2 dT + v_2 dp.$$

Виділимо в цьому рівнянні зміни ентропії та об'єму і запишемо їхнє відношення

$$(S_2 - S_1)dT = (v_2 - v_1)dp;$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{v_2 - v_1} = \frac{\Delta S}{\Delta v}.$$

Зміна ентропії при фазовому переході залежить від ентальпії цього переходу $\Delta H_{\text{ф.н.}}$:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}}},$$

де $T_{\text{ф.н.}}$ – температура фазового переходу.

Підставляючи вираз для ΔS у попередню рівність, одержимо рівняння Клаузіуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}} \Delta v}, \quad (2.9)$$

де Δv дорівнює зміні об'єму речовини в результаті певного фазового переходу (сублімація, плавлення, випаровування).

Клапейрон показав, що рівняння Клаузіуса у випадках сублімації та випаровування істотно спрощується, якщо стан утвореного газу можна описати законами для ідеального газу, нехтуючи при цьому об'ємом конденсованої фази ($v_{\text{газу}} \gg v_{\text{конденс. фази}}$), тобто $\Delta v \approx v_{\text{г.}}$. Газ можна вважати ідеальним при тисках, не вищих за $5 \cdot 10^6 \text{ Па}$. Для одного моля газу

$$V_{\text{г.}} = \frac{RT}{p}.$$

Підставивши вираз для $V_{\text{г.}}$ у рівняння Клаузіуса, одержимо рівняння Клаузіуса – Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi.n.} p}{RT^2}. \quad (2.10)$$

Розділимо змінні у цьому рівнянні

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{\phi.n.} dT}{RT^2}.$$

Знайдемо неозначений інтеграл, пам'ятаючи, що $\Delta H_{\phi.n.}$ не залежить від температури,

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\phi.n.}}{R} \frac{1}{T} + const. \quad (2.11)$$

Ми одержали дуже корисне співвідношення для дослідження фазових діаграм однокомпонентних систем. Перейшовши до десяткових логарифмів, запишемо

$$\lg p = -\frac{\Delta H_{\phi.n.}}{2.303R} \frac{1}{T} + const. \quad (2.12)$$

З рівняння видно, що графік, побудований у координатах $(1/T, \lg p)$, буде прямою лінією. Означений інтеграл

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

дає співвідношення, яке використовують для експериментального визначення теплоти фазового переходу. Експериментальні результати зручно подавати через десяткові логарифми

$$2,303(\lg p_2 - \lg p_1) = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Звідси знаходимо теплоту фазового переходу

$$\Delta H_{\phi.n.} = 2,303R \frac{(\lg p_2 - \lg p_1)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}, \text{ або}$$

$$\Delta H_{\phi.n.} = 2,303R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{p_2}{p_1}. \quad (2.13)$$

З рівняння Клаузіуса (2.12) випливає, що при плавленні зміна об'єму різних речовин може мати різні знаки. Як правило, об'єм рідкої фази є більшим за об'єм твердої, тоді $\frac{dp}{dT} > 0$. Але для таких речовин, як вода, бісмут, галій і ряд сплавів усе буде навпаки.

У всіх випадках відповідно до принципу ле Шательє збільшення тиску при сталій температурі зміщує фазову рівновагу в бік того процесу, який супроводжується зменшенням об'єму системи, а значить, збільшенням густини.

7.4. Рівняння Гіббса – Дюгема

Фундаментальна рівність, яку назвали рівнянням Гіббса – Дюгема, записується так:

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^K n_i d\mu_i = 0. \quad (2.20)$$

У цьому рівнянні під знаком диференціала стоять тільки інтенсивні величини, які однакові у співіснуючих фазах за умовами рівноваги. У той же час S, V, n_i є різними для кожної з фаз (вони можуть бути однаковими для деяких фаз або випадково, або за рахунок накладення особливих умов). Рівняння (2.20) називається також рівнянням фази. Воно демонструє, що інтенсивні властивості фази – температура T , тиск p і хімічні потенціали компонентів μ_i ($i=1, \dots, K$) є залежними, і показує зв'язок між ними. Отже, з $(K + 2)$ інтенсивних змінних, які можуть бути використані для характеристики фази, тільки $(K + 1)$ можуть варіюватися незалежно: фаза має $(K + 1)$ ступенів вільності.

7.5. Ступені вільності рівноважної термодинамічної системи

Число різних фаз у термодинамічній системі позначимо буквою Φ . Числом незалежних компонентів K будемо називати найменше число речовин, за допомогою яких можна однозначно визначити склад кожної окремої фази. Це число можна одержати, якщо взяти число всіх хімічних речовин, що входять у систему, і відняти від нього число рівнянь, які

зв'язують концентрації різних речовин (рівняння стану, хімічних реакцій, початкові умови та умови електронейтральності).

Числом ступенів вільності V називають найменше число незалежних змінних (тиск, температура і концентрації речовин у різних фазах), які необхідно знати, щоб однозначно задати стан термодинамічної системи.

Правило фаз Гіббса встановлює математичну залежність між числом компонентів K і фаз Φ у рівноважній системі та числом ступенів вільності V (свободи, варіантністю).

Воно встановлює залежність між числом незалежних інтенсивних змінних, що визначають стан термодинамічної системи, яка перебуває в рівновазі, числом фаз і числом компонентів системи. Нехай система складається з K компонентів, кожний з яких наявний у всіх Φ фазах. Стан термодинамічної рівноваги даної системи, згідно з формулами (2.6) – (2.8), характеризується $(\Phi - 1)$ попарних рівностей для температур, $(\Phi - 1)$ попарних рівностей тисків у фазах, $K(\Phi - 1)$ попарних рівностей хімічних потенціалів компонентів у фазах. Тому загальне число рівнянь буде $(\Phi - 1)(K + 2)$.

Для кожної фази виконується рівняння Гіббса – Дюгема (2.20). Тому число незалежних інтенсивних змінних для кожної фази дорівнює $(K + 1)$: температура, тиск і хімічні потенціали. Число ступенів вільності V визначається різницею між числом незалежних інтенсивних змінних у фазах системи $\Phi(K + 1)$ і числом рівнянь, що характеризують фазову рівновагу,

$$V = \Phi(K + 1) - (\Phi - 1)(K + 2) = K - \Phi + 2. \quad (2.21)$$

Рівність (2.21) називають правилом фаз Гіббса. Правило фаз дає відповідь на два основних питання:

1) яким є максимально можливе число співіснуючих фаз у системі із заданим числом компонентів;

2) яким є число незалежних змінних системи, котрі потрібно задати для однозначного встановлення значень інших змінних, що характеризують цю систему.

Відповідь на перше питання така: максимальне число одночасно співіснуючих фаз є $K + 2$. При цьому система нонваріантна, тобто $V = 0$. Зміна будь-якої змінної, що визначає стан системи, призведе до зникнення однієї з фаз. Правило фаз визначає тільки максимально можливе число співіснуючих фаз, а не кількість фаз, які характеризують дану систему за різних умов. Слід зазначити, що при розрахунку числа ступенів вільності системи мають на увазі, що незалежні змінні можуть зазнавати зміни лише в тих межах, де число фаз системи не змінюється.

Запитання для самоконтролю

1. У чому полягає суть рівняння Клаузіуса про рівновагу фаз?
2. Чим відрізняється рівняння Клаузіуса – Клапейрона від рівняння Клаузіуса? Чому воно виявилось дуже корисним для практичного застосування?
3. У яких координатах інтегральна форма запису рівняння Клаузіуса – Клапейрона дає пряму лінію?
4. Що потрібно знати, щоб, використовуючи рівняння Клаузіуса – Клапейрона, експериментально визначити теплоту фазового переходу?
5. Що визначає наявність рівноваги в гетерогенній системі?
6. Що дає рівняння Гіббса – Дюгема? Чому його називають рівнянням фази?
7. Що визначають ступені вільності рівноважної термодинамічної системи? Запишіть рівняння Гіббса. На які основні питання воно дає відповідь?

Тема 8. Парорідинні рівноваги. Термодинаміка фазових перетворень. *Поняття фазової діаграми. Фазові діаграми «пара – рідина» в однокомпонентних системах. Фазові діаграми сумішей. Діаграми «тиск – температура» та «склад – температура» у двокомпонентній (бінарній) системі.*

8.1. Поняття фазової діаграми

Діаграми, на яких по осях координат відкладаються значення термодинамічних параметрів або функцій стану, називаються термодинамічними діаграмами. У випадку багатокомпонентної системи термодинамічною діаграмою є також діаграма, по осях координат котрої відкладаються термодинамічна властивість і склад.

Термодинамічні діаграми, у яких по осях координат відкладаються тиск, температура, молярний об'єм та наносяться криві фазової рівноваги, називаються фазовими діаграмами. Для багатокомпонентних систем по осях координат може відкладатися і склад.

Кривою фазової рівноваги називається лінія на фазовій діаграмі, проведена відповідно до станів рівноважно співіснуючих фаз.

Фазові діаграми корисні для кращого розуміння закономірностей парорідинної рівноваги. Існують відмінності між особливостями фазової рівноваги чистих речовин і систем, що складаються з двох і більше компонентів.

Найважливіша відмінність полягає в тому, що при фазовій рівновазі однокомпонентної системи вона розшаровується на фази, які складаються тільки з чистої речовини, а якщо система складається з двох і більше компонентів, то в загальному випадку частки компонентів у рівноважних фазах є різними. Це обумовлює виникнення вже для двокомпонентних систем таких фізичних явищ, що не спостерігаються для чистих речовин.

Для систем із числом компонентів, більшим від двох, характерними є багато фізичних явищ, які спостерігаються і в бінарних системах. Тому на основі фазових діаграм бінарних сумішей ілюструються закономірності, притаманні парорідинній рівновазі багатокомпонентних систем.

Нагадаємо правило фаз Гіббса. Якщо K – компонентна система знаходиться в стані термодинамічної рівноваги під впливом двох інтенсивних параметрів – тиску і температури, а число фаз дорівнює Φ , то число незалежних змінних, які характеризують цю систему, буде

$$V = K - \Phi + 2. \quad (8.1)$$

Змінними, що характеризують систему, є мольні частки компонентів у фазах, тиск і температура. Параметр V називається числом

термодинамічних ступенів вільності. Залежно від його значення системи поділяються на інваріантні ($B = 0$), одноваріантні ($B = 1$), двоваріантні й т.д.

8.2. Фазові діаграми «пара – рідина» в однокомпонентних системах

Залежність тиску насиченої пари чистої речовини від температури починається в потрійній точці A і закінчується в критичній точці K (рис. 8.1). Точка A називається потрійною точкою, так як вона відповідає єдиним для даної речовини значенням тиску і температури, при яких одночасно може перебувати у трифазній рівновазі «пара – рідина – тверде тіло». Це впливає з правила фаз Гіббса: при $N = 1$ і $m = 3$ число термодинамічних ступенів свободи $F = 0$.

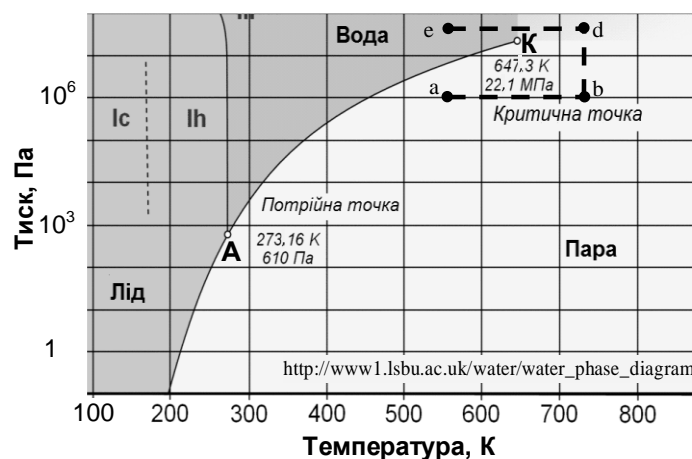


Рис. 8.1. Фрагмент фазової діаграми «тиск – температура» води (шкалу тисків подано в логарифмічному масштабі).

Температура й тиск, при яких зникає різниця у складах і властивостях рівноважних фаз суміші заданого складу, називаються критичними температурою та тиском, а сама точка K – критичною точкою. Критична точка для однокомпонентної системи визначається найвищими значеннями тиску і температури, при яких можуть співіснувати парова і рідка фази.

В області, обмеженій зліва лінією рівноваги «рідина – тверде тіло» (кривою плавлення), а знизу – кривою AK рівноваги «рідина – пара» (крива насиченої пари), речовина знаходиться в однофазному рідкому стані.

Зліва внизу від потрійної точки A проходить лінія рівноваги «газ – тверде тіло», яку називають кривою сублімації.

За будь-яких тисків нижче тиску насиченої пари або сублімації при заданій температурі речовина знаходиться в однофазному газовому стані.

Терміни «пара» і «газ» є синонімами. Слово «пара» найчастіше вживається для позначення газової фази, що знаходиться в рівновазі з

рідкою фазою. При будь-якій температурі вище критичної та будь-яких тисках $p > p_K$ речовина перебуває в однофазному стані. При будь-яких тисках вище критичного, критична ізотерма є умовною межею, що розділяє рідкий та газовий стани речовини. Оскільки при цих термобаричних умовах не існує поверхонь розділу між фазами, то перехід з рідкої фази в газову (і навпаки) відбувається при неперервній зміні властивостей речовини. Це означає, що будь-яку речовину можна перевести з газоподібного стану в рідкий (і навпаки), минаючи двофазну область. Наприклад, газ, що характеризується параметрами в точці a (рис. 3.1), у процесі ізобаричного нагрівання можна привести в стан, що відповідає точці b ; потім, підвищивши тиск вище критичного при постійній температурі, перевести речовину в закритичний стан у точці d . Далі, ізобарично зменшивши температуру нижче критичної, переводимо систему до рідкого стану в точці e .

Розглянемо властивості фазових діаграм «тиск – об’єм» (рис. 8.2, *а*) та «тиск – температура» (рис. 8.2, *б*). Як видно з рис. 8.2, *а*, при збільшенні об’єму на ділянці $a - e$ ізотерми T_4 випаровування рідини відбувається без зміни тиску з утворенням насиченої пари. При досягненні точки e зникає остання крапля рідкої фази. Тиск у точці e відповідає тиску початку конденсації (перетворення пари в рідину) при зменшенні об’єму. Конденсація при температурі T_4 представлена рухом по ділянці ізотерми від точки e до точки a . На рис. 8.2, *а* суцільною лінією виділено двофазну область. Вона утворена лініями кипіння і конденсації, що сходяться в критичній точці K . Двофазна область на $p - V$ - діаграмі (рис. 8.2, *а*) утворює купол. Точки кипіння речовини на ізотермах при різних температурах зліва від критичної утворюють лінію кипіння $AabK$, а справа від неї розташовані точки початку конденсації газової фази при зменшенні об’єму. Вони утворюють лінію $BedK$ точок роси (лінію конденсації).

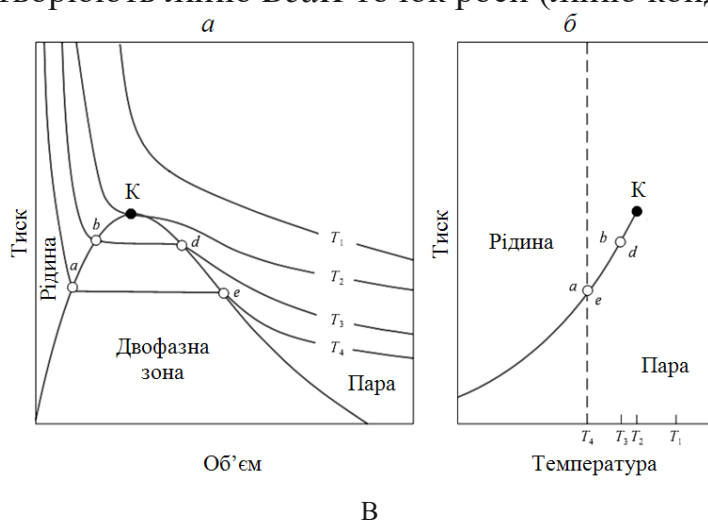


Рис. 8.2. Фазові діаграми, побудовані для однокомпонентної системи в координатах $p - V$ (*а*) і $p - T$ (*б*)

Область діаграми, розташована вище лінії кипіння ліворуч від критичної точки й обмежена критичною ізотермою, є областю існування рідкої фази. При тисках, вищих від критичного, вздовж критичної ізотерми рідка і газова фази при зміні об'єму плавно переходять одна в одну без розділення на співіснуючі рідку та газову фази. Діаграма $p - T$ (рис. 8.2, б), що відповідає діаграмі $p - V$ на рис. 3.3, а, відображає фазовий стан чистого компонента. Як видно, основною особливістю діаграми $p - T$ є збіг точок кипіння і конденсації для ізотерм, які проходять через двофазну область. У результаті, як видно з рис. 8.2, б, у випадку однокомпонентної системи лінія кипіння завжди буде збігатися з лінією конденсації.

Фазова поведінка чистого вуглеводневого компонента, наведена на рис. 8.3, теж містить кілька ізотерм. Кожна з них характеризує залежність між тиском і об'ємом при фіксованих температурах, зазначених на рисунку.

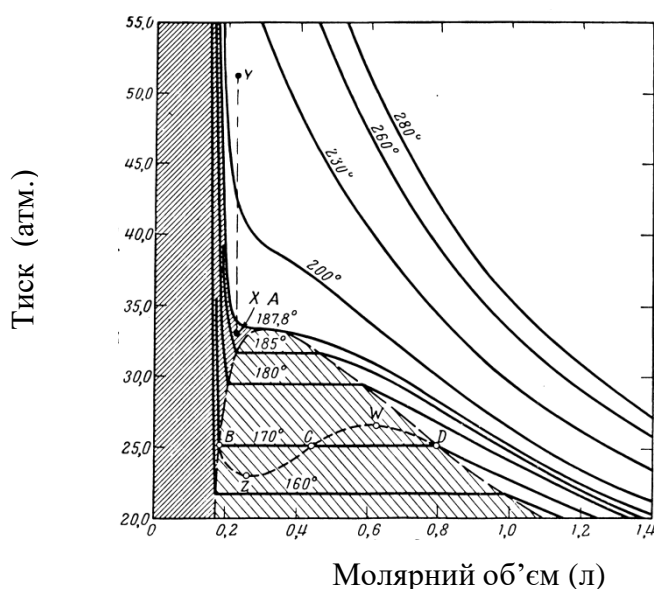


Рис. 8.3. Фазова діаграма «тиск – питомий об'єм» ізопентану C_5H_{12} . На фазовій діаграмі для однокомпонентної системи показано ряд ізотерм, одержаних при критичній температурі ($T_K = 187,8 \text{ }^\circ\text{C}$) та при $T > T_K$ і $T < T_K$ ($T_K = 187,8 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_K = 32,9 \text{ атм.}$, $V_K = 0,308 \text{ л}$). На діаграмі незаштрихована область відповідає газовій фазі, густо заштрихована – рідкій. Область, виділена пунктирною лінією і рідше заштрихована, – це зона гетерогенності, у якій співіснують дві фази: рідина і газ.

Якщо температура нижча за критичну, то будь-яка ізотерма має три характерних ділянки. Розглянемо ізотерму $T = 170 \text{ }^\circ\text{C}$. Нехай тиск спочатку є нижчим за тиск насиченої пари (газова фаза). При ізотермічному стисненні відбувається зростання густини і тиску газової фази аж до досягнення тиску насиченої пари у точці D . При цьому питомий об'єм речовини дорівнює питомому об'єму насиченої пари. Потім, при

подальшому стисненні системи, починається процес конденсації. Тиск залишається постійним і таким, що дорівнює тиску насиченої пари аж до моменту, доки вся пара не перейде у рідину. Питомий об'єм двофазної системи безперервно ізобарично зменшується від 100% насиченої пари до 100% насиченої рідини у точці B . При подальшому стисненні тиск у системі різко зростає, оскільки вся речовина переходить до рідкого стану, а рідина дуже погано піддається стисненню. Очевидно, що при розширенні системи відбувається зворотний процес переходу речовини від рідкого стану до газового через область двофазної парорідинної рівноваги. Таким чином, будь-яка ізотерма, що стосується температур, нижчих від критичної, має три характерні залежності тиску від питомого об'єму речовини: речовина в газовому стані, а тиск є меншим за тиск насиченої пари; речовина у двофазному парорідинному стані й тиск дорівнює тиску насиченої пари; речовина в рідкому стані, а тиск є вищим за тиск насиченої пари. З наближенням температури до критичної двофазна область звужується, оскільки питомі об'єми та густини рівноважних парової і рідкої фаз зближуються. При температурі, що дорівнює критичній, горизонтальна ділянка перетворюється в точку, оскільки густини парової та рідкої фаз стають однаковими, а поверхня розділу між фазами зникає. Як показує експеримент, у критичній точці прямує до нуля і теплота пароутворення. У критичній точці K ізотерма має горизонтальну дотичну й перегин, тобто

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_K, v_K} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_K, v_K} = 0. \quad (8.2)$$

8.3. Фазові діаграми сумішей

Термобаричні умови існування трифазного парорідинного стану сумішей фіксованого складу прийнято представляти на діаграмах «тиск – питомий об'єм» та «тиск – температура». Двокомпонентні системи при парорідинній рівновазі мають свої особливості, які істотно відрізняють такі системи від однокомпонентних. Для систем, що містять більше одного компонента, використовується така характеристика фази, як її склад. Склад фази визначається частками кожного компонента в суміші. У термодинаміці багатокомпонентних систем застосовується поняття мольної частки компонента в суміші, що є відношенням числа молів компонента до загального числа молів усіх компонентів суміші.

Діаграма $p - V$ (рис. 3.5, a) схематично відображає поведінку бінарної суміші, яка складається з двох гіпотетичних вуглеводневих компонентів – більш летючого (Y) і менш летючого (X) (у загальному складі переважає важчий вуглеводневий компонент). Розглянемо ізотермічне зменшення питомого об'єму газу при температурі T . Спочатку

тиск у газовій фазі буде зростати. При деякому значенні тиску p_a , що відповідає точці на лінії конденсації, утвориться перша крапля рідкої фази. При досягненні тиску p_g на лінії кипіння зникає остання бульбашка рідкої фази (при розширенні виникає перша бульбашка). У точці K при температурі T_K та тиску p_K відмінності у складах і властивостях рідкої та газової фаз зникають. Точка K є критичною. Для будь-якої суміші заданого складу в області парорідинної рівноваги існує лише одна критична точка.

Діаграма має кілька суттєвих відмінностей від діаграми чистого компонента (див. рис. 8.2, *a*):

- на діаграмі $p - T$ лінії кипіння gGK і конденсації $abcMK$, сходяться у критичній точці K , утворюють петлю, в середині якої співіснують рідка і газова фази (рис. 8,4), а на діаграмі чистого компонента лінії кипіння й конденсації збігаються;

- при збільшенні в складі суміші частки важчого компонента область двофазного існування зміщується вправо і розширюється. Її максимальні розміри зазвичай досягаються при приблизно рівних (еквімолярних) умістах компонентів X і Y ;

- для будь-яких складів бінарної суміші ліворуч від критичної ізотерми вище лінії кипіння існує лише рідка фаза. У середині області, охопленої лініями кипіння і конденсації, співіснують рідка й газова фази. Усе інше стосується газової фази, яка межує з лінією конденсації;

- для будь-якої суміші заданого складу в області парорідинної рівноваги існує лише одна критична точка;

- критичний тиск вже не є максимальним тиском існування двофазного стану. На діаграмі $p - T$ (рис. 8.4, *b*) максимальний тиск, при якому ще можуть співіснувати рідка і газова фази, визначається ізобарою, дотичною у точці G до петлі, що обмежує область гетерогенності. Ця ізобара називається криконденбарою;

- критична температура двокомпонентної системи не дорівнює максимальній температурі існування двофазного стану. Максимальна температура, при якій ще можуть співіснувати рідка і газова фази, визначається ізотермою, дотичною до петлі, що обмежує область гетерогенності у точці M . Ця ізотерма називається крикондентермою;

- на діаграмі $p - V$ чистого компонента випаровування або конденсація представлені горизонтальною лінією (тиски, при яких починається і закінчується конденсація або кипіння, є однаковими). У процесі стиснення при незмінній температурі двокомпонентної системи, в якій є рідка і газова фази (гетерогенна система), тиск монотонно зростає разом зі збільшенням кількості рідкої фази (конденсація починається при нижчому тиску, а закінчується при вищому). З фізичної точки зору це означає, що випаровування або конденсація бінарної суміші завжди супроводжуються зміною тиску;

- на петлі $gGKMcba$ (рис. 8.4, б) температура, що відповідає криконденбарі, визначається точкою G (ізотерма T_4);
- температура T_3 відповідає критичній;
- при однакових температурах тиски точок пароутворення (кипіння) для дво- і багатокомпонентних систем у координатах $(p - V)$ розташовані вище точок конденсації. Отже, неоднаковими будуть склади рідкої та газової фаз у цих точках.

На діаграмі «тиск – питомий об’єм» (рис. 8.4, а) в області, що примикає до критичної точки K , показано типові ізотерми, які відповідають критичній температурі T_K та крикондентермі T_M і криконденбарі T_G . Розглянемо ізотермічні зміни тиску в області температур T , що перевищують критичну, але менших крикондентерми (тобто $T_K < T < T_M$). Як видно, за таких умов усі ізотерми лінію конденсації будуть перетинати двічі. Поза областю, обмеженою лініями кипіння і конденсації, бінарна система завжди буде гомогенною (газова або рідка фази). У середині цієї області система є гетерогенною (у рівновазі співіснують рідка і газова фази). При ізотермічній зміні тиску відбувається перехід із газової фази в область гетерогенності й на лінії конденсації утворюється перша крапля рідкої фази. Далі кількість рідкої фази спочатку зростає, потім досягає максимуму і починає зменшуватися та зовсім зникає при повторному перетині лінії конденсації. Сказане означає, що при однаковій зміні тиску в указаному діапазоні температур у зоні гетерогенності має відбуватися зворотна (ретроградна) конденсація. Аналогічні процеси (ретроградне випаровування) відбуваються і при ізобаричній зміні температури в діапазоні тисків $p_K < p < p_G$ (від критичної температури до криконденбари).

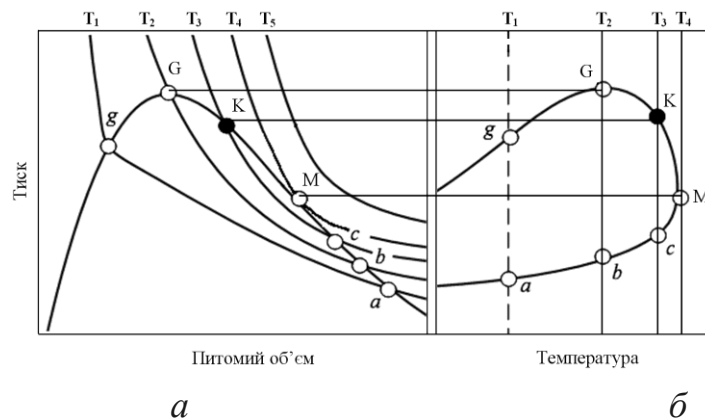


Рис. 8.4. Діаграми «тиск – питомий об’єм» і «тиск – температура» для двокомпонентної системи. На рисунках показано навколкритичну область, що включає критичну ізотерму T_K та ізотерми криконденбари T_G і крикондентерми T_M

На рис. 8.4, б зображено діаграму $p - T$, одержану з діаграми $p - V$ (рис. 8.4 а) для бінарної суміші постійного загального складу. Діаграма $p - T$ утворена лінією петлеподібної форми, яка є геометричним місцем точок з координатами, що визначаються тисками та температурами випаровування рідин і конденсації газів. Іншими словами, ця петля складається з лінії кипіння $hgfK$ та лінії конденсації $abcdK$, які сходяться у критичній точці K . За межами петлі суміш знаходиться в однофазному (гомогенному) стані. У середині петлі суміш є гетерогенною: там співіснують дві фази – рідина і газ. Вище петлі лівіше критичної точки K знаходиться зона однофазного рідкого стану. Справа від критичної точки та нижче петлі розташована зона однофазного газового стану.

8.4. Діаграма «тиск – температура»

Поняття «ретроградна конденсація» і «ретроградне випаровування» ввів І. Куен (1883 р.), який вивчав властивості сумішей вуглекислоти і хлористого етилу. Він виявив, що за певних термобаричних умов рідка фаза (хлористий етил) при підвищенні тиску може переходити в газову, тобто розчинятися в ньому. При зниженні тиску відбувається її конденсація, тобто процеси йдуть у напрямках, зворотних звичайному випаровуванню чи конденсації.

Критична температура бінарної суміші T_K знаходиться між критичними температурами компонентів $T_{K1} \leq T_K \leq T_{K2}$. Критичний тиск при збільшенні частки менш леткого компонента спочатку зростає, а потім падає: $p_K \geq p_{K1}$ і $p_K \geq p_{K2}$.

Проаналізуємо перший випадок, коли критична точка K знаходиться зліва від точки G (рис. 8.5, а). Розглянемо окремо такі два процеси:

- ізобарична зміна температури в області тисків $p_K < p < p_G$;
- ізотермічна зміна тиску при $T_K < T < T_M$.

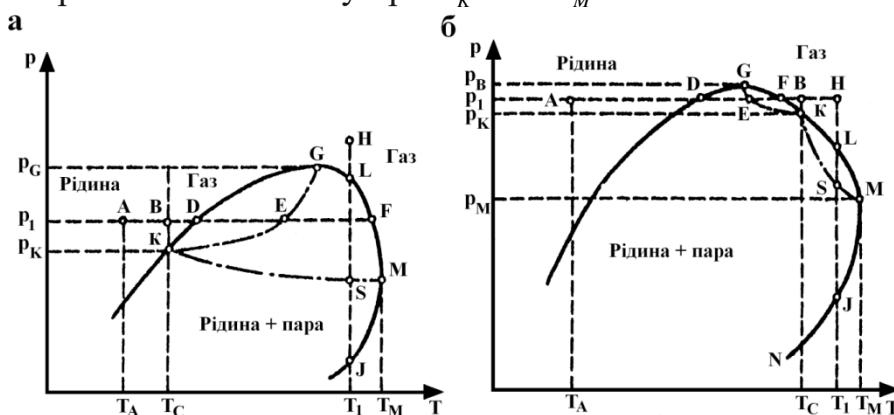


Рис. 8.5. Фазова діаграма «тиск – температура» при розташуванні критичної точки лівіше (а) і правіше криконденбари (б)

Проаналізуємо на фазовій діаграмі ізобаричний процес, що починається з точки A з координатами $p = p_A$ і $T = T_A$. У цій точці бінарна суміш перебуває у рідкому стані. При зростанні температури до критичної суміш плавно, без утворення поверхонь розділу фаз, перейде із рідкого стану в газовий. У точці D газова фаза стане насиченою, тобто з неї виділиться перша крапля рідини. При подальшому зростанні температури здійснюється ретроградний процес. Конденсується рідка фаза, кількість якої стане максимальною у точці E при температурі T_E . Отже, на відрізку DE при підвищенні температури відбувається процес ретроградної конденсації. При зниженні температури на цьому відрізку відбувається процес ретроградного випаровування рідкої фази. Чим ближчий тиск до критичного або до критонденбарі, тим коротшим буде інтервал температур, на якому відбуваються ретроградні явища. Область ретроградних явищ при ізобаричній зміні температури знаходиться всередині замкнутої кривої $KEGDK$. Лінія KEG є лінією максимальної кількості рідкої фази (максимальної конденсації). З підвищенням температури від точки E процес стає прямим і кількість рідкої фази починає падати. У точці F зникне остання крапля. Лінія KDG є лінією ретроградного кипіння.

Розглянемо ізотермічну зміну тиску при сталій температурі $T = T_H$. Процес (б) розпочнемо із точки H . У цій точці суміш перебуває у газовому стані. Будемо знижувати тиск. У точці L на лінії конденсації при тисковій p_L пара стане насиченою (утворюється перша крапля). Якщо продовжувати знижувати тиск, то кількість рідини зростатиме (ретроградний процес). У точці S кількість рідкої фази стане максимальною. При дальшому зниженні тиску процес стає прямим, маса рідкої фази зменшуватиметься і у точці J на лінії конденсації зникне остання крапля рідини. При зниженні тиску процес ретроградної конденсації відбувається на відрізку LS . Чим ближча температура до критичної або до критонденбарі, тим коротшим буде інтервал тисків, на якому відбуваються ретроградні явища. Область ретроградних явищ при ізотермічній зміні тиску обмежується замкненою кривою $KDGLFMSK$. У цьому процесі лінією максимальної конденсації стане крива KSM . Лінія $KDGLFM$ називається лінією ретроградних точок роси.

Рис. 8.5, б стосується випадку, коли критична точка знаходиться праворуч від точки G , яка відповідає критонденбарі. Як і в розглянутому вище випадку (див. рис. 8.5, а), процеси ізобаричної зміни температури і ізотермічної зміни тиску при певних термобаричних умовах супроводжуються ретроградними явищами. Вони відбуваються відповідно в областях, обмежених замкнутими лініями $KEGFK$ і $KLMSK$.

Однак, на відміну від випадку, розглянутого на рис. 8.5, *a*, в цьому випадку області ретроградних явищ мають тільки одну спільну точку – критичну точку *K* і, крім того, при ізобаричній зміні температури в області *KEGFK* (див. рис. 8.5, *б*) відбуваються інші процеси, ніж в області *KDGEK* на рис. 8.5, *a*.

Розглянемо процес ізобаричної зміни температури в області тисків $p_K < p < p_G$, починаючи з точки *A* (p_A, T_A). Ця суміш знаходиться в рідкому стані. При підвищенні температури у точці *D* суміш стає насиченою рідкою фазою, тобто з неї виділяється перша бульбашка пари (починається кипіння). При підвищенні температури спочатку протікає прямий процес утворення парової фази (кипіння). У точці *E* частка парової фази досягає максимуму. Далі з підвищенням температури процес стає ретроградним, тобто зі збільшенням температури кількість пари зменшується. У точці *F* парова фаза зникає, вся суміш знову (як і в точці *D*) стає рідкою фазою. Далі нагрів призводить до того, що при критичній температурі T_K суміш плавно перейде від рідкого стану до газового без утворення поверхонь розділу. Отже, на відрізку *EF* при підвищенні температури відбувається ретроградна конденсація, а при зниженні температури – ретроградне випаровування. В області *KLMSK* при ізотермічній зміні тиску відбуваються ретроградні процеси, аналогічні описаним вище в області *KDGLFMSK* (див. рис. 8.5, *a*). Ізотермічне зменшення тиску супроводжується процесом ретроградної конденсації, а збільшення тиску – ретроградним випаровуванням. Лінія *MSK* є кривою максимальної конденсації, а лінія *KLM* буде лінією ретроградних точок роси.

Фазова поведінка багатокомпонентних сумішей, що містять три або більше компонентів, у першому наближенні нагадує поведінку двокомпонентних сумішей. Діаграми $p - V$ і $p - T$ у них є подібними. Однак безпосереднє використання загальних принципів опису фазових перетворень, характерних для гіпотетичних моделей двокомпонентних сумішей, при описі фазової поведінки багатокомпонентних реальних є не зовсім виправданим.

Розглянемо причини виникнення ретроградних процесів.

Діаграма PVT -співвідношень (фазова діаграма) для багатокомпонентних вуглеводневих газорідинних сумішей (рис. 8.5) передбачає перехід газорідинних систем у газоподібний або рідинний стани при зміні тиску і температури при постійному об'ємі. Основними характеристиками такої діаграми є:

- 1) існування критичної точки *C*, в якій зникає відмінність між рідкою і газовою фазами;
- 2) лінії кипіння і конденсації, сходячись у критичній точці, утворюють петлю. Наявність критичної температури (P_K) і критичного тиску (T_K) означає існування областей ретроградних явищ;

3) наявність області повного випаровування рідини, розташованої нижче точок роси.

8.5. Діаграма «склад – температура» у двокомпонентній (бінарній) системі ($V = const, p = const$)

По горизонталі відкладаємо склад системи (масова або молярна частки). По вертикалі – температуру. На діаграмі «склад – температура» (рис. 8.6) нижня лінія є лінією кипіння, а верхня – лінією конденсації (точок роси). Точки на лінії кипіння мають координати, що вказують на склад бінарної суміші (вісь абсцис) і температуру, при якій ця суміш починає кипіти (вісь ординат). Область фазової діаграми нижче лінії кипіння є гомогенною рідкою фазою (розчин двох речовин). Вище лінії конденсації може існувати лише газ такого ж складу, як і відповідна рідка фаза. Між цими лініями знаходиться область гетерогенності. Тут у стані рівноваги співіснують рідка і газова фази. Умовою рівноваги є однаковість температур рідкої і газової фаз. Точки, що визначають склади цих фаз, знаходяться на кінцях відрізка ізотерми, які лежать на лініях конденсації та кипіння. Відрізок, який з'єднує ці точки, називається нодою. Як видно, склади рівноважних рідкої і газової фаз будуть однаковими лише в точках, що відповідають чистим речовинам A та B . Температури кипіння чистих речовин відповідно дорівнюють T_A і T_B . У цих точках сходяться лінії кипіння і конденсації. Іноді при змішуванні двох речовин і певному співвідношенні між компонентами утворюються такі суміші, у яких склади рівноважних газової та рідкої фаз будуть однаковими. Такі суміші називають азеотропними. Точки на фазовій діаграмі, що відповідають азеотропним сумішам, характерні тим, що в них сходяться лінії кипіння й конденсації, як і для чистих речовин.

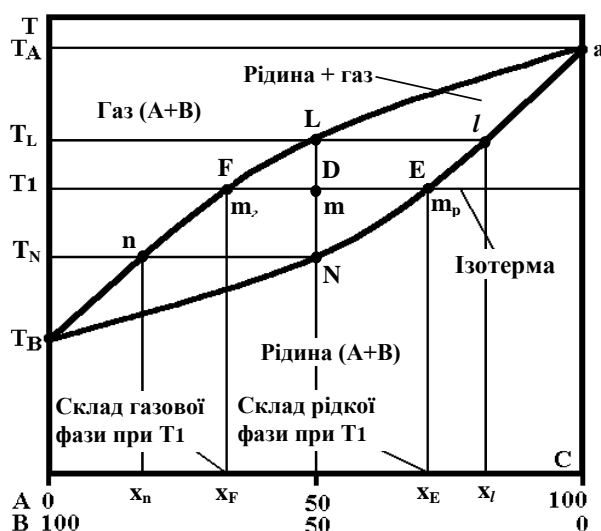


Рис. 8.6. Діаграма «температура – склад» для бінарної системи ($p = const, V = const$)

Розглянемо зміну фазового стану бінарної системи при ізотермічній зміні її складу ($T = T_1$). Склади рівноважних рідкої і газової фаз визначаються абсцисами точок E і F . Зліва від точки F існує лише газ. При зростанні вмісту речовини A у точці F утворюється перша крапля рідкої фази. Далі на відрізку FE зі збільшенням вмісту речовини A склади рідкої і газової фаз не змінюються, але постійно зростає кількість рідкої фази, а маса газової зменшується. У точці E зникає остання бульбашка газової фази.

Тепер розглянемо ізоконцентраційну зміну температури бінарної системи складу $x_A = 0,5$, починаючи від точки D . З ростом температури ($T > T_1$) кількість рідкої фази зменшується, і в точці L зникає остання крапля. Її склад визначається координатою x_l . При зменшенні температури буде зменшуватися кількість газової фази. У точці N зникає остання бульбашка. Склад газової фази визначається абсцисою точки n .

Для визначення кількостей співіснуючих рідкої і газової фаз застосовують *правило важеля*. Якщо m_g – кількість газової фази, а m_r – рідкої, то $m_g + m_r = m$ – загальна кількість речовини у співіснуючих фазах. Існують прості залежності між кількостями речовини у співіснуючих фазах і відповідними відрізками ноди, а саме: $ED \cdot m = EF \cdot m_a$ або $FD \cdot m = FE \cdot m_p$.

Знаючи загальну масу або кількість молів речовини в обох фазах та довжини відповідних відрізків ноди, можна легко знайти маси співіснуючих рідкої і газової фаз.

Контрольні запитання

1. Для чого потрібні фазові діаграми? Яку інформацію вони несуть?
2. У чому полягають основні відмінності між фазовими діаграмами чистих речовин і багатокомпонентних сумішей?
3. Які ви знаєте типи фазових діаграм?
4. Накресліть фазові діаграми для чистої речовини в координатах «тиск – температура» та «тиск – об'єм» і дайте повну характеристику цих діаграм. Що ви знаєте про потрійну і критичну точки на цих діаграмах?
5. Дайте повну характеристику ізотермам, що стосуються до критичної температури та температур, вищих і нижчих за критичну.
6. Дайте характеристику фазових діаграм сумішей. У чому полягає принципова відмінність цих діаграм від побудованих для чистих речовин?
7. Які фізичні явища мають місце у точках на лініях конденсації (точок роси) й кипіння (лінії насичення)?
8. Як на фазовій діаграмі визначити області співіснування фаз та області гомогенності?
9. За яких умов може відбуватися ретроградна конденсація?

Рекомендована література

Базова

1. Лобурець А.Т., Заїка С.О. Навчальний посібник із дисципліни «Хімічна термодинаміка». – Полтава: ПолтНТУ, 2016.
2. Ковальчук Є.П. Фізична хімія [Текст] / Є.П. Ковальчук, О.В. Решетняк. – Львів : Видавничий центр ЛНУ, 2007. – 800 с.
3. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія [Текст] / В.І. Гомонай. – Вінниця : Нова книга, 2007. – 496 с.
4. Костржицький А.І. Фізична і колоїдна хімія / А.І. Костржицький, В.М. Тіщенко, О.Ю. Калінков, О.М. Берегова. – Київ : Центр навчальної літератури, 2008. – 496 с.
5. Стромберг А.Г. Физическая химия [Текст] / А.Г. Стромберг – М. : Высш. шк., 2001. – 527 с.
6. Семиохин И. Физическая химия [Текст] / И. Семиохин. – М. : МГУ, 2001. – 272 с.
7. Л.М. Солдаткіна. Хімічна термодинаміка в схемах, таблицях, формулах, рисунках [Текст]. Л.М. Солдаткіна. – Одеса : «Одеський національний університет», 2012. С. – 101.
8. Мечковский Л.А., Блохин А.В. Химическая термодинамика. Часть I. Курс лекций. Минск, БГУ. 2010. С. <http://www.bsu.by/Cache/pdf/363363.pdf>
9. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика / М.Х. Карапетьянц. – М.: Химия, 1975. – 584 с
10. Термодинамика равновесия жидкость – пар / А.Г. Морачевский, Н.А. Смирнова, Е.М. Пиотровская и др.; под ред. А.Г. Морачевского. – Л.: Химия, 1989. – 344 с.
11. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2-х ч. Ч. 1 / Пер. с англ. С. Уэйлес. – М.: Мир, 1989. – 304 с.
12. http://liber.onu.edu.ua/pdf/soldatkina_termodinamika.pdf

Допоміжна

1. Цветкова Л.Б. Фізична хімія: теорія і задачі: навч. посібник.-Львів: Магнолія,2008.-415 с.
2. Чумак В.Л. Фізична хімія: Підручник/ В.Л. Чумак, С.В. Іванов.-К.: Книжкове вид-во НАУ, 2007.-648 с.
3. Практикум по физической химии [Текст] / Под ред. С.В. Горбачёва. – М. : Химия, 1982. – 400 с.
4. Практические работы по физической химии [Текст] / Под ред. К.П. Мищенко. – Л. : Химия, 1982. – 400 с.
5. Практикум по физической химии [Текст] / Под ред. И.В. Кудряшова. – М. : Высш. шк., 1986. – 495 с.
6. Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля [Текст] / Под ред. С.Ф. Белявского. – М. : Высш. шк., 1979. – 136 с.
7. Практические работы по физической химии [Текст] / Под ред. К.П. Мищенко. – Л. : Химия, 1982. – 400 с.
8. Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля [Текст] / Под ред. С.Ф. Белявского. – М. : Высш. шк., 1979. – 136 с.
9. <http://bek.sibadi.org/fulltext/epd678.pdf>
10. <http://www.bsu.by/Cache/pdf/451673.pdf>

ЗМІСТ

Лекція 1. Вступ до хімічної термодинаміки.	3
Лекція 2. Перший закон термодинаміки.	11
Лекція 3. Другий і третій закони термодинаміки.	20
Лекція 4. Характеристичні функції в термодинаміці.	33
Лекція 5. Використання рівнянь Максвелла для виведення різних термодинамічних співвідношень.	42
Лекція 6. Кінетика хімічних реакцій.	51
Тема 7. Умови рівноваги фаз у багатокомпонентних системах	65
Тема 8. Парорідинні рівноваги. Термодинаміка фазових перетворень.	73