

Міністерство освіти і науки України
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-
ДОРОЖНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ

Т. О. НЕНАСТІНА,
Л. М. ЄГОРОВА,
В. В. ДАЦЕНКО

«ФІЗИЧНА ХІМІЯ»
Частина 1

Навчальний посібник

Рекомендовано Вченою Радою Харківського національного
автомобільно-дорожнього університету

Харків
ХНАДУ
2025

УДК 504 (075)

ББК 24 я 73

Рецензенти:

Завідувач кафедри фізичної хімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», д-р техн. наук, професор, *М. Д. Сахненко*;

Старший науковий співробітник кафедри біотехнології та хімії Полтавського державного аграрного Університету, д-р хім. наук, *Т. В. Сахно*;

Професор кафедри спеціальної хімії та хімічної технології Національного університету цивільного захисту України, д-р техн. наук, професор, *О. О. Кірєєв*;

Завідувач кафедри екології Харківського національного автомобільно-дорожнього університету, д-р техн. наук, професор, *Н. В. Внукова*;

Рекомендовано Вченою Радою Харківського національного автомобільно-дорожнього університету (дозвіл № 75/25/6.14 від 28 березня 2025 р.)

Т. О. Ненастіна, Л. М. Єгорова, В. В. Даценко

Фізична хімія. Частина 1: навчальний посібник. – Харків: ХНАДУ, 2025. – 138 с.

Навчальний посібник призначений для підготовки студентів галузі знань G «Інженерія, виробництво та будівництво» спеціальності 1G «Хімічні технології та інженерія» дисципліни «Фізична хімія». У посібнику наведено теоретичний матеріал до розділів «Термодинаміка», «Хімічна рівновага», «Фазова рівновага».

ДК 504 (075)

ББК 24 я 73

© Т. О. Ненастіної,

Л. М. Єгорова, В. В. Даценко

© Харківський національний автомобільно-дорожній університет

ВСТУП

Формування фізичної хімії як науки. Історичний огляд

Поняття «фізична хімія» з'явилося ще у XVII столітті, проте широкого поширення набуло лише у XVIII столітті. У першій половині XVIII століття було опубліковане видання під назвою «Фізична хімія», яке описувало фізико-хімічні явища, що відбуваються в природі. У той час хімію розглядали як мистецтво розділення речовин на складові частини (аналіз) та створення нових сполук із цих елементів (синтез), але такі уявлення ще не мали наукового підґрунтя. Основною метою вчених того періоду було перетворення хімії з ремесла на справжню науку. Наприклад, фізика стала самостійною наукою багато в чому завдяки працям Ісаака Ньютона, тоді як розвиток хімії значною мірою був зумовлений дослідженнями Михайла Ломоносова. Він наголошував на важливості тісного взаємозв'язку між фізикою та хімією, зазначаючи: «Обидві науки завдяки взаємній допомозі отримують потужний розвиток, оскільки легше розпізнати приховану природу тіл, об'єднавши фізичні істини з хімічними».

Саме М. Ломоносов першим запропонував термін «фізична хімія» та сформулював її визначення у 1752–1754 роках: «Фізична хімія – це наука, що на основі фізичних законів та експериментальних досліджень пояснює процеси, які відбуваються в складних речовинах під час хімічних реакцій». Він також розробив першу програму фізико-хімічних досліджень, головну роль у якій відігравали кількісні вимірювання. Його науковий підхід можна узагальнити у фразі: «Перевіряти все, що можна виміряти, зважити та визначити розрахунками».

Як окрема наукова дисципліна фізична хімія набула визнання у 1887 році, коли у Лейпцизькому університеті було створено першу кафедру фізичної хімії, яку очолив видатний хімік В. Оствальд. Протягом XIX – XX століть ця галузь науки значно розвинулася завдяки дослідженням таких учених, як В. Гіббс, Д.

Менделєєв, Я. Вант-Гофф, В. Оствальд, С. Арреніус, А. Ле-Шательє, В. Нернст та інших. Внаслідок цього сформувалася так звана класична фізична хімія, яка охоплювала термодінаміку, електрохімію, фазові рівноваги, вчення про розчини та хімічну кінетику.

На початку ХХ століття класична фізична хімія зазнала значних змін, оскільки гостро постало питання про наукове обґрунтування будови атомів та природи хімічного зв'язку. Відповіді на ці питання дала фізика, зокрема квантова теорія, яка пояснила структуру атомів та механізм утворення хімічних зв'язків. Сучасна фізична хімія, окрім класичних напрямів, також вивчає будову атомів і молекул, природу хімічного зв'язку та хімічну кінетику.

1. РОЗДІЛ

ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА РІВНОВАЖНИХ СИСТЕМ. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ

Хімічна термодинаміка рівноважних систем вивчає енергетичні та ентропійні аспекти хімічних і фізичних процесів, що відбуваються в умовах рівноваги. Вона базується на фундаментальних законах термодинаміки і дозволяє передбачити напрямок протікання реакцій, умови досягнення рівноваги та рівноважний склад системи. Основні поняття, такі як внутрішня енергія, ентальпія, вільна енергія, ентропія та хімічний потенціал, є ключовими для аналізу термодинамічної поведінки речовин. Знання цих принципів є важливим для раціонального проектування хімічних процесів у промисловості, включаючи і будівельну галузь.

1.1 Предмет і задачі хімічної термодинаміки

Основна мета *фізичної хімії* – це прогнозування перебігу хімічних процесів у часі, а також визначення кінцевого стану рівноваги в різних умовах на основі знань про будову та властивості молекул речовин, що входять до складу системи. Інакше кажучи, фізична хімія використовує закони фізики для пояснення хімічних явищ. Вона поділяється на кілька основних розділів:

- *Хімічна термодинаміка* – досліджує фундаментальні закони термодинаміки (перший і другий), що дозволяють визначати кількість тепла, яке виділяється або поглинається під час процесів, оцінювати можливість самовільного перебігу реакцій у певному напрямку, а також аналізувати умови рівноваги та вплив зовнішніх факторів на зміщення процесів.

- *Термодинаміка розчинів* – займається дослідженням природи, внутрішньої структури та ключових властивостей

розчинів. Її завданням є вивчення функціональної залежності між концентрацією компонентів та їхньою хімічною природою.

- *Фізико-хімічний аналіз багатофазних гетерогенних систем* – вивчає фазові рівноваги у системах з одним, двома або трьома компонентами, аналізує фазові діаграми та методи дослідження подібних систем.

- *Електрохімія* – розглядає взаємозв'язок між хімічними та електричними перетвореннями, включаючи властивості розчинів електролітів, їхню електропровідність, процеси електролізу, роботу гальванічних елементів і явища електрохімічної корозії металів.

- *Хімічна кінетика та каталіз* – вивчає швидкість хімічних реакцій та механізми їхнього перебігу, а також вплив каталізаторів на реакційні процеси.

Термодинаміка як наука займається дослідженням перетворень теплової та механічної енергії в рівноважних системах і процесах, що ведуть до досягнення рівноваги.

Основна мета хімічної термодинаміки – визначити, чи можлива хімічна або фізико-хімічна зміна за заданих умов, який буде її напрям і яка енергетична вигода або витрата пов'язана з її перебігом. Вона дозволяє оцінити енергетичні характеристики реакцій (тепловий ефект, роботу, зміну ентропії, вільної енергії), встановити умови хімічної рівноваги, спрогнозувати напрям самочинного перебігу процесу без експерименту, описати вплив температури, тиску, складу на положення рівноваги, оптимізувати промислові та лабораторні хімічні процеси з погляду енергетичної доцільності.

Головним об'єктом вивчення термодинаміки є *термодинамічна система*. Системою називають окреме тіло або групу тіл, які фактично або умовно відокремлені від навколишнього середовища. Наприклад, термодинамічною системою може бути реакційна посудина, хімічна реакційна суміш у реакторі, цементна суміш, система "метал–корозійне середовище" і навіть організм людини. З іншої сторони

термодинамічні системи це сукупності тіл або речовин, які розглядаються як єдине ціле для вивчення термодинамічних процесів, таких як теплообмін, фазові переходи, хімічні реакції тощо.

До *основних задач хімічної термодинаміки* можна віднести:

1. Формалізація першого і другого законів термодинаміки для хімічних систем.

2. Визначення змін ентальпії (ΔH), вільної енергії Гіббса (ΔG), ентропії (ΔS).

3. Побудова та інтерпретація фазових діаграм, рівноважних станів.

4. Розрахунок рівноважних констант реакцій залежно від температури та тиску.

5. Аналіз умов самочинного перебігу фізико-хімічних процесів.

6. Використання правила фаз Гіббса для аналізу багатокомпонентних систем.

Крім того, практичне значення хімічної термодинаміки виходить далеко за межі лабораторії: її принципи використовуються у будівництві, матеріалознавстві, енергетиці, екології, харчовій та фармацевтичній промисловості. Наприклад, у будівництві термодинамічні розрахунки допомагають визначати теплоту гідратації цементу, прогнозувати поведінку будівельних матеріалів за різних температурних режимів, оцінювати корозійну стійкість конструкцій.

1.2 Основні поняття та визначення термодинаміки

Оточуюче середовище – це сукупність всіх об'єктів, які перебувають у безпосередньому або опосередкованому контакті із системою. Прийнято вважати, що воно має настільки великі розміри, що обмін теплом із системою не впливає на його температуру. Наприклад, вогнище та навколишній простір.

Відповідно систему можна класифікувати (рис.1.1) на відкриту, закриту та ізольовану.

Термодинамічні системи можуть бути гомогенними або гетерогенними.



Рисунок 1.1. Типи систем

Гомогенні системи складаються з однієї фази, тобто мають однакові фізичні та хімічні властивості в усьому об'ємі. Ці системи не мають поверхонь розділу між частинами, оскільки всі частини є ідентичними за складом і властивостями. Прикладами можуть бути: чистий газ (наприклад, кисень), розчин кухонної солі у воді, рідке залізо при однаковій температурі і тиску.

Гетерогенні системи містять дві або більше фази, розділені поверхнями розділу. Властивості речовин на таких поверхнях змінюються стрибком – тобто різко. Типовими прикладами

гетерогенних систем є: вода з льодом (дві фази – рідина і тверде тіло), суміш нафти та води (дві рідкі фази), газ у контакті з рідиною (наприклад, газувана вода).

Фаза – це частина термодинамічної системи, обмежена від інших частин поверхнею розділу, під час переходу скрізь яку властивості міняються стрибком. Тобто між різними фазами існують межі, на яких змінюються параметри (щільність, температура, склад тощо). Фаза може бути: газоподібною (пара води), рідкою (вода), твердою (лід), або навіть плазмовою (іонізований газ).

Ще одне важливе поняття термодинаміки – *компонент*. Компонентом термодинамічної системи називають будь-яку індивідуальну речовину, що входить до системи, яку з неї можна виділити і яке може існувати в вільному вигляді. Наприклад, у системі вода + сіль існує два компоненти: H_2O і NaCl , а у системі, що складається з льоду, води і водяної пари – лише один компонент (H_2O), але три фази.

Термодинамічний стан системи можна охарактеризувати набором її фізичних і хімічних властивостей. Усі величини, що характеризують будь-яку властивість аналізованої системи, називаються термодинамічні параметри (табл. 1.1).

До термодинамічних параметрів можна віднести температуру (T), тиск (P), об'єм (V) та кількість молей усіх компонентів що входять до системи та ін.

Всі термодинамічні параметри діляться на екстенсивні та інтенсивні.

Екстенсивні параметри характеризують загальну кількість речовини або енергії в системі та мають властивість адитивності, тобто *при об'єднанні двох однакових систем значення екстенсивного параметра подвоюється*. Окрім маси (m), об'єму (V) та кількості молей (n), до них також належать теплота (Q), ентропія (S), внутрішня енергія (U), ентальпія (H), вільна енергія (F) та вільна ентальпія (G). Приклад: якщо з'єднати два контейнери з газом, кожен по 2 м^3 об'єму, то

сумарний об'єм буде 4 м^3 – об'єм адитивний, отже екстенсивний параметр.

Таблиця 1.1 – Термодинамічні параметри

Змінні			
Внутрішні	Зовнішні	Екстенсивні	Інтенсивні
1	2	3	4
Залежать тільки від властивостей системи	Визначаються властивостями і координатами тіл в навколишньому середовищі	Залежать від кількості речовини	Не залежать від маси
густина ρ , внутрішня енергія U , ентропія S , коефіцієнт термічного розширення	Маса або кількість компонентів n , напруженість електричного поля і т.д.	Об'єм V , енергія U , ентропія S , теплоємність C , і т.д.	Температура T , густина ρ , тиск P , хімічний потенціал μ , електродний потенціал E , поверхневий натяг σ і т.д.

Інтенсивні параметри, навпаки, не залежать від кількості речовини в системі. Вони характеризують стан системи в певній точці, а не всю систему загалом. При поділі системи на частини значення інтенсивного параметра не змінюється. Це, наприклад, температура (T), тиск (P), густина (ρ), питома теплоємність (c) та хімічний потенціал (μ). Приклад: якщо розрізати металеву пластину навпіл, температура обох половин залишиться однаковою – температура є інтенсивним параметром.

Щоб зробити параметр інтенсивним, екстенсивну величину можна поділити на кількість речовини або об'єм. Наприклад,

якщо поділити внутрішню енергію на кількість молей, отримаємо мольну внутрішню енергію – інтенсивний параметр (табл.1.2).

Таблиця 1.2 – Перетворення інтенсивних величин в екстенсивних параметрів

Екстенсивна величина	Нормування	Інтенсивна форма
Внутрішня енергія U	U/n або U/m	Мольна або питома енергія
Ентальпія H	H/n або H/m	Мольна/питома ентальпія
Ентропія S	S/n	Мольна ентропія
Об'єм V	V/n або V/m	Мольний або питомий об'єм

Стан системи визначається сукупністю її термодинамічних параметрів, які можуть бути взаємопов'язані рівнянням стану. Найбільш простою термодинамічною системою є ідеальний газ – фізична модель (абстракція), у якій передбачається, що його молекули не мають власних розмірів і не взаємодіють одна з одною на відстані. Рівняння стану для ідеального газу описується рівнянням Менделєєва-Клапейрона:

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

$$\text{або } f(n, P, V, T) = 0. \quad (1.2)$$

Однак, для більшості реальних систем загальні рівняння стану (1.2) невідомі, або занадто складні та недостатньо точні, що змушує використовувати приватні взаємозв'язки окремих властивостей за сталості інших.

Термодинамічна *рівновага* – це стан системи, в якому всі макроскопічні параметри (температура, тиск, об'єм, склад тощо) залишаються постійними з часом, за умови, що на систему не діють зовнішні сили або вона ізольована. Такий стан називають рівноважним або стаціонарним (якщо розглядати відкриті

системи, в яких можливий обмін з навколишнім середовищем, але параметри незмінні в часі).

Розрізняють **нормальні** та **стандартні** умови існування рівноважних систем. Нормальним умовам відповідає: $P = 1$ атм (101,325 кПа), $T = 273,15$ К ($t = 0$ °С); стандартним згідно з ІУРАС: $P = 1$ атм, $T = 298,15$ К ($t = 25$ °С). На практиці нормальні умови використовують для вимірювання та порівняння фізико-хімічних властивостей речовин, а стандартні умови – для розрахунків стандартних величин, таких як стандартна ентальпія, вільна енергія Гіббса, хімічний потенціал тощо.

Термодинамічний процес є зміною стану системи, що супроводжується зміною хоча б одного її параметра, який наприкінці процесу набуває певного значення. Розрізняють ізотермічні ($T = \text{const}$), ізобаричні ($P = \text{const}$), ізохоричні ($V = \text{const}$), адіабатичні ($Q = 0$), екзотермічні ($Q < 0$) та ендотермічні ($Q > 0$) процеси.

Термодинамічні процеси можуть бути *самочинними* та *несамочинними*. В самочинних процеси відбуваються без зовнішнього втручання, тобто без підведення енергії або роботи ззовні. Вони енергетично вигідні, зазвичай супроводжуються зростанням ентропії в ізольованих системах. До прикладів таких процесів можна віднести теплопередачу від гарячого тіла до холодного, розчинення солі у воді, окиснення металу (корозія) та ін. Несамочинні процеси вимагають постійного підведення енергії ззовні. У природних умовах такі процеси самі по собі не відбуваються, але їх можна здійснити за рахунок енерговитрат. В якості прикладів можна привести: стиснення газу, електроліз води, примусове охолодження тіла нижче температури навколишнього середовища.

Ще одне поняття які потрібно ввести – це *оборотні* та *необоротні* процеси. Оборотний термодинамічний процес (табл.1.3) – це процес, який може бути проведений у зворотному напрямку без того, щоб у системі чи навколишньому середовищі залишилися будь-які зміни.

Таблиця 1.3 – Приклади оборотних процесів

Процес	Пояснення
Ізотермічне розширення газу в поршні	Відбувається при постійній температурі. Якщо поршень рухається дуже повільно, газ завжди перебуває в рівновазі, і процес можна повернути назад без втрат.
Фазовий перехід при температурі рівноваги (лід ↔ вода)	Якщо лід тоне при точно 0 °С, а тепло підводиться/відводиться дуже повільно, процес оборотний. Можна заморозити воду назад без змін у системі.
Рівноважна хімічна реакція	Наприклад: $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$. Якщо підтримуються умови рівноваги (температура, тиск), реакцію можна зупинити або змінити напрямком.
Ідеальне стискання газу	Якщо газ стискається повільно і без тертя, процес оборотний, бо всі проміжні стани зберігають рівновагу.

Тобто оборотність можлива лише за нескінченно повільного перебігу (рівноважного стану) і відсутності тертя, втрат тепла, і т.д.

Необоротний процес (табл. 1.4) не можна провести у зворотному напрямку без змін у системі чи середовищі. Усі реальні процеси в природі є необоротними через втрати енергії (наприклад, у вигляді тепла, тертя, дисипації).

Таблиця 1.4 – Приклади необоротних процесів

Процес	Пояснення
1	2
Вільне розширення газу у вакуум	Газ швидко займає весь доступний об'єм. При цьому не виконується робота і не відбувається теплообмін – повернути процес без затрат енергії неможливо

1	2
Корозія металу	Утворення оксидів на поверхні металу –це складний хімічний процес, що необоротний без додаткової обробки
Горіння палива	Реакція супроводжується виділенням великої кількості теплоти. Окиснення органічних речовин до CO_2 і H_2O необоротне в побутових умовах
Теплопередача від гарячого тіла до холодного	Коли тепло переходить від гарячого предмета до холодного, цей процес самочинний, але повернути тепло назад без зовнішньої енергії неможливо
Розчинення солі у воді	Сіль самочинно розчиняється у воді – без застосування спеціальних умов назад відокремити сіль у початковому стані неможливо

Питання для самоконтролю

1. Що вивчає термодинаміка та які завдання вона вирішує?
2. Що розуміють під термодинамічною системою?
3. Які системи класифікують як гомогенні, гетерогенні, відкриті, закриті та ізольовані?
4. Які характеристики системи визначаються як параметри її стану? Яким чином вони взаємопов'язані?
5. Сформулюйте та проаналізуйте рівняння стану ідеального газу.
6. Який стан системи вважається рівноважним? Що таке нормальні та стандартні умови?
7. Які властивості термодинамічної системи є функціями її стану?
8. Що таке термодинамічний процес? Які види термодинамічних процесів існують?
9. Дайте визначення рівноважного процесу та поясніть, чим він відрізняється від нерівноважного.

10. Як з точки зору термодинаміки визначають оборотні та необоротні процеси? У чому полягають їхні відмінності?

2. РОЗДІЛ

ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

В цьому розділі буде розгорнуто перший закон термодинаміки формулює фундаментальний принцип збереження енергії в термодинамічних процесах: енергія не виникає і не зникає, а лише перетворюється з однієї форми в іншу. У цьому контексті теплота, підведена до системи, частково накопичується у вигляді внутрішньої енергії, а частково використовується для виконання роботи. Цей закон є основою для аналізу теплових і механічних процесів у хімії, фізиці, техніці та будівництві.

2.1 Нульовий закон термодинаміки. Температура

Якщо поняття основних термодинамічних параметрів ми можемо взяти з інших наук (об'єм-геометрія, тиск-фізика та ін), то нульовий закон термодинаміки, незважаючи на свою простоту, є фундаментальним для всієї термодинаміки, оскільки саме на його основі формується поняття температури як міри теплового стану системи.

Нульовий закон термодинаміки (закон теплової рівноваги, або принцип Фаулера) – дві системи, що перебувають у тепловій рівновазі з третьою, знаходяться у тепловій рівновазі одна з одною (рис. 2.1).

$$\begin{array}{c} T_1=T_3, T_2=T_3, \\ \Downarrow \\ T_2=T_1 \end{array}$$

Рисунок 2.1. Принцип нульового закону

Існує декілька температурних шкал, що застосовуються для вимірювання температури:

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

Абсолютну шкалу температури запровадив Вільям Томсон (лорд Кельвін), тому її також називають шкалою Кельвіна або термодинамічною температурною шкалою. Вона використовує кельвін (К) як основну одиницю вимірювання.

Ця шкала названа абсолютною, оскільки її нижня межа визначається абсолютним нулем – мінімально можливою температурою, за якої припиняється тепловий рух частинок, і з речовини неможливо видалити більше теплової енергії.

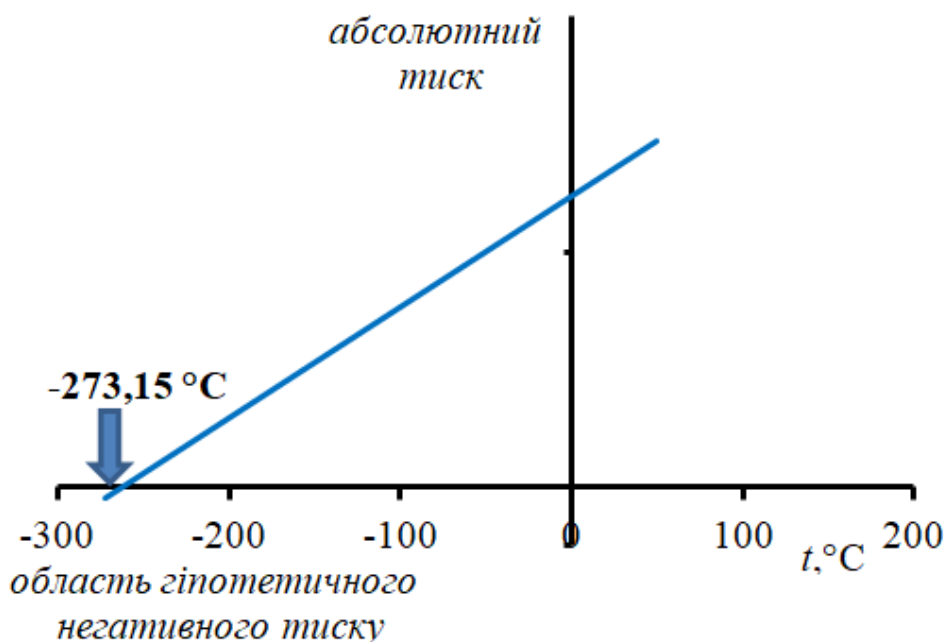


Рисунок 2.2. Визначення абсолютної температури

Шкала Цельсія, розроблена Андерсом Цельсієм у 1742 році, використовує точку плавлення льоду як $0 ^\circ\text{C}$, а температуру кипіння води за стандартного атмосферного тиску – як $100 ^\circ\text{C}$.

Один градус Цельсія еквівалентний одному кельвіну за величиною зміни температури.

Зв'язок між температурами в шкалах Цельсія (t , °C) і Кельвіна (T , K) визначається рівнянням:

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273,15 \quad (2.1)$$

Фаренгейт (1724 р.) розробив свою шкалу на основі власних експериментів. Він використав суміш льоду, води і солі як нижню референтну точку (0 °F), температуру людського тіла приблизно 96 °F (у сучасному перерахунку – 98,6 °F), а також температуру замерзання води – 32 °F.

Зв'язок між шкалами Фаренгейта (°F) і Цельсія (°C) виражається формулою:

$$t(^{\circ}C) = (t(^{\circ}F) - 32) \cdot \frac{5}{9} \quad (2.2)$$

Відповідно, перехід між шкалами Кельвіна та Фаренгейта здійснюється за формулою:

$$T(K) = (t(^{\circ}F) + 459,67) \cdot \frac{5}{9} \quad (2.3)$$

Шкала Фаренгейта має перевагу в тому, що вона дає більшу роздільну здатність у звичних для людини діапазонах температур (наприклад, зміни температури повітря на 1 °F сприймаються точніше, ніж на 1 °C). Однак у наукових дослідженнях та більшості країн світу використовується шкала Цельсія або Кельвіна.

Ще одну температурну шкалу запропонував шотландський інженер і фізик Вільям Ранкін. У цій шкалі, як і в шкалі Кельвіна, нуль відповідає абсолютному нулю термодинамічної температури. Проте розмірність одиниці температури в ній узгоджується не з градусом Цельсія, а з градусом Фаренгейта: один градус Ранкіна становить 5/9 від одного Кельвіна. Хоча шкала Ранкіна заснована на тих самих фізичних принципах, що й

шкала Кельвіна, вона не набула широкого поширення і застосовується виключно в аерокосмічній інженерії США.

З термодинамічної точки зору, температура, є інтенсивною величиною, що визначає напрям теплообміну: тепло завжди передається від тіла з вищою температурою до тіла з нижчою, доти, доки не настане теплова рівновага.

2.2 Перший закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки безпосередньо пов'язаний із законом збереження енергії: *в будь-якій ізольованій системі запас енергії є постійним.*

Перший закон термодинаміки – теплота, що підводиться до системи, витрачається на зміну внутрішньої енергії системи та на здійснення системою роботи над навколишнім середовищем:

$$\delta Q = dU + \delta W; \quad (2.4)$$

$$Q = \Delta U + W, \quad (2.5)$$

де δ – нескінченно мала величина функції процесу (Q або W);

Q – теплота процесу;

d – нескінченно мала зміна функції стану (U);

U – внутрішня енергія;

W – робота процесу;

Δ – кінцева зміна будь-якого параметра.

Рівняння (2.4) є диференціальною, а (2.5) – інтегральною формою запису першого закону термодинаміки.

Під внутрішньою енергією системи розуміють суму всіх видів енергії системи за виключенням кінетичної та її потенційної енергії системи.

Робота та теплота є не видами енергії, а є способами її передачі, причому під роботою розуміють передачу енергії в вигляді упорядкованого (узгодженого), а під теплотою – у вигляді хаотичного (неузгодженого) руху частинок.

Знаки теплоти та роботи в термодинаміці визначаються напрямом передачі енергії: $\delta Q > 0$, якщо теплота поглинається (ендотермічний процес), та $\delta Q < 0$, якщо теплота виділяється системою (екзотермічний процес). Робота вважається негативною ($\delta W < 0$), якщо вона чиниться над системою, і позитивною ($\delta W > 0$), якщо вона чиниться самою системою над навколишнім середовищем.

Елементарну (нескінченно малу) роботу процесу δW часто представляють у вигляді суми двох доданків:

$$\delta W = \delta W' + PdV, \quad (2.6)$$

де δW – елементарна корисна робота;

PdV – елементарна об'ємна робота (робота розширення, якщо вона здійснюється системою над навколишнім середовищем, тобто проти сил зовнішнього тиску).

З урахуванням (2.6) перший закон термодинаміки (2.4) можна записати у вигляді (2.7):

$$\delta Q = dU + \delta W' + PdV, \quad (2.7)$$

і якщо $V = \text{const}$, тобто $PdV = 0$, то

$$\delta Q = dU + \delta W', \quad (2.8)$$

а у разі, коли корисна робота не здійснюється, тобто $\delta W' = 0$:

$$\delta Q = dU + PdV. \quad (2.9)$$

Якщо система здійснює круговий процес ($\Delta U = 0$), то рівняння (2.5) набуде вигляду

$$Q = W, \quad (2.10)$$

звідки випливає неможливість створення вічного двигуна (perpetuum mobile) першого роду, тобто такого періодично

діючого пристрою, який здатний виконувати роботу без підведення тепла ззовні (тобто без будь-яких енерговитрат).

2.3 Робота розширення в термодинамічних процесах

Основними процесами в термодинаміці є:

- ізохорний, ($V = \text{const}$);
- ізобарний, ($P = \text{const}$);
- ізотермичний, ($T = \text{const}$);
- адіабатний, ($Q = \text{const}$) без теплообміну системи з навколишнім середовищем.

Перший закон термодинаміки має вигляд (2.9), тоді у разі реакції, що протікає ізохорично ($V = \text{const}$), $dV = 0$ і з (2.9) отримаємо:

$$\delta Q_V = dU; \quad (2.10)$$

$$Q_V = U. \quad (2.11)$$

Отже, якщо реакція протікає при $V = \text{const}$, її тепловий ефект Q_V дорівнює зміні внутрішньої енергії під час реакції. Оскільки внутрішня енергія є функцією стану системи, Q_V також набуває властивості функції стану системи і її значення не залежить від шляху переходу системи з вихідного стану в кінцеве.

Для реакції, що протікає ізобарично ($P = \text{const}$), $PdV = d(PV)$ та

$$\delta Q_p = dU + d(PV) = d(U + PV). \quad (2.12)$$

Під знаком диференціала стоїть нова функція стану, яку називають *ентальпією* і позначають $H \equiv U + PV$. Як і внутрішня енергія, ентальпія вимірюється у джоулях (Дж). Тоді

$$\delta Q_p = dH; \quad (2.13)$$

$$Q_p = \Delta H. \quad (2.14)$$

Іншими словами, щоб тепловий ефект реакції залежав лише від її природи, необхідно виконання таких умов:

✓ реакція повинна відбуватися при постійному об'ємі (Q_V , ізохорний процес) або при постійному тиску (Q_P , ізобарний процес).

✓ у системі не повинно виконуватися жодної роботи, окрім можливої роботи розширення при постійному тиску ($P = \text{const}$).

Якщо реакція протікає за **стандартних умов** ($T = 298,15 \text{ K}$, $P = 1 \text{ атм}$ ($101\,325 \text{ Па}$)), її тепловий ефект називають **стандартною ентальпією реакції** (ΔH°_{298}) або, у випадку утворення сполуки з простих речовин, стандартною ентальпією утворення (ΔH_f°).

2.4 Термохімія. Закон Гесса



Рисунок 2.3 – Гесс
Герман Іванович
(07.08.1802-30.11.1850)

Розділ хімічної термодинаміки, який вивчає теплові ефекти різних процесів називається *термохімія*.

Закон Гесса стверджує, що незалежно від шляху, яким відбувається хімічна реакція, загальний тепловий ефект залишається незмінним.

Інакше висловлюючись, *тепловий ефект хімічних реакцій залежить від виду і стану вихідних речовин і кінцевих продуктів, але не залежить від шляху переходу.*

Раніше було показано, що зміна ентальпії ΔH , яка відповідає тепловому ефекту ізобарного процесу Q_P , а також зміна

внутрішньої енергії ΔU , що визначає тепловий ефект ізохорного процесу Q_V , не залежать від конкретного шляху переходу системи з одного стану в інший. Розглянемо узагальнений хімічний процес (рис. 2.4), у якому вихідні речовини $A_1, A_2, A_3...$ перетворюються на продукти реакції $B_1, B_2, B_3...$ різними шляхами – у одну або кілька стадій.

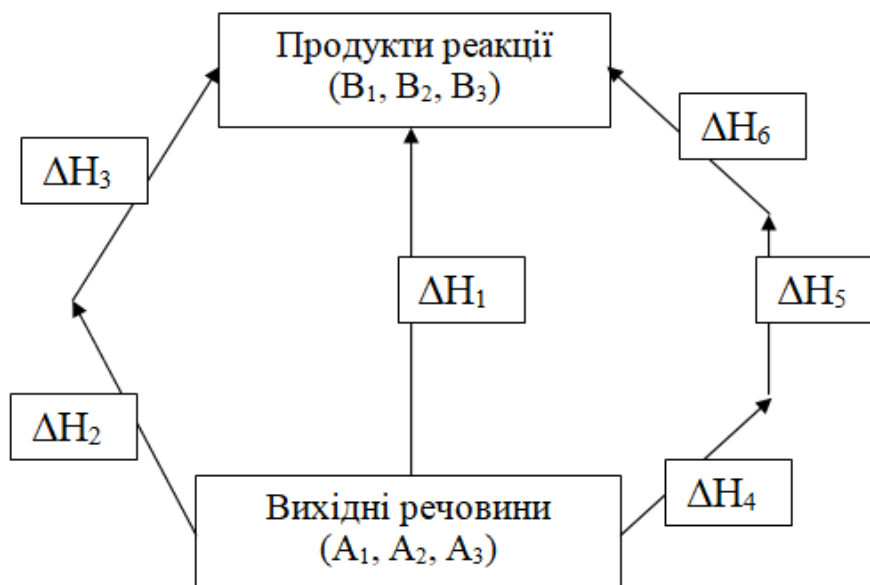


Рисунок 2.4. Закон Гесса

Формулювання закону Гесса

Відповідно до цього закону, теплові ефекти всіх можливих варіантів перебігу реакції можна описати наступним рівнянням:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 \quad (2.15)$$

Практичне застосування закону Гесса дозволяє розраховувати теплові ефекти хімічних реакцій.

У термохімічних розрахунках зазвичай використовують ряд наслідків закону Гесса:

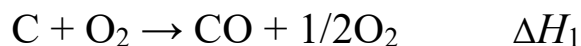
1. Закон Лавуазьє-Лапласа:

Тепловий ефект прямої реакції ($\Delta H_{\text{пр}}$) дорівнює за величиною, але протилежний за знаком тепловому ефекту зворотної реакції ($\Delta H_{\text{зв}}$):

$$\Delta H_{\text{пр}} = - \Delta H_{\text{зв}} \quad (2.16)$$

2. *Тепловий ефект переходу між кінцевими станами:*

Якщо дві реакції мають однакові вихідні речовини, але приводять до різних кінцевих станів, то різниця між їхніми тепловими ефектами визначає тепловий ефект переходу між цими станами:



$$\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

3. *Тепловий ефект переходу між вихідними станами:*

Якщо кінцеві продукти двох реакцій однакові, але вихідні речовини різні, то тепловий ефект переходу між вихідними станами дорівнює різниці теплових ефектів реакцій:



$$\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

4. *Розрахунок теплового ефекту реакції за теплотою утворення речовин:*

Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці сум теплот утворення продуктів реакції та вихідних речовин, помножених на стехіометричні коефіцієнти.

$$\Delta H_{\text{х.р}} = \sum(\nu_i \Delta H_{\text{утв}})_{\text{прод}} - \sum(\nu_i \Delta H_{\text{утв}})_{\text{вих}} \quad (2.17)$$

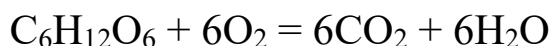
5. *Розрахунок теплового ефекту реакції через теплоту згоряння:*

Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці сум теплот згоряння вихідних речовин та продуктів реакції, помножених на стехіометричні коефіцієнти.

$$\Delta H_{x.p} = \sum(\nu_i \Delta H_{згор})_{вих} - \sum(\nu_i \Delta H_{згор})_{прод} \quad (2.18)$$

Приклад застосування закону Гесса

Розрахунок теплового ефекту реакції окислення одного моля глюкози може бути здійснений за теплою утворення, враховуючи, що теплота утворення кисню дорівнює нулю.



$$\Delta H = [6 \cdot \Delta H(H_2O) + 6 \cdot \Delta H(CO_2)] - [\Delta H(C_6H_{12}O_6)]$$

Термохімічні ефекти можна включати до хімічних реакцій. Хімічні рівняння, в яких зазначено кількість виділилася або поглиненої теплоти, називаються термохімічними рівняннями. Реакції, під час яких тепло виділяється в навколишнє середовище, мають *негативний тепловий ефект* і називаються *екзотермічними*. Натомість реакції, що супроводжуються *поглинанням тепла*, характеризуються *позитивним тепловим ефектом* і називаються *ендотермічними*. Зазвичай тепловий ефект реакції визначають для *одного моля* вихідної речовини, що вступає в реакцію, обираючи ту, у якій *найбільший стехіометричний коефіцієнт*.

2.5 Теплоємність

Кількість теплоти, що підведена до термодинамічної системи, зміну внутрішньої енергії, ентальпії можна визначити за теплоємністю речовини.

Під час теплообміну відбуваються зміни у внутрішній енергії та температурі системи (або тіла). При теплообміні змінюються

внутрішня енергія та температура системи (тіла). **Теплоємність системи C_0** (Дж/К) визначається як кількість теплоти, необхідна для підвищення її температури на *один градус*, за умови, що не виконується жодна корисна робота.

$$C_0 = \frac{\delta Q}{dT} \quad (2.19)$$

де δQ – отримана кількість теплоти,
 dT – зміни температури тіла.

Значення C_0 є характеристикою конкретного тіла. Однак у термодинаміці важливі не тільки властивості окремих тіл, а й теплові характеристики речовин, з яких вони складаються. Для цього вводять поняття **молярної** та **питомої теплоємності**.

Молярна теплоємність (C_m) – це кількість теплоти, необхідна для підвищення температури *одного моля речовини* на один градус:

$$C_m = \frac{C_0}{\nu} \quad (2.20)$$

або

$$C_m = \frac{MC_0}{m}, \quad (2.21)$$

де M – молярна маса речовини,
 m – маса тіла.

Одиниця вимірювання молярної теплоємності – Дж/(моль·К).

Питома теплоємність c – теплоємність одиниці маси речовини:

$$c = \frac{C_0}{m} = \frac{\delta Q}{mdT} \quad (2.22)$$

Вимірюється в Дж/(кг·К) та пов'язана з молярною теплоємністю співвідношенням:

$$c = \frac{C_M}{M} \quad (2.23)$$

Раніше було встановлено, що кількість теплоти, необхідна для зміни внутрішньої енергії та температури тіла, може відрізнятись залежно від процесу. Таким чином, подібно до *кількості теплоти*, теплоємність є величиною, що залежить від конкретного термодинамічного процесу *і є функцією процесу*.

2.6 Закон Кірхгофа

Тепловий ефект хімічної реакції залежить від температури та тиску, при яких протікає реакція, але впливом тиску на ΔH і ΔU реакції зазвичай нехтують.

Вплив температури на величини теплових ефектів описує закон Кірхгофа: **Температурний коефіцієнт теплового ефекту хімічної реакції дорівнює зміні теплоємності системи під час реакції.**

Продиференціюємо ΔH та ΔU за температурою при постійному тиску та температурі відповідно:

$$\left(\frac{d(\Delta H)}{dT}\right)_P = \left(\frac{dH_2}{dT}\right)_P - \left(\frac{dH_1}{dT}\right)_P \quad (2.24)$$

$$\left(\frac{d(\Delta U)}{dT}\right)_V = \left(\frac{dU_2}{dT}\right)_V - \left(\frac{dU_1}{dT}\right)_V \quad (2.25)$$

Похідні ентальпії та внутрішньої енергії системи по температурі називаються теплоємностями систем в ізобарних та ізохорних умовах C_P та C_V відповідно:

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = \frac{dU}{dT} + \frac{PdV}{dT} \quad (2.26)$$

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{dU}{dT} \quad (2.27)$$

Зміна **внутрішньої енергії** при зміні температури не залежить від типу процесу. Тому молярну теплоємність при **постійному тиску** (C_p) можна виразити так:

$$C_P = C_V + \frac{PdV}{dT}, \quad (2.28)$$

де другий доданок описує роботу, яку виконує 1 моль ідеального газу під час ізобарного нагрівання на 1 К. Цю роботу можна знайти, використовуючи рівняння Клапейрона за умов $P = \text{const}$:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{R}{P} \quad \Rightarrow \quad \frac{PdV}{dT} = R$$

Отже, при нагріванні 1 моля ідеального газу за постійного тиску на 1 К виконується робота, яка дорівнює універсальній газовій сталій (R). Таким чином, між молярними теплоємностями ідеального газу існує універсальне співвідношення, яке відоме як **рівняння Майєра**.

$$C_P = C_V + R$$

або

$$(2.29)$$

$$C_P - C_V = R$$

Підставивши вирази (2.24, 2.25) у (2.22, 2.23), отримуємо математичний запис закону Кірхгофа:

$$\left(\frac{d(\Delta H)}{dT} \right)_P = C_{P,2} - C_{P,1} = \Delta C_P \quad (2.30)$$

$$\left(\frac{d(\Delta U)}{dT} \right)_V = C_{V,2} - C_{V,1} = \Delta C_V \quad (2.31)$$

Якщо проінтегрувати вирази (2.28, 2.29) від $T = T_1$ до $T = T_2$, вважаючи ΔC_p (ΔC_v) не залежним від температури, отримаємо інтегральну форму закону Кірхгофа:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p(T_2 - T_1) \quad (2.32)$$

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \Delta C_v(T_2 - T_1) \quad (2.33)$$

Оскільки зазвичай відомі табличні значення стандартних теплових ефектів ΔH_{298}° і ΔU_{298}° перетворюємо вирази (2.32, 2.33):

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_p^\circ (T - 298) \quad (2.34)$$

$$\Delta U_T^\circ = \Delta U_{298}^\circ + \Delta C_v^\circ (T - 298) \quad (2.35)$$

Рівняння (2.32) та (2.33) дозволяють обчислити теплові ефекти реакції при різних температурах.

При розрахунку зміни теплового ефекту реакції у великому інтервалі температур необхідно враховувати залежність теплоємності від температури, що виражається статичним рядом

$$C_p = aT + bT^2 + cT^3;$$

де a , b – коефіцієнти, що наведені в довідниках.

В першому (найбільш грубому) припускається $\Delta C_p = 0$. У цьому випадку виявляється, що

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} \quad (2.36)$$

тобто, тепловий ефект від температури не залежить.

В другому, більш точному наближенні, рахують різницю теплоємностей як сталу величину $\Delta C_p = const$. Тому отримуємо

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta C_p(T - 298) \quad (2.37)$$

В третьому, найбільш точному наближенні, враховується залежність теплоємності від температури.

$$\Delta C_p = a + bT + cT^2 + c'/T^2. \quad (2.38)$$

Якщо відомі коефіцієнти цього рівняння для усіх учасників реакції, то

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \quad (2.39)$$

де $\Delta a = [k \cdot a(K) + d \cdot a(D)] - [n \cdot a(N) + m \cdot a(M)]$.

Відповідно розраховуються Δb , Δc , $\Delta c'$. Рішення рівняння Кирхгофа приводить в даному випадку к відношенню

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a(T - 298) + \Delta b \cdot 2(T^2 - 298^2) + \Delta c \cdot 3(T^3 - 298^3) - \Delta c'(1/T - 1/298)$$

Питання для самоконтролю

1. Що визначає нульовий закон термодинаміки.
2. Сформулюйте перший закон термодинаміки?
3. Що являє собою вічний двигун першого роду?
4. Напишіть математичний вираз першого закону термодинаміки.
5. Що таке теплоємність? Які види теплоємності вам відомі?
6. В полягає різниця між молярною та питомою теплоємності речовини.
7. Що вивчає термохімія?
8. Сформулюйте закон Гесса.
9. Як можна розрахувати теплові ефекти реакцій, використовуючи закон Гесса?
10. Що дозволяє обчислити інтегральні рівняння Кірхгофа?

3 РОЗДІЛ

ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

В цьому розділі розглядається другий закон термодинаміки який визначає напрямок природних процесів і встановлює критерій їх самочинності, вводячи поняття ентропії як міри неупорядкованості системи. На відміну від першого закону, який лише фіксує збереження енергії, другий закон пояснює, чому деякі процеси (наприклад, перехід тепла від гарячого до холодного тіла) відбуваються самі по собі, тоді як зворотні – ні. Він є основою для аналізу ефективності теплових машин, перебігу хімічних реакцій і встановлення стану рівноваги у фізико-хімічних системах.

3.1 Формулювання другого закону

Перший закон термодинаміки формулює принцип збереження енергії: під час перетворення енергії з однієї форми в іншу вона не виникає з нічого і не зникає, а загальна енергія системи залишається незмінною. Однак цей закон не встановлює обмежень щодо можливості таких перетворень. Він дозволяє оцінити енергетичний ефект процесу, але не дає відповіді на питання про його самовільність, напрямок і глибину перебігу, а також умови, за яких система досягає рівноваги.

Спочатку (в ХІХ ст.) як критерій можливості протікання самочинних процесів використовували знак їхнього теплового ефекту.

Відповідно до принципу *Бертло* (рис. 3.1) самочинно можуть протікати тільки екзотермічні ($\Delta H < 0$) реакції або процеси. Найчастіше це справді так, проте в природі є велика кількість процесів, що протікають самочинно і супроводжуються

виділенням, а поглинанням тепла ($\Delta H > 0$): розчинення речовин у воді, випаровування рідин і т.д.



Рисунок 3.1. Пьер Єжен Марселен
Бертло

Другий закон термодинаміки визначає, чи буде процес відбуватися самочинно, скільки роботи можна отримати в ході цього процесу, а також встановлює межі його самовільного перебігу. Крім того, він дозволяє визначити умови, необхідні для того, щоб процес проходив у заданому напрямку та з певною інтенсивністю, що

є важливим для практичного застосування. Як і перший закон, другий закон термодинаміки ґрунтується на експериментальних спостереженнях. Водночас його застосування обмежене макроскопічними системами.

Самочинний процес – це такий процес, який може відбуватися без додаткового надходження енергії ззовні, наближаючи систему до рівноважного стану. У ході такого процесу може здійснюватися робота, величина якої залежить від зміни стану системи. Прикладами є: стікання води по схилу, корозія металу, танення льоду при кімнатній температурі, змішування газів або розчинення солей у воді, тощо.

Несамочинний процес – це процес, який не може відбуватися без зовнішнього енергетичного впливу. Для його реалізації потрібно витратити енергію, пропорційну зміні стану системи. Наприклад, підйом води вгору, стискання газу, електроліз води для отримання водню і кисню або робота холодильника потребують витрати енергії.

Напрямок перебігу процесів можна визначити лише за допомогою другого закону термодинаміки, який вводить поняття **ентропії**. Існує кілька його формулювань:

- *Формулювання Клаузіуса (1850 р.):* єдиним можливим результатом будь-якої сукупності процесів є передача теплоти від тіла з нижчою температурою до тіла з вищою температурою.

- *Формулювання Томсона (Кельвіна) (1851 р.):* не існує процесу, в результаті якого вся отримана теплота повністю перетворюється на роботу. Іншими словами, тепло не може самовільно перетворитися в роботу без супутніх змін у системі. Водночас зворотне – перетворення роботи в теплоту – можливе.

- *Формулювання Планка:* кожен фізичний чи хімічний процес у природі протікає таким чином, щоб збільшити суму ентропій всіх тіл, що у цьому процесі. Формулювання Фермі: найбільш стійким станом ізольованої системи є стан із максимальною ентропією.

- *Формулювання Оствальда:* неможливе створення вічного двигуна другого роду, тобто такої періодично діючої теплової машини, яка б була здатна всю одержану теплоту перетворювати в роботу, не передаючи її частини холодильнику.

Для отримання математичного вираження другого закону термодинаміки розглянемо роботу ідеальної теплової машини (машини, що оборотно працює без тертя і втрат тепла; робоче тіло – ідеальний газ). Робота машини ґрунтується на принципі оборотного циклічного процесу – термодинамічного циклу Карно.

3.2 Цикл Карно

На рисунку (рис. 3.2) наведено цикл Карно як двомірної діаграми. Загальний вигляд циклу можна розділити на чотири ділянки, а роботу на цих етапах виразити нижченаведеними рівняннями:

1-2 *ізотерма* (газ отримує теплоту від нагрівача)

$$W_1 = Q_1 = RT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right); \quad (3.1)$$

2-3 *адіабата* (система теплоізольована)

$$W_2 = -\Delta U = C_V(T_1 - T_2); \quad (3.2)$$

3-4 *ізотерма* (газ віддає теплоту холодильнику)

$$W_3 = -Q_2 = RT_2 \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right); \quad (3.3)$$

4-1 *адіабата* (система теплоізольована).

$$W_4 = -\Delta U = C_V(T_2 - T_1); \quad (3.4)$$

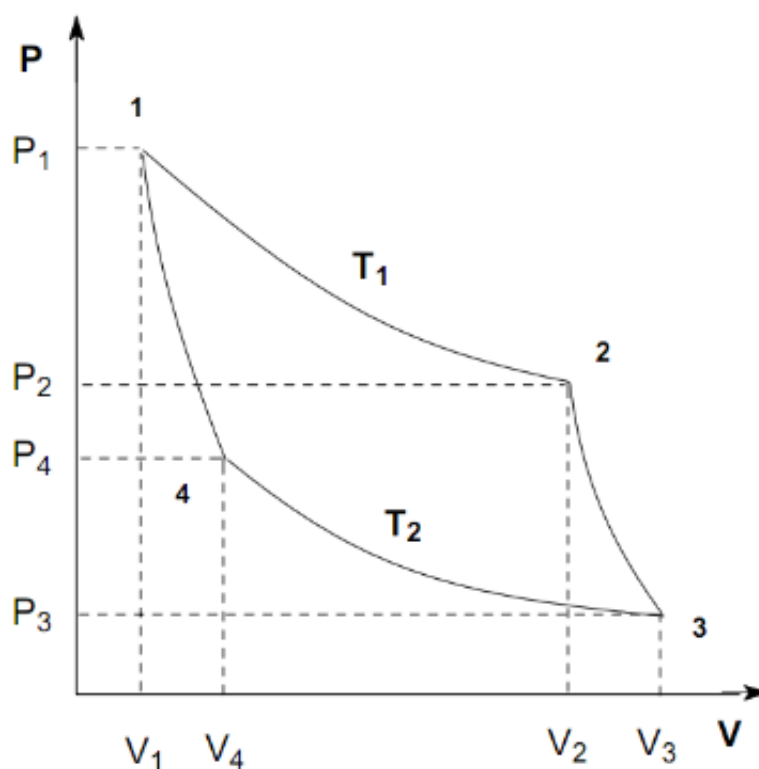


Рисунок 3.2. Цикл Карно

Спочатку ідеальний газ зазнає ізотермічного розширення від початкового об'єму V_1 до V_2 при сталій температурі T_1 (*ізотермічний процес 1–2*). Для цього йому передається теплота Q_1 від нагрівача, яка повністю перетворюється в роботу (3.1).

Далі газ адіабатно розширюється від об'єму V_2 до V_3 (*адіабатний процес 2–3*), виконуючи роботу за рахунок зменшення своєї внутрішньої енергії, відповідно до першого закону термодинаміки. Унаслідок цього температура газу знижується від T_1 до T_2 . Виконана газом робота на цій стадії циклу визначається рівнянням (3.2).

Після цього газ ізотермічно стискається при температурі T_2 , зменшуючи свій об'єм від V_3 до V_4 (*ізотермічний процес 3–4*). На стискання витрачається робота W_3 . Оскільки внутрішня енергія системи не змінюється, теплота Q_2 , що вивільняється під час цього процесу, передається холодильнику (тілу з температурою T_2).

На заключному етапі циклу (*адіабатний процес 4–1*) газ адіабатно стискається від об'єму V_4 до початкового V_1 . Витрачена на це робота спричиняє збільшення внутрішньої енергії газу, що приводить до підвищення його температури до початкового значення T_1 (3.4).

Загальна робота у циклі дорівнює сумі робіт на всіх ділянках:

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \quad (3.5)$$

Провівши ряд нескладних перетворень, отримаємо рівняння ККД ідеальної теплової машини, що працює за циклом Карно:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (3.6)$$

Звідси випливає **теорема Карно-Клаузіуса**:

Максимальний ККД теплової машини не залежить від природи робочого тіла, а визначається лише різницею температур нагрівача та холодильника.

Отриманий вираз справедливий для теплової машини, яка оборотно працює за будь-яким циклом, оскільки будь-який цикл можна розбити на безліч нескінченно малих циклів Карно.

Для незворотно працюючої теплової машини рівняння (3.6) перетворюється на нерівність:

$$\eta < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (3.7)$$

Для загального випадку можемо записати:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (3.8)$$

На основі аналізу роботи ідеальної теплової машини Карно можна зробити наступний висновок, що є також однією з формулювань другого закону термодинаміки: *Будь-яка форма енергії може повністю перейти в теплоту, але теплота перетворюється на інші форми енергії лише частково.*

3.3 Ентропія

Таким чином, можна умовно вважати, що внутрішня енергія системи складається з двох компонентів: «вільної» та «зв'язаної» енергій. При цьому «вільна» енергія може бути перетворена в роботу, тоді як «зв'язана» може переходити лише у вигляді теплоти.

Чим менша різниця температур у системі, тим більша частка «зв'язаної» енергії. Зокрема, за умови $T = \text{const}$ тепла машина не може виконувати роботу. *Мірою зв'язаної енергії є нова термодинамічна функція стану, яка отримала назву ентропія.*

У середині XIX століття Рудольф Клаузіус, спираючись на другий закон термодинаміки, довів існування величини, що є функцією стану. Він показав, що її зміна під час оборотного ізотермічного процесу дорівнює кількості теплоти, переданої системі, поділеній на температуру. Ця величина отримала назву *ентронії* і позначається буквою S .

Ентропія (S) – це фундаментальне поняття термодинаміки, яке характеризує ступінь безладу, хаотичності або вірогідність певного стану системи.

Вона описує, скільки способів існує для розташування частинок системи, щоб вона мала ті ж самі макроскопічні властивості (температуру, тиск, об'єм тощо).

Для оборотного ізотермічного процесу переходу теплоти

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (3.9)$$

і для оборотного переходу нескінченно малої кількості теплоти

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (3.10)$$

Ентропія є функцією стану, отже, нескінченно мінімальна зміна виражається повним диференціалом dS .

Зміна ентропії у будь-якому процесі залежить лише від початкового та кінцевого станів і не залежить від шляху переходу.

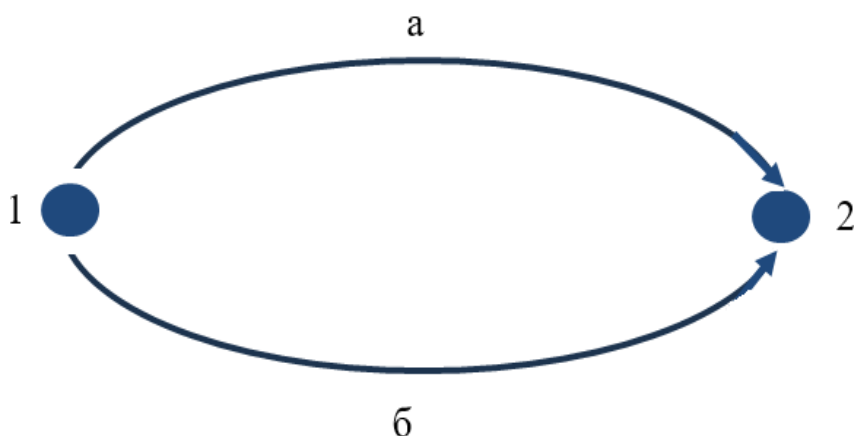


Рисунок 3.3 – Перехід системи в інший стан

Для переходу з якогось стану 1 до стану 2 зміна її ΔS визначається рівнянням

$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad (3.11)$$

Розділивши рівняння (2.1), що виражає перший закон термодинаміки на T , для оборотних процесів отримаємо:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS = \frac{dU + \delta W}{T} \quad (3.12)$$

З рівняння (3.11) отримаємо аналітичний вираз першого та другого почав термодинаміки для оборотних процесів:

$$dU = TdS - \delta W \quad (3.13)$$

або для кінцевої зміни стану системи

$$\Delta U = T\Delta S - W \quad (3.14)$$

Для незворотних процесів можна записати нерівності:

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (3.15)$$

$$dU < TdS - \delta W \quad (3.16)$$

$$\delta W < TdS - dU \quad (3.17)$$

Таким чином, з (3.16) можна зробити висновок, що робота оборотного процесу завжди більше, ніж робота того самого процесу, що проводиться необоротно. Якщо розглядати ізольовану систему ($\delta Q = 0$), то легко показати, що для оборотного процесу $dS = 0$, а для самочинного незворотного процесу $dS > 0$. Звідси приходимо ще до двох формулювань другого закону термодинаміки:

- В ізольованих системах самочинно можуть протікати лише процеси, що супроводжуються збільшенням ентропії.

- Ентропія ізольованої системи не може спонтанно спадати.

Усі самочинні процеси в ізольованій системі відбуваються таким чином, щоб ентропія системи збільшувалася або залишалася незмінною. Термодинамічна рівновага настає тоді, коли ентропія досягає свого максимального значення, після чого подальші зміни в системі без зовнішнього впливу вже не відбуваються.

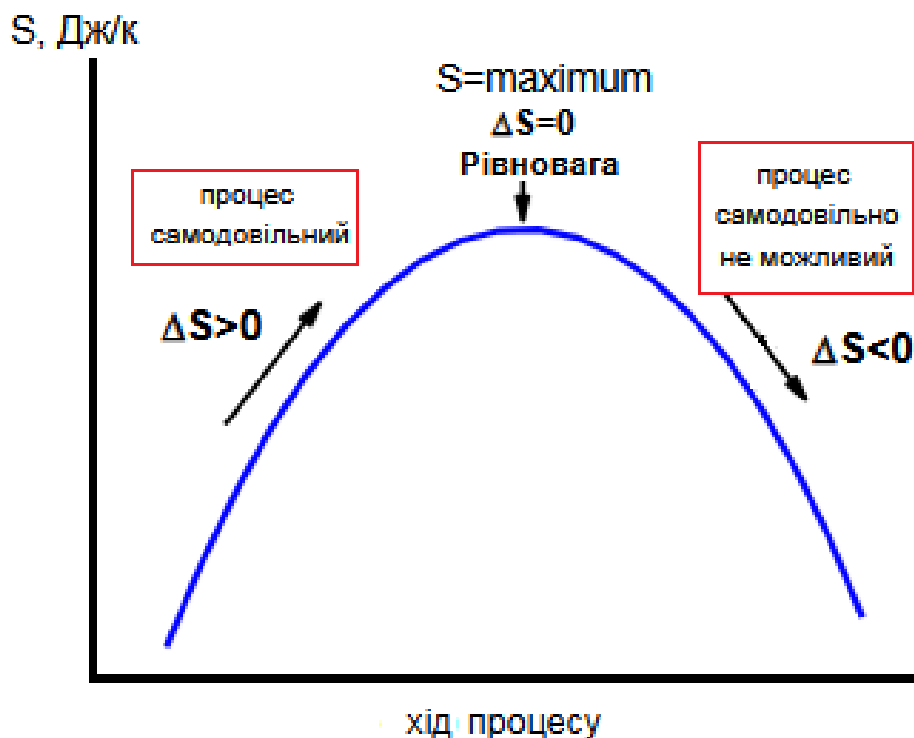


Рисунок 3.4. Залежність ентропії для самочинних і самочинних процесів

Це положення впливає з другого закону термодинаміки, який стверджує, що у ізольованій системі процеси йдуть у напрямку зростання безладу та розсіювання енергії. Наприклад:

- Тепло завжди передається від гарячого тіла до холодного, вирівнюючи температуру.
- Газ, випущений у вакуум, буде розширюватися, поки рівномірно не заповнить весь доступний об'єм.
- Хімічні реакції, які ведуть до утворення більш стабільних речовин, відбуваються самочинно.

Таким чином, зростання ентропії є критерієм **незворотності природних процесів**, а рівноважний стан характеризується **найбільшим можливим значенням ентропії** для даної системи.

3.4 Статистична інтерпретація ентропії

Встановлення статистичної природи другого закону дало можливість Больцману (1896) визначити статистичний сенс ентропії.

Можна показати, що

$$S = k \cdot \ln W \quad (3.18)$$

де k – стала Больцмана, $k = R/N_A$ ($1,38 \cdot 10^{23}$ К/Дж),

W – термодинамічна імовірність даного стану системи (число мікростанів, що визначають цей макростан системи).

Це важливе співвідношення лежить в основі сучасної статистичної термодинаміки.

Розвиток статистичної термодинаміки призвів до можливості розраховувати ентропію різних речовин на основі даних про внутрішню будову, що характеризують рух різних частинок, що складають дану речовину. Статистична термодинаміка показує, що ентропія може розглядатися як сума складових, що належать до різних форм руху частинок. Прийнято групувати їх за характером руху частинок, розглядаючи такі складові ентропії: ентропію поступального руху молекул $S_{\text{пост}}$, ентропію обертального руху молекул $S_{\text{об}}$, ентропію обертального руху атомів і атомних груп, що містяться в молекулі, $S_{\text{вн.об}}$ ентропія внутрішнього обертання, ентропію коливального руху атомів та атомних груп $S_{\text{кол}}$ і ентропію руху електронів $S_{\text{ел}}$.

Таким чином, ентропію можна представити як суму таких складових:

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{об}} + S_{\text{вн.об}} + S_{\text{кол}} + S_{\text{ел}} \quad (3.19)$$

причому деякі з них можна розглядати як суму більш маленьких приватних складових. Так, $S_{\text{кол}}$ є сумою складових, що належать до різних видів коливань.

Ентропія залежить від усіх видів руху частинок, що містяться в молекулі. Для кожної даної речовини ентропія зростає при усіх процесах, спричинених рухом частинок (випаровування, плавлення, розширення газу, дифузія тощо). Ентропія зростає в разі ослаблення зв'язків між атомами в молекулах і в разі розриву їх, тобто дисоціації молекул. І навпаки, зі зміцненням зв'язків ентропія зменшується.

Кожному стану системи відповідає термодинамічна ймовірність, яка визначається кількістю можливих мікроскопічних станів, що утворюють даний макроскопічний стан. Чим менш впорядкована або більш невизначена система, тим вища її термодинамічна ймовірність.

Отже, ентропія є функцією стану, що описує ступінь невпорядкованості системи.

Якщо уявити собі при температурі абсолютного нуля ідеальний кристал, усі частинки якого абсолютно однакові і строго регулярно нерухомо розміщені у вузлах кристалічної решітки, то для такої системи кількість можливих способів розташування частинок (так звана термодинамічна ймовірність системи W) була б найменшою, а саме дорівнювала одиниці ($W = 1$). У цьому випадку згідно з рівнянням Больцмана ентропія системи дорівнює нулю ($\ln 1 = 0$).

У реальних кристалах атоми та молекули здійснюють коливальні рухи біля положень рівноваги, що знаходяться у вузлах кристалічних ґрат, і чим вище температура, тим більша амплітуда коливань, тим більше способів розміщення частинки, тим більша термодинамічна ймовірність W ($W > 1$), і, отже, більша S ($S > 0$) (рис. 3.5).

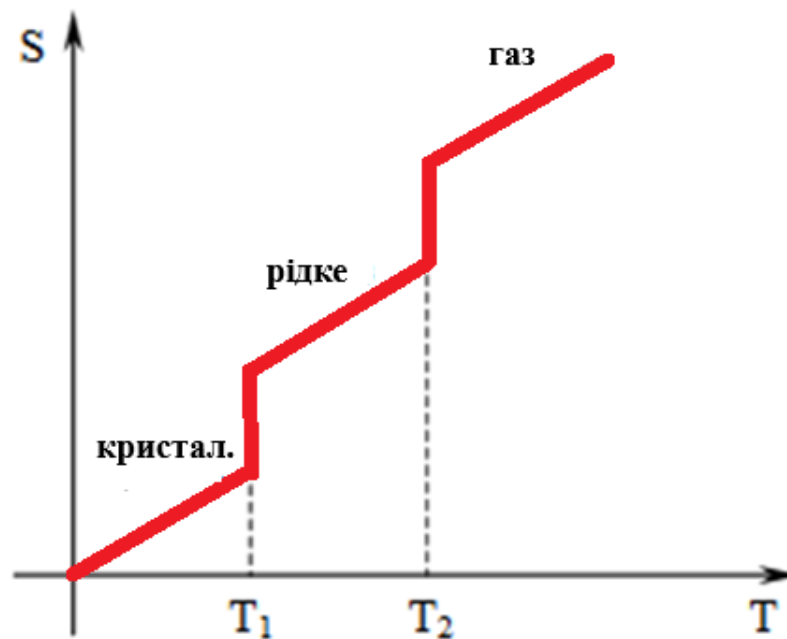


Рисунок 3.5. Залежність ентропії від температури

При подальшому підвищенні температури починається руйнування кристалічних ґрат (плавлення) – речовина переходить у рідке стан. І якщо в кристалі існував так званий далекий порядок (центри, біля яких відбувалися коливання частинок, розташовувалися у вузлах кристалічних ґрат), то в рідкій фазі можливе збереження деяких елементів колишньої впорядкованості (так званий ближній порядок), але жодної регулярності у розташуванні центрів коливання частинок у системі загалом немає (табл. 3.1).

При переході системи з рідкого стану до газоподібного зникає та ближній порядок: у хаотичному просторовому розташуванні частинок газу, кожна з яких перебуває у безперервному русі, якась упорядкованість відсутня. З точки зору статистичної термодинаміки, другий закон термодинаміки формулюється так: система спонтанно переходить у стан, який має найбільшу термодинамічну ймовірність.

Статистичне трактування цього закону надає ентропії чітке фізичне значення, визначаючи її як міру термодинамічної ймовірності стану системи. Чим більше можливих

мікроскопічних станів відповідає певному макроскопічному стану, тим вища ентропія і тим більш імовірним є цей стан.

Таблиця 3.1 – Приклад статистичного тлумачення ентропії

Стан системи	Безлад/Порядок	Ентропія
Кристал льоду	Повний порядок (частинки на місці)	Мінімальна ентропія
Вода	Частинки вільно рухаються	Вища ентропія
Водяна пара	Частинки хаотично літають	Найвища ентропія

Питання для самоконтролю

1. Яка різниця між самочинними та несамочинними процесами?
2. Що називається функцією неупорядкованості?
3. Опишіть прямий цикл Карно.
4. З яких етапів складається прямий оборотний цикл Карно?
5. У чому полягає практичне значення циклу Карно?
6. Наведіть математичні формулювання другого закону термодинаміки?
7. Сформулюйте різні формулювання другого закону термодинаміки.
8. Статистична інтерпретація ентропії.
9. В ізольованій системі самочинно протікає хімічна реакція. Як змінюється ентропія системи?
10. Як ентропія системи залежить від температури?

4. РОЗДІЛ

ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Третій закон термодинаміки формулює поведінку термодинамічних систем поблизу абсолютного нуля температури, встановлюючи, що при досягненні 0 К ентропія ідеально кристалічної речовини наближається до нуля. Цей закон дозволяє обчислювати абсолютні значення ентропії речовин і відіграє важливу роль у вивченні низькотемпературних явищ, фазових переходів, а також у точному визначенні термодинамічних функцій. Він завершує формування основ термодинаміки як цілісної наукової теорії.

4.1 Теплова теорема Нернста



Рисунок 4.1. Вальтер Герман
Нернст
(1864- 1941)

Теплова теорема була сформульована Нернстом (рис.4.1) на початку ХХ століття. Вона не є продовженням перших двох законів, тому може розглядатися як новий закон природи – *третій закон термодинаміки*. На відміну від першого та другого законів теорема Нернста не вводить у термодинаміку нової функції стану, проте саме вона робить функції стану чисельно визначеними та практично корисними.

Третій закон термодинаміки дає можливість розрахувати величину "вільної" енергії, тобто тієї частини внутрішньої енергії системи, яку можна перетворити на роботу.

Основні положення теплової теореми полягають:

1. **При абсолютному нулі температури вільна енергія X дорівнює теплоті процесу.**

$$X_0 = Q_0 \quad (4.1)$$

Це означає, що при $T = 0$ К тепла енергія системи мінімальна, і всі процеси припиняються.

2. **При температурах, близьких до абсолютного нуля, теплоємність системи дорівнює нулю.**

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dX}{dT} = 0 \quad (4.2)$$

Це означає, що система перестає поглинати або виділяти тепло, оскільки на рівні фундаментальних фізичних законів будь-який рух частинок (тепловий або коливальний) повністю заморожується.

Наслідки третього закону термодинаміки.

1. Визначення абсолютного значення ентропії

На відміну від класичної термодинаміки, де ентропія (S) визначається лише з точністю до довільної адитивної константи (S_0), третій закон дозволяє знайти абсолютне значення ентропії.

В класичному підході можна лише вимірювати різницю ентропій між станами, оскільки абсолютне значення не визначене.

2. При наближенні температури до абсолютного нуля зміна ентропії прямує до нуля:

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

Це означає, що система за температури 0 K перебуває у стані найбільшого впорядкування, і подальші зміни ентропії неможливі.

Фізичне значення третього закону

Третій закон термодинаміки є важливим для пояснення поведінки речовини при дуже низьких температурах. Він показує, що:

При $T \rightarrow 0\text{ K}$ ідеальний кристал має нульову ентропію, оскільки всі його частинки перебувають у строго визначених місцях без хаотичного руху.

Неможливо досягти абсолютного нуля температури скінченним числом операцій (це також сформулюється як принцип недосяжності абсолютного нуля).

При охолодженні до дуже низьких температур фізичні процеси стають екстремально повільними, що впливає на фазові переходи та поведінку речовини в кріогенних умовах.

Таким чином, третій закон термодинаміки має не лише теоретичне, а також практичне значення, зокрема у фізиці низьких температур, кріогенній техніці та квантовій механіці.

4.2 Постулат Планка

У 1911 році Макс Планк сформулював третій закон термодинаміки, зазначивши, що при наближенні температури до абсолютного нуля ентропія будь-якого тіла прямує до нуля: $S \rightarrow 0$.

Ентропія ідеального кристала при абсолютному нулі температури дорівнює нулю

Звідси випливає, що $S_0 = 0$, що дозволяє визначати абсолютне значення ентропії та інших термодинамічних потенціалів.

Формулювання Планка узгоджується з статистичним визначенням ентропії, яке виражається через термодинамічну ймовірність (W) стану системи за формулою (3.18).

При абсолютному нулі температури система перебуває у своєму основному квантово-механічному стані. Якщо квантова система (атом або молекула) може існувати лише в одному стаціонарному стані з певною енергією, то $W = 1$ (тобто стан є унікальним і не має альтернативних мікроскопічних конфігурацій), і тоді *ентропія прямує до нуля при $T \rightarrow 0$* .

З третього закону термодинаміки випливає, що абсолютного нуля температури неможливо досягти жодним кінцевим процесом, пов'язаним зі зміною ентропії. До нього можна лише наближатися, що привело до альтернативного формулювання третього закону як принципу недосяжності абсолютного нуля.

В термодинамічних таблицях зазвичай наводяться величини абсолютних ентропій речовин за стандартних умов і $T = 298 \text{ K}$.

Значення ентропії залежить від молекулярної маси (для споріднених речовин збільшується з її зростанням); від агрегатного стану (збільшується при переході від твердого до рідкого та від рідкого до газу); від кристалічної будови (графіт, алмаз); від ізотопного складу, від особливостей структури молекул тощо.

Зміну ентропії в хімічній реакції $\Delta S_{x.p}$ можна розрахувати, знаючи ентропії всіх речовин, що беруть участь у реакції:

$$\Delta S_{x.p} = \sum \nu_{\text{прод}} S_{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{вих}} S_{\text{вих}}, \quad (4.3)$$

де ν – стехіометричні коефіцієнти реакції.

Отже, у стандартних умовах зміна ентропії розраховується:

$$\Delta S^0_{x.p} = \sum \nu_{\text{прод}} S^0_{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{вих}} S^0_{\text{вих}}. \quad (4.4)$$

Зміна ентропії в хімічній реакції при температурі, яка відрізняється від стандартної, $(\Delta S_{x.p})_T$ розраховується як

$$(\Delta S_{x,p}^0)_T = \Delta S_{x,p}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (4.5)$$

де ΔC_p – зміна ізобарної теплоємності у хімічній реакції,

$\Delta S_{x,p}^0$ – стандартна зміна ентропії при температурі 298 К.

При $\Delta C_p = \text{const}$ цю величину можна винести за знак інтеграла. Проінтегрувавши цей вираз, отримуємо

$$(\Delta S_{x,p}^0)_T = \Delta S_{x,p}^0 + \Delta C_p \ln \frac{T}{298} \quad (4.6)$$

4.3 Термодинамічні потенціали

Зміна ентропії однозначно визначає напрямок і межу самочинного перебігу процесу лише найпростіших систем – ізольованих. Насправді ж переважно доводиться мати справу із системами, що взаємодіють з навколишнім середовищем. Для характеристики процесів, що протікають у закритих системах, було введено нові термодинамічні функції стану:

✓ ізобарно-ізотермічний потенціал (вільна енергія Гіббса)

✓ ізохорно-ізотермічний потенціал (вільна енергія Гельмгольца).

Поведінка будь-якої термодинамічної системи визначається взаємодією двох основних чинників:

Ентальпійного фактора, який відображає прагнення системи до мінімізації теплової енергії (H).

Ентропійного фактора, що, навпаки, виражає тенденцію до максимальної невпорядкованості (S).

У різних умовах ці фактори відіграють різну роль:

1. Для ізольованих систем ($\Delta H = 0$) напрямок та межа самочинного процесу визначаються лише зміною ентропії ΔS .

2. Для систем при температурах, близьких до абсолютного нуля ($\Delta S = 0$ або $\Delta S = const$), головну роль відіграє зміна ентальпії ΔH .

3. Для закритих систем при температурах вище нуля необхідно враховувати обидва чинники одночасно.

Таким чином, напрямок і межа самочинного перебігу процесу у будь-яких системах визначаються більш загальним законом мінімуму вільної енергії.

Лише ті процеси, що супроводжуються зменшенням вільної енергії системи, можуть відбуватися самочинно. Система набуває рівноважного стану, коли її вільна енергія досягає мінімального значення.

Для закритих систем, що знаходяться в ізобарно-ізотермічних або ізохорно-ізотермічних умовах вільна енергія набуває вигляду ізобарно-ізотермічного або ізохорно-ізотермічного потенціалів (вільна енергія Гіббса та Гельмгольца відповідно). Дані функції називають іноді просто термодинамічними потенціалами, що не цілком правильно, оскільки термодинамічних потенціалів є також внутрішня енергія (ізохорно-ізентропний) і ентальпія (ізобарно-ізентропний потенціал). Потенціали U , H , F , G та ентропію S називають *характеристичними функціями*.

При самочинному перебігу хімічних реакцій хімічна робота ($W_{\text{хім}}$) здійснюється за рахунок зменшення будь-якого (залежно від умов перебігу процесу) термодинамічного потенціалу. Взаємозв'язок між характеристичними функціями і термодинамічних параметрів P , V , T , від яких вони залежать, схематично наведена на рисунку 4.2.

На відміну від ентропії абсолютну величину термодинамічних потенціалів не можна обчислити шляхом інтегрування через неможливість визначити константу інтегрування; проте зміни термодинамічних потенціалів під час переходу від одного стану до іншого можна розрахувати, оскільки у разі константи інтегрування скорочуються.

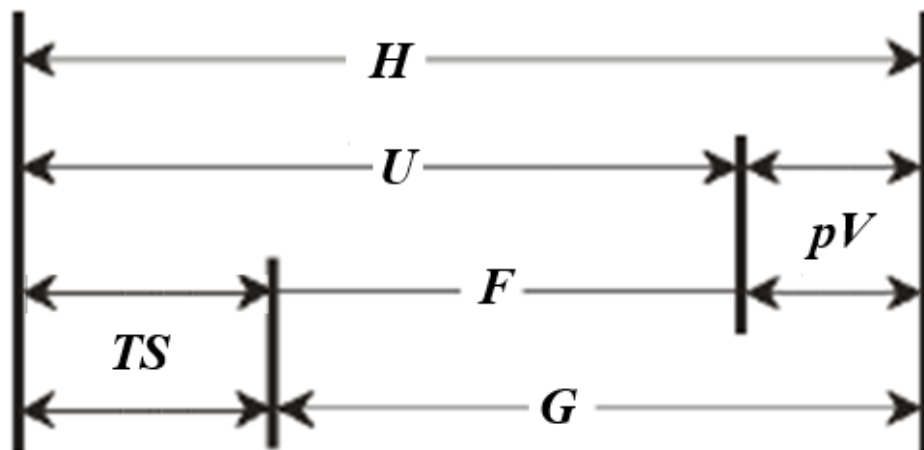


Рисунок 4.2. Зв'язок між характеристичними функціями і їх природними змінними

Усі термодинамічні потенціали є функціями стану, тому величина, на яку зміниться термодинамічний потенціал, не залежить від шляху переходу (зокрема, був процес переходу оборотним чи незворотним). Це дозволяє для хімічних реакцій, що є незворотними процесами, розраховувати зміни термодинамічних потенціалів за рівняннями, виведеними для оборотних процесів, і надає підстави стверджувати про напрямок процесу та працездатність системи.

Хімічні реакції, як і всі процеси в природі, підкоряються фундаментальним законам – першому та другому закону термодинаміки. Тому визначення працездатності системи в різних умовах можна виконати на основі об'єднаного рівняння першого та другого закону термодинаміки.

Термодинамічні потенціали U , H , F , G дозволяють, якщо відома їх зміна, розрахувати максимальну корисну роботу системи.

Розглянемо закрити систему, у якій відбувається рівноважний процес при постійному об'ємі та температурі. Оскільки робота в

рівноважному процесі є максимальною, позначимо її як W_{max} . Вона визначається рівняннями:

$$dW_{max} = TdS - dU \quad (4.7)$$

$$W_{max} = T\Delta S - \Delta U \quad (4.8)$$

Перетворимо вираз (4.8), згрупувавши члени з однаковими індексами:

$$W_{max} = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2) \quad (4.9)$$

Визначимо нову функцію:

$$F = U - TS \quad (4.10)$$

Тоді отримаємо:

$$W_{max} = (F_1 - F_2) \quad (4.11)$$

Або в диференціальній формі:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (4.12)$$

Функція $F \equiv U - TS$ є ізохорно-ізотермічний, також відомим як *вільна енергія Гельмгольца*. Вона визначає напрямок і межу самочинного перебігу процесу в закритій системі, яка знаходиться в умовах постійної температури та об'єму.

Закрити систему, що знаходиться в ізобарно-ізотермічних умовах, характеризує ізобарно-ізотермічний потенціал G :

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad (4.13)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.14)$$

Оскільки $-F = W_{max}$, можна записати:

$$-\Delta G = W_{max} - P\Delta V = W'_{max} \quad (4.15)$$

Величину W_{max}' називають максимальною корисною роботою (максимальна робота за вирахуванням роботи розширення).

З рівняння (4.12) випливає, що $\Delta U = \Delta F + T\Delta S$, тобто повна зміна внутрішньої енергії системи складається зі зміни «вільної» енергії ΔF , здатної перетворюватися на роботу, та «пов'язаної» енергії $T\Delta S$, яка за жодних умов неспроможна перетворитися на роботу і може лише перейти на теплоту (як і було показано раніше, див. другий закон термодинаміки). Аналогічні міркування відносяться і до $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, що становить суму «вільної» енергії ΔG та «пов'язаної» $T\Delta S$.

Ґрунтуючись на принципі мінімуму вільної енергії, встановлено, що всі самочинні процеси йдуть у бік зменшення термодинамічних потенціалів; коли термодинамічний потенціал досягає мінімального з можливих в даних умовах значень, настає стан рівноваги.

Звідси можна сформулювати умови самочинного протікання процесу у закритих системах:

- в ізобарно-ізотермічних умовах ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$):

$$\Delta G < 0; dG < 0$$

- в ізохорно-ізотермічних умовах ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$):

$$\Delta F < 0; dF < 0$$

Процеси, що супроводжуються збільшенням термодинамічних потенціалів, можуть відбуватися лише за умови виконання роботи над системою ззовні. У хімії найчастіше використовується ізобарно-ізотермічний потенціал (G), оскільки більшість хімічних реакцій відбуваються при постійному тиску. Для хімічних процесів величину ΔG можна розрахувати, знаючи ΔH та ΔS процесу, за рівнянням (4.14), або, скориставшись таблицями стандартних термодинамічних потенціалів утворення

($\Delta G^{\circ}_{умв}$). У цьому випадку стандартна зміна вільної енергії ΔG° для реакції розраховується аналогічно ΔH° , за формулою:

$$\Delta G^{\circ}_{х.р} = \sum \nu_{\text{прод}} G^{\circ}_{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{вих}} G^{\circ}_{\text{вих}} \quad (4.16)$$

де ν – стехіометричні коефіцієнти відповідних речовин.

Питання для самоконтролю

1. Теплова теорема Нернста
2. Постулат Планка
3. Зв'язок між характеристичними функціями і їх природними змінними
4. Термодинамічні потенціали
5. Що називається максимальною корисною роботою?
6. Чи дозволяє третій закон термодинаміки обчислити абсолютні ентропії?
7. Які термодинамічні потенціали ви знаєте?
8. Вільна енергія Гельмгольца.
9. Охарактеризуйте ізобарно-ізотермічний потенціал.
10. Сформулюйте третій закон термодинаміки

5. РОЗДІЛ

ХІМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

Одним із центральних понять хімічної термодинаміки є хімічний потенціал – величина, яка визначає термодинамічну роль компонента в багатоконпонентній системі. Він є аналогом потенціальної енергії для хімічної речовини та дозволяє описувати умови хімічної та фазової рівноваги; прогнозувати напрям перебігу хімічних реакцій; аналізувати розподіл речовин між фазами; проводити розрахунки в електрохімії, термодинаміці розчинів, матеріалознавстві.

У цьому розділі розглядаються визначення хімічного потенціалу для ідеальних і реальних газів, розчинів, його математичні вирази, а також практичне значення у різних термодинамічних контекстах. Особливу увагу приділено поняттям фугітивності та активності, які дозволяють враховувати відхилення системи від ідеальної поведінки.

5.1 Рівняння Гіббса-Дюгема

Внутрішня енергія системи складається з потенційної енергії міжчастинкових взаємодій та кінетичної енергії поступального, обертального та коливального рухів частинок. Чим більше частинок містить система, тим більша її внутрішня енергія; це стосується і всіх інших термодинамічних потенціалів. Якщо додати до системи будь-яку кількість речовини, термодинамічний потенціал збільшиться. Наприклад, додавання до системи i -го компонента ($dN_i > 0$) при $P, T = \text{const}$ призводить до збільшення енергії Гіббса ($dG > 0$), а його видалення ($dN_i < 0$) — до зменшення енергії Гіббса ($dG < 0$).

Похідна термодинамічного потенціалу фази за кількістю молей i -го компонента називається хімічним потенціалом (μ_i) i -го

компонента термодинамічної системи в даній фазі. Він визначає ступінь зміни енергії системи при додаванні нескінченно малої кількості компонента, за умови сталості температури, тиску та кількостей інших речовин:

$$\begin{aligned}\mu_i &= \left(\frac{dG}{dN_i}\right)_{P,T,p N_{j \neq i}} = \left(\frac{dF}{dN_i}\right)_{V,T,N_{j \neq i}} = \left(\frac{dH}{dN_i}\right)_{P,S,N_{j \neq i}} \\ &= \left(\frac{dU}{dN_i}\right)_{V,S,N_{j \neq i}}\end{aligned}\quad (5.1)$$

Іншими словами, *хімічний потенціал речовини* – це зміна енергії Гіббса системи при додаванні до неї одного моля цієї речовини при $P, T = \text{const}$.

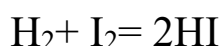
$$\mu = \frac{\Delta G}{\Delta N} \quad (5.2)$$

Через хімічні потенціали найбільш просто та універсальним способом виражаються умови термодинамічної рівноваги систем.

Як відомо, самочинні процеси йдуть у напрямку вирівнювання фактора інтенсивності. Якщо відкрити вентиль балона із стисненим повітрям, повітря буде виходити з балона до тих пір, поки тиск у балоні не стане рівним атмосферному тиску. Якщо внести в кімнату посудину з гарячою водою, то теплота буде відводитися до тих пір, поки температура посудини не стане рівною кімнатній температурі. При переході речовини з однієї фази в іншу (наприклад, при випаровуванні води в закритій посудині) процес випаровування відбуватиметься до тих пір, поки хімічний потенціал води в паровій фазі стане рівним її хімічному потенціалу в рідкій фазі. Так само додавання в склянку із сухою сіллю невеликої кількості води призведе до розчинення частини солі. Процес розчинення солі закінчиться лише тоді, коли хімічний потенціал солі в рідкій та твердій фазах стане однаковим. Слід звернути увагу, що при рівновазі концентрація солі в насиченому розчині, яка залежить від температури, не дорівнює концентрації солі в осаді, де вона становить 100%.

Таким чином, у рівноважній гетерогенній системі хімічні потенціали кожного з компонентів у всіх фазах, в яких цей компонент є присутнім, однакові (умова фазової рівноваги); у рівноважній гомогенній системі хімічний потенціал будь-якого з компонентів у всіх точках однаковий.

Якщо в системі при $P, T = \text{const}$ протікає якась хімічна реакція, наприклад,



то вихідні речовини витрачаються ($dn_{\text{H}_2} < 0; dn_{\text{I}_2} < 0$), що призводить до зменшення енергії Гіббса, а продукти реакції утворюються ($dn_{\text{HI}} > 0$), що призводить до збільшення енергії Гіббса, і зміна потенціалу G системи внаслідок протікання реакції виразиться сумою алгебри:

$$dG = \mu_{\text{H}_2} dn_{\text{H}_2} + \mu_{\text{I}_2} dn_{\text{I}_2} + \mu_{\text{HI}} dn_{\text{HI}} = \sum \mu_i dn_i \quad (5.3)$$

а при рівновазі ($dG = 0$)

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (5.4)$$

Дане рівняння, відоме як рівняння Гіббса-Дюгема, визначає загальну умову рівноваги для системи зі змінною кількістю компонентів за постійних температури та тиску.

Отже, у будь-якій хімічній реакції при $P, T = \text{const}$ сума добутку хімічних потенціалів всіх речовин, що беруть участь в реакції та стехіометричні коефіцієнти дорівнюють нулю (умова хімічного рівноваги). При цьому стехіометричні коефіцієнти для вихідних речовин беруться з негативним знаком, що вказує на їх зменшення.

5.2 Хімічний потенціал ідеального газу

Для вираження хімічного потенціалу ідеального газу можна використовувати рівняння:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} = \mu^0 + RT \ln \tilde{P} \quad (5.5)$$

де μ^0 – хімічний потенціал у стандартному стані, тобто, при певній фіксованій температурі (зазвичай 298 К) та стандартному тиску $P^0 = 1$ атм;

$P/P^0 = \tilde{P}$ – безрозмірний відносний тиск, величина якого не залежить від використовуваних для вираження тиску одиниць.

Якщо $P^0 = 1$ атм, то \tilde{P} чисельно дорівнює P (атм).

Для i -го компонента суміші ідеальних газів справедливі ті ж співвідношення, що і для індивідуального газу.

При атмосферному тиску хімічний потенціал компонента пов'язаний з його парціальним тиском наступними співвідношеннями:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad (5.6)$$

Аналогічно, якщо відома концентрація C_i цього компонента в газовій фазі або в розчині, то:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i \quad (5.7)$$

де μ_i^0 – стандартний хімічний потенціал компонента ($P_i = 1$ атм, $C_i = 1$ моль/л).

Ці рівняння є основними при розрахунках рівноваги в газових реакціях, зокрема у системах аміачного синтезу ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$), у процесах горіння, у фазових переходах за участі газової фази.

5.3 Хімічний потенціал реального газу

Обчислення хімічного потенціалу реальних газів має ґрунтуватися на рівняннях стану реального газу, що враховують міжчасткові взаємодії. Таких рівнянь дуже багато, що призводить до математичних труднощів. Льюїс (1901), запропонував інший,

найбільш загальний підхід при розрахунку якостей реальних газів.

Відповідно до цього методу, для реальних газів використовуються ті ж рівняння, що і для ідеальних газів, але тиск у них замінюється **фугітивністю** (летючістю) f .

Фугітивність – це допоміжна розрахункова величина (ефективний тиск), що має ті ж одиниці виміру, що і тиск. В результаті заміни тиску фугітивністю рівняння, що описують хімічні та фізичні рівноваги в реальних системах, зберігають той самий вид, що і для ідеальних систем. Так, рівняння (5.5) та (5.6) для реального газу та для i -го компонента суміші реальних газів можна записати з використанням фугітивності наступним чином:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{f}{f^0} = \mu^0 + RT \ln f \quad (5.8)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f^0} = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{f}_i \quad (5.9)$$

де f, f_i - фугітивності газу та i -го компонента суміші,
 f^0 - фугітивність у стані, прийнятому за стандартне,
 \tilde{f}_i – відносна фугітивність.

Як ми вже зазначили фугітивність є функцією тиску та враховує відхилення газу від ідеальної поведінки. В ідеальному випадку $f=P$, а для реального газу фугітивність завжди або менша, або більша від тиску, залежно від характеру міжмолекулярної взаємодії. Наприклад, при високих тисках фугітивність зазвичай менша за реальний тиск, а при низьких тисках $f \approx P$, і газ поводить майже ідеально.

Для врахування ступеня відхилення від ідеальної поведінки, вводиться безрозмірний коефіцієнт фугітивності γ_f .

$$f = \gamma_f p \quad (5.10)$$

Значення γ_f визначається із рівняння стану реального газу або експериментально.

Іноді, особливо при розгляді рівноваг за участю конденсованих (тобто рідких або твердих) фаз, замість фугітивності використовується термодинамічна активність a , яка впливає на їхню реакційну здатність. Це особливо важливо у розчинах електролітів, при рівновазі фаз, у системах з високими концентраціями.

Термодинамічна активність дорівнює відношенню фугітивності f в даному стані до фугітивності f^0 у стандартному стані при одній і тій же температурі:

$$a = \frac{f}{f^0} \quad (5.11)$$

$$a_i = \frac{f_i}{f^0} \quad (5.12)$$

Активність також вводить коефіцієнт активності γ_a , який, аналогічно до фугітивності, відображає відхилення від ідеальної поведінки:

$$a = \gamma_a c \quad (5.13)$$

де c – концентрація,

γ_a – коефіцієнт активності.

При використанні активності хімічний потенціал газу та компонента газової суміші виражаються такими рівняннями:

$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln a \quad (5.14)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (5.15)$$

Поняття фугітивності та термодинамічної активності є центральними для опису реальної поведінки газів і сумішей у фізичній хімії, оскільки дозволяють адаптувати формули, розроблені для ідеальних систем, до реальних умов, де міжмолекулярні взаємодії мають суттєвий вплив.

Питання для самоконтролю

1. Залежність характеристикних функцій та ентропії від тиску.
2. Рівняння Гіббса-Дюгема
3. Поняття фугітивності.
4. Підхід Льюїса.
5. Хімічний потенціал ідеального газу.
6. Хімічний потенціал реального газу.
7. Сформуйте поняття фугітивності.
8. Чи дозволяє хімічний потенціал виражати умови термодинамічної рівноваги систем.
9. Що називається хімічним потенціалом?
10. В чому полягає різниця між фугітивністю і тиском?

6. РОЗДІЛ

ХІМІЧНА РІНОВАГА

Хімічна рівновага - стан хімічної системи, за якого швидкості прямої та зворотної реакцій урівноважуються, і концентрації реагентів та продуктів залишаються сталими з часом. Умови рівноваги визначаються не лише природою речовин, а й зовнішніми чинниками, такими як температура, тиск і концентрація. Вивчення хімічної рівноваги є ключовим для розуміння перебігу оборотних реакцій, оптимізації хімічних процесів та прогнозування складу систем у рівноважному стані.

6.1 Закон діючих мас для оборотної реакції

На початку хімічної реакції в системі присутні лише вихідні речовини, які починають взаємодіяти між собою, спричиняючи перебіг прямої реакції.

Спочатку швидкість реакції є максимальною, проте в процесі реакції вона поступово зменшується, оскільки концентрація вихідних речовин поступово знижується (рис. 6.1, а).

На початковому етапі зворотна реакція взагалі не відбувається, проте зі збільшенням концентрації продуктів її швидкість поступово зростає. Зрештою, у певний момент швидкості прямої та зворотної реакцій урівноважуються, а концентрації реагентів і продуктів більше не змінюються з часом. Такі концентрації називають рівноважними (рис. 6.1, б), і система досягає стану хімічної рівноваги.

Стан рівноваги (хімічна рівновага) виникає під час хімічної реакції, коли число молекул речовин, що складають хімічну систему, перестає змінюватися і залишається сталою при

незмінних зовнішніх умовах. Внаслідок хімічної оборотності реакції не доходять до кінця.

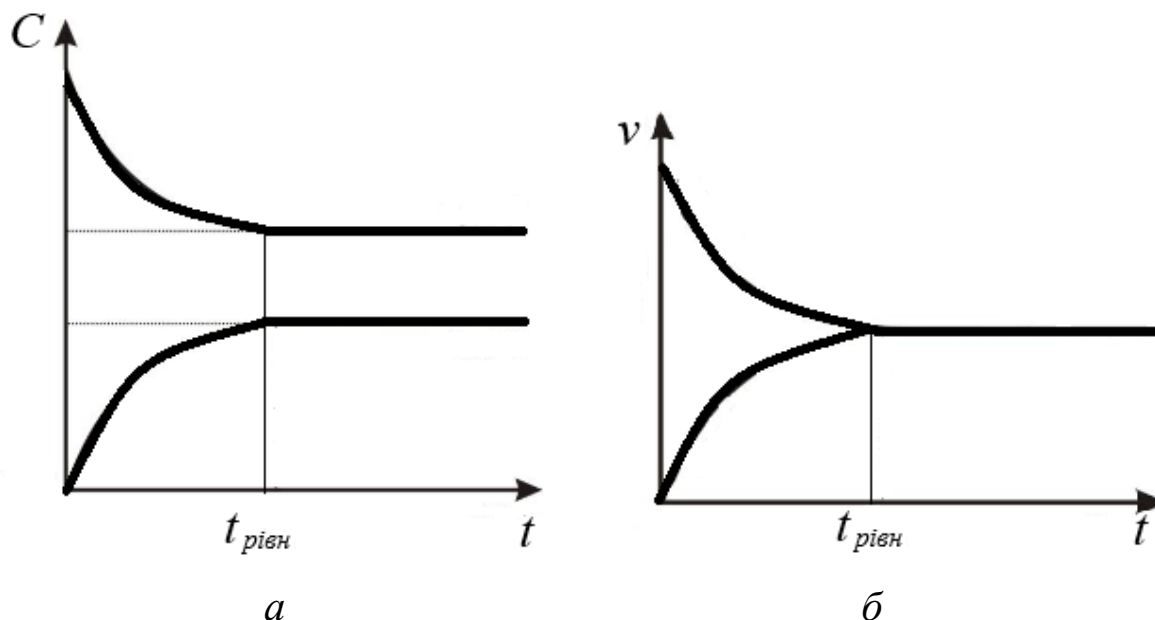


Рисунок 6.1. Зміна концентрацій вихідних речовин і продуктів реакції (а) та швидкостей реакції (б) під час встановлення стану хімічної рівноваги

Стан хімічної рівноваги зазвичай характеризується:

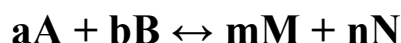
1. Динамічністю – пряма і зворотня реакції не припиняються
- У рівновазі хімічне перетворення протікає в протилежних напрямках одночасно з однаковою швидкістю;
2. Концентрації всіх учасників (вихідних речовин та продуктів реакції) залишається сталими у часі;
 3. Рухливість означає, що зовнішній вплив на систему викликає зміну її рівноважного стану. Однак після припинення цього впливу система відновлює свій початковий стан;
 4. Здатністю встановлювати рівновагу незалежно від напрямку процесу;
 5. Досягненням мінімального значення енергії Гіббса.

$$dG = 0$$

та

$$\sum dn_i \mu_i = 0.$$

Рівновага оборотних хімічних реакцій описується законом діючих мас: відношення добутків рівноважних концентрацій продуктів до добутків рівноважних концентрацій вихідних речовин, взятих в мірах, рівних стехіометричним коефіцієнтам – називається константою рівноваги, і для реакції



$$K = \frac{C_M^m \cdot C_N^n}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (6.1)$$

6.2. Константа рівноваги хімічної реакції і способи її виразу

Зазвичай константи рівноваги записуються з використанням молярних концентрацій, але можна використовувати будь-який термін, подібний до концентрації. Розглянемо загальну реакцію



1. Стандартна константа рівноваги (K^0) виражається через відносний парціальний тиск компонентів у рівноважній суміші (\bar{P}_i).

$$K^0 = \frac{\bar{P}_M^m \cdot \bar{P}_N^n}{\bar{P}_A^a \cdot \bar{P}_B^b} \quad (6.3)$$

Оскільки відносний парціальний тиск є безрозмірною величиною, стандартна константа рівноваги також не має розмірності.

2. Константа рівноваги (K_p), виражається через парціальні тиски газів у рівноважній суміші (P_i):

$$K_p = \frac{P_M^m \cdot P_N^n}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (6.4)$$

Парціальний тиск визначається як:

$$P_i = \bar{P}_i \cdot 101325 \text{ Па [Атм]}$$

$$P_i = \bar{P}_i \cdot 100000 \text{ Па [Бар]}$$

Розмірність K_p залежить від перебігу хімічної реакції і визначається за формулою:

$$[K_p] = (\text{Па})^{\Delta n},$$

де Δn – це зміна кількості моль газоподібних речовин у ході даної реакції.

3. Константа рівноваги за молярною концентрацією (K_c), враховує концентрації речовин у рівноважній суміші (C_i):

$$K_c = \frac{C_M^m \cdot C_N^n}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (6.5)$$

Її розмірність K_c залежить від рівняння реакції та агрегатного стану реагентів, що беруть участь в реакції.

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

де $\Delta \nu$ – це зміна числа моль речовин (розчинених речовин) у ході даної реакції.

4. Константа рівноваги за кількістю речовини (K_n), виражається через кількість моль кожного компонента у рівноважній суміші (n_i):

$$K_n = \frac{n_M^m \cdot n_N^n}{n_A^a \cdot n_B^b} \quad (6.6)$$

Розмірність K_n залежить від запису рівняння хімічної реакції і агрегатного стану речовин, що беруть участь в реакції.

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

5. Константа рівноваги за мольними частками (K_x), визначається через мольні частки речовин у рівноважній суміші (x_i):

$$K_x = \frac{x_M^m \cdot x_N^n}{x_A^a \cdot x_B^b} \quad (6.7)$$

Оскільки мольна частка є безрозмірною величиною, константа K_x також не має розмірності.

6.3 Взаємозв'язок між константами рівноваги

Існує взаємозв'язок між різними константами рівноваги.

Константа рівноваги за парціальними тисками K_p пов'язана зі стандартною константою рівноваги K^0 наступним співвідношенням:

$$K_p = K^0 (101325 \text{ Па})^{\Delta n} \quad (6.8)$$

Константа рівноваги K_c , яка виражена через молярні концентрації речовин у рівноважній суміші пов'язана K_p наступним співвідношенням

$$K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}}, \quad (6.9)$$

де R – універсальна газова стала,
 T – температура (у Кельвінах),
 Δn – зміна кількості молей газів.

Константа рівноваги K_n пов'язана з деякими іншими константами рівноваги наступними співвідношеннями:

$$K_n = \frac{K_p}{(P)^{\Delta n}}, \quad (6.10)$$

де P – загальний тиск у системі в момент рівноваги.

$$K_c = \frac{K_p}{(\sum C_i)^{\Delta n}}, \quad (6.11)$$

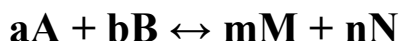
де $\sum C_i$ – сума молярних концентрацій речовин у рівноважній системі.

Аналізуючи рівняння (6.8 – 6.11) можна встановити, що за умови $\Delta n = 0$, то $K^0 = K_p = K_c = K_n = K_x$.

Константа рівноваги кількісно характеризує зміщення рівноваги в системі. Якщо $K > 1$, переважає пряма реакція, і рівновага зміщена вправо; якщо $K < 1$, переважає зворотна реакція, і рівновага зміщена вліво. У разі $K = 0$ реакція не відбувається. Якщо $K = 1$, система знаходиться в *динамічній рівновазі* з однаковими швидкостями прямої і зворотної реакцій.

6.4 Рівняння ізотерми, ізобари, ізохори хімічної реакції. Хімічна спорідненість

З термодинамічної точки зору можна визначити умови для можливості перебігання хімічної реакції за величиною зміни енергії Гіббса. Підставивши залежність хімічного потенціалу від концентрації рівняння Гіббса-Дюгема для деякої реакції



отримуємо:

$$\begin{aligned} \sum n_i \mu_i &= \sum n_i \mu_i^0 + RT \sum n_i \ln C_i \\ &= \sum n_i \mu_i^0 + RT \sum n_i \ln \frac{c_M^m c_N^n}{c_A^a c_B^b} \end{aligned} \quad (6.12)$$

Оскільки

$$\sum n_i \mu_i = \Delta F \quad (6.13)$$

$$\sum n_i \mu_i^0 = \Delta F^0 \quad (6.14)$$

Отримуємо

$$\Delta F = \Delta F^0 + RT \ln \frac{c_M^m c_N^n}{c_A^a c_B^b} \quad (6.15)$$

Для ізобарно-ізотермічного процесу зміна вільної енергії виражається рівнянням:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} \quad (6.16)$$

Отримані рівняння (6.15) – (6.16) називають **ізотермою хімічної реакції**. Якщо система знаходиться в стані хімічної рівноваги, то зміна термодинамічного потенціалу дорівнює нулю. Відповідно, константа рівноваги визначається через стандартні зміни термодинамічних потенціалів:

$$\Delta F^0 = - RT \ln \frac{c_M^m c_N^n}{c_A^a c_B^b} = - RT \ln K_C \quad (6.17)$$

$$\Delta G^0 = - RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} = - RT \ln K_P \quad (6.18)$$

де c_i – рівноважні концентрації речовин та продуктів реакції

P_i – рівноважні парціальні тиски реагентів та продуктів реакції. На відміну від нерівноважних концентрацій C_i і тисків P_i у рівняннях (6.15) та (6.16), у рівняннях рівноваги використовуються саме рівноважні значення.

Оскільки для кожної реакції стандартна зміна термодинамічного потенціалу ΔF^0 та ΔG^0 є постійною величиною, то добуток рівноважних парціальних тисків або концентрацій, зведених у ступінь, що відповідає стехіометричному коефіцієнту у рівнянні реакції, є сталою величиною – **константою рівноваги**. При цьому для вихідних

речовин стехіометричні коефіцієнти традиційно вважають негативними.

Рівняння (6.17) та (6.18) встановлюють взаємозв'язок між константою рівноваги та стандартною зміною вільної енергії.

Ізотерма хімічної реакції дозволяє визначити, наскільки концентрації (або тиски) реагентів у системі відрізняються від рівноважних значень, а також розрахувати зміну термодинамічного потенціалу при переході системи до рівноваги.

Знак ΔF та ΔG вказує на можливість самочинного перебігу реакції:

- Якщо $\Delta G < 0$, реакція протікає самовільно.
- Якщо $\Delta G > 0$, реакція неможлива без зовнішнього втручання.
- Якщо $\Delta G = 0$, система перебуває у стані рівноваги.

Стандартне значення ΔF^0 та ΔG^0 відповідає зміні вільної енергії при переході зі стандартного стану ($P_i = 1$ атм., $C_i = 1$ моль/л) у рівноважний.

Таким чином, рівняння ізотерми хімічної реакції допомагає визначити, чи буде процес протікати самочинно за заданих концентрацій реагентів або парціальних тисків.

$$\Delta F = \Delta F^0 + RT \ln \frac{c_M^m c_N^n}{c_A^a c_B^b} = RT \ln \frac{c_M^m c_N^n}{c_A^a c_B^b} - RT \ln K_C \quad (6.19)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} = RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} - RT \ln K_P \quad (6.20)$$

Якщо зміна термодинамічного потенціалу менша за нуль $\Delta G < 0$, процес у цих умовах протікатиме самочинно (в бік утворення продуктів реакції). Якщо $\Delta G > 0$, то збільшується концентрація вихідних речовин. $\Delta G = 0$ відповідає стану хімічної рівноваги.

За допомогою рівняння ізотерми можна визначити хімічну спорідненість ΔG^0 різних речовин, тобто характеризувати їх здатність вступати в хімічну взаємодію.

Стандартна хімічна спорідненість ΔG^0 :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0 \quad (6.21)$$

Як видно з рівнянь, величина хімічної спорідненості в одній і тій же реакції при одній і тій же температурі може бути різною і залежить від вихідних парціальних тисків або концентрацій речовин. Для того щоб мати можливість порівнювати хімічна спорідненість різних речовин, було введено поняття стандартного хімічної спорідненості.

За допомогою рівняння ізотерми реакції можна визначити можливість або неможливість протікання реакції при даних умовах. При постійному тиску та температурі самочинний процес супроводжується зменшенням вільної енергії Гіббса, отже, для того щоб реакція мала місце, величина мольної зміни енергії Гіббса за рахунок протікання реакції повинна бути негативна.

Вплив температури на рівновагу хімічної реакції описується *рівнянням ізобари*, при $P = \text{const}$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \quad (6.22)$$

Так само, при $V = \text{const}$, можна отримати *рівняння ізохори* хімічної реакції:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{R \cdot T^2} \quad (6.23)$$

Ці рівняння в диференціальній формі дають залежність константи рівноваги від температури. У той же час, аналізуючи їх, можна передбачити і оцінити це Він варіюється в кількісному і якісному відношенні. Спробуємо провести аналіз.

По-перше, нам потрібно вказати, що зі збільшенням функції збільшується і логарифм функції.

По-друге, коли функція збільшується, її похідна позитивна, а коли функція зменшується, її похідна негативна. Похідна негативна.

1. Якщо $\Delta H > 0$, тобто реакція протікає з поглинанням тепла (ендотермічна), то температурний коефіцієнт константи рівноваги також позитивна $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$, Отже при підвищенні температури константа рівноваги буде збільшуватися і рівновага буде зміщуватися в бік продуктів реакції.

2. Якщо $\Delta H < 0$, тобто реакція протікає з виділенням тепла (екзотермічна), то температурний коефіцієнт константи рівноваги також позитивна $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$, отже при підвищенні температури константа рівноваги буде зменшуватися і рівновага буде зміщуватися в бік вихідних речовин.

3. При $\Delta H = 0$, температура не буде впливати на константу рівноваги.

З практичної точки зору рівняння ізобари (ізохори) часто використовуються в інтегральній формі, що дозволяє отримати рівняння ізобари (ізохори) для двох температур

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H (T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 \cdot T_1} \quad (6.24)$$

Якщо, за умовами задачі, відомі константи хімічної рівноваги для декількох температур, можна побудувати графік $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 6.2), і визначити тепловий ефект реакції, а також константу інтегрування.

Таким чином, знаючи тепловий ефект реакції (ΔH) та значення константу рівноваги за однієї температурі, можна обчислити константу рівноваги для іншої температури.

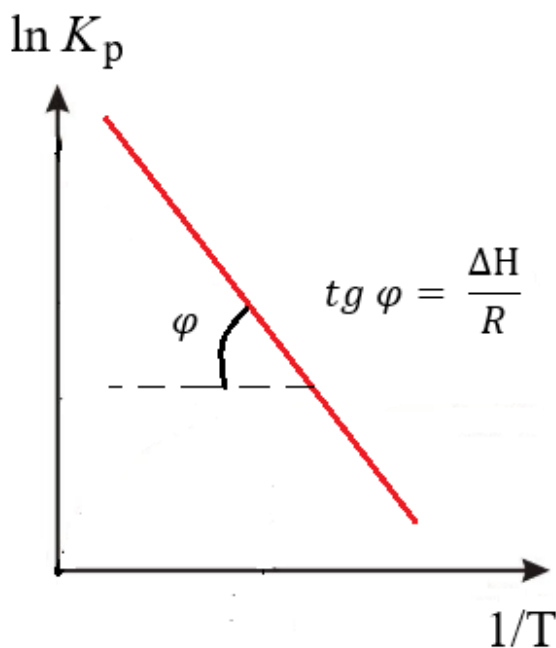


Рисунок 6.2. Залежність $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$

6.5 Вплив зовнішніх умов на положення рівноваги. Принцип рухомої рівноваги

На стан хімічної рівноваги впливає низка факторів. Ось деякі з них:

- температура,
- об'єм реакційної системи,
- тиск,
- концентрація реагентів.

Зміна зовнішніх параметрів, за яких система перебуває в стані рівноваги, спричиняє відповідні зміни її внутрішніх параметрів, тобто відбувається зміщення хімічної рівноваги. Оскільки підтримання рівноваги є енергетично вигідним (мінімальні витрати енергії), система прагне зберегти цей стан, чинячи опір факторам, що його порушують. Це явище, пояснене у 1881 році, відоме як принцип **Ле Шательє – Брауна**. Він допомагає зрозуміти, як система реагує на зміну умов, коли вона перебуває в стані хімічної рівноваги.

Якщо система, що перебуває у стані рівноваги, зазнає впливу ззовні, тобто змінюються умови, за яких система перебувала у стані рівноваги, то в системі почнуться процеси, що ослаблюють зовнішню дію.

Розглянемо вплив концентрації, температури та тиску на зміщення хімічної рівноваги.

Додавання до системи одного з реагентів порушує рівноважний стан, змінюючи концентрацію окремих компонентів. У відповідь система прагне відновити рівновагу, збільшуючи концентрацію продуктів реакції. Отже, підвищення концентрації вихідних речовин сприяє зміщенню рівноваги в бік прямої реакції.

Температура значно впливає на рівновагу, особливо в ендотермічних та екзотермічних процесах. В ендотермічних реакціях енергія надходить у вигляді тепла, тому підвищення температури зміщує рівновагу вправо, сприяючи утворенню більшої кількості продуктів. Для екзотермічних реакцій, які супроводжуються виділенням тепла, ситуація протилежна: підвищення температури сприяє зміщенню рівноваги в бік вихідних речовин. Якщо реакція не має теплового ефекту, температура не впливає на рівновагу.

Зміна загального тиску впливає на рівновагу реакцій, у яких беруть участь газоподібні речовини. При збільшенні тиску рівновага зміщується у напрямку реакції, що супроводжується зменшенням кількості газових частинок. Навпаки, при зниженні тиску рівновага зміщується в бік утворення більшої кількості газоподібних частинок. Якщо ж у процесі кількість молекул газу залишається незмінною, рівновага не порушується.

У разі зміщення рівноваги система прагне відновити її відповідно до принципу Ле Шательє – Брауна, внаслідок чого встановлюється новий рівноважний стан.

6.6 Хімічна рівновага в гетерогенних системах

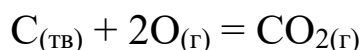
Гетерогенна реакція – реакція, в якій речовини знаходяться у двох або більше фазах.

При розрахунку тиску в системі, де відбувається гетерогенна реакція, враховують не лише тиск газоподібних речовин, а й тиск парів рідин і твердих речовин.

Над рідкою або твердою фазою при постійній температурі завжди існує насичена пара, тиск якої залишається сталим і не залежить від кількості речовини. Якщо частина пари витрачається, речовина з рідкої або твердої фази поповнює її кількість, підтримуючи однаковий рівень тиску.

Таким чином, під час гетерогенної реакції змінюються лише парціальні тиски газоподібних речовин. Тому при розрахунку *константи хімічної рівноваги* для гетерогенної реакції використовують формулу, яка не враховує тиск компонентів, що знаходяться у твердій або рідкій фазі.

Розглянемо це на прикладі реакції утворення оксиду вуглецю (IV):



Запишемо вираз для константи рівноваги цієї реакції через парціальні тиски компонентів.

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_C \cdot P_{O_2}^2}$$

Величини P_C (тобто парціальний тиск вуглецю) при заданій температурі постійні. Відповідно константа рівноваги для наведеної гетерогенної реакції дорівнює

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}^2}$$

Всі інші співвідношення, отримані для визначення хімічної рівноваги, також ефективні для гетерогенних реакцій.

Питання для самоконтролю

1. Що таке константа рівноваги?
2. Чому дорівнює константа рівноваги для прямої реакції і для зворотної?
3. Способи виразу константи рівноваги хімічної реакції.
4. Взаємозв'язок між константами рівноваги K_p та K_c .
5. Виведіть рівняння ізотерми хімічної реакції для $P, T = \text{const}$ і для $V, T = \text{const}$.
6. Хімічна спорідненість реагуючих речовин.
7. Виведіть рівняння ізобари та ізохори хімічної реакції в диференціальній та інтегральній формах
8. Сформулюйте принцип Брауна-Ле-Шательє в загальному вигляді.
9. Сформулюйте принцип Ле-Шательє-Брауна для визначення напрямку зміщення рівноваги при зміні температури.
10. Хімічна рівновага в гетерогенних системах.

7. РОЗДІЛ

ФАЗОВА РІВНОВАГА

Фазова рівновага – це стан термодинамічної системи, за якого співіснують кілька фаз речовини з незмінними властивостями у часі за сталих зовнішніх умов. Перед вивченням фазової рівноваги важливо ознайомитися з основними поняттями термодинаміки, такими як система, стан, параметри стану (тиск, температура, об'єм), а також фазові переходи й агрегатні стани речовини. Це дозволяє краще зрозуміти, як змінюється стан речовини при зміні зовнішніх умов і які чинники впливають на встановлення рівноваги між різними фазами.

7.1 Основні поняття фазової рівноваги

Речовина може змінювати свій агрегатний стан під впливом зміни тиску та температури. Переходи, що відбуваються при незмінній температурі, називаються *фазовими переходами* першого роду. Теплова енергія, яку речовина поглинає або віддає під час такого переходу, називається прихованою теплотою фазового переходу $\Delta H_{\text{фп}}$.

У гетерогенних системах, де не відбувається хімічних реакцій, а можливі лише фазові переходи, за постійних температури й тиску встановлюється **фазова рівновага**. Вона визначається кількістю фаз, компонентів і числом ступенів термодинамічної свободи системи.

Гомогенна система – система (рис. 7.1), що складається з однієї фази і всередині якої немає поверхонь поділу.

Система, що складається з кількох фаз, називається **гетерогенною**. До таких систем належать процеси сублімації, розчинення твердих речовин, випаровування, кристалізації тощо.

Гетерогенні системи відіграють ключову роль у фізичній хімії, металургії, геології та багатьох технологічних процесах.

Фаза в термодинаміці – це однорідна частина гетерогенної системи, що має однаковий хімічний склад, фізичні та хімічні властивості. Фази відокремлені одна від одної поверхнею поділу, через яку відбувається різка зміна параметрів системи (наприклад, густини або складу). Основними типами фаз є:

- *Газова фаза* (наприклад, суміш газів або пара над рідиною),
- *Рідка фаза* (розчини, розплави),
- *Тверда фаза* (кристали, аморфні речовини).

Компонент системи – це будь-яка речовина, що входить до її складу і може існувати у вільному вигляді після видалення з системи. Компоненти можуть бути простими (елементарні речовини) або складними (сполуки).

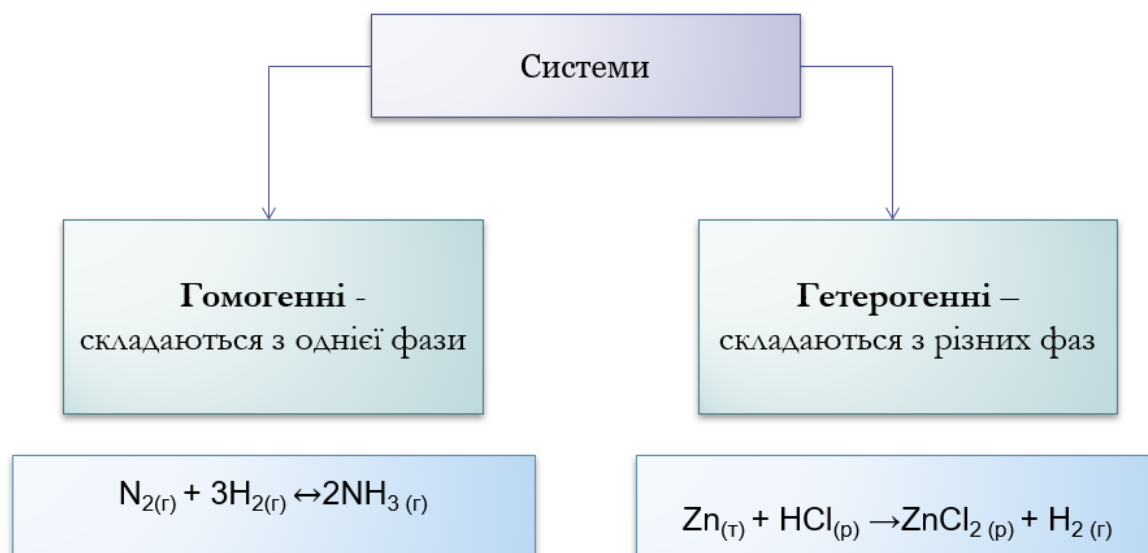


Рисунок 7.1. Класифікація систем

Кількість **незалежних компонентів** у системі визначається як загальна кількість компонентів мінус число можливих хімічних реакцій між ними. Це враховує той факт, що при

взаємодії речовин можуть утворюватися нові сполуки, змінюючи склад системи без зміни числа фаз.

Число ступенів свободи термодинамічної системи – це кількість незалежних параметрів стану (таких як температура, тиск, концентрація компонентів), які можна змінювати без зміни кількості та природи фаз у системі.

Самочинний перехід компонента з фази I у фазу II відбувається тільки в тому випадку, якщо хімічний потенціал цього компонента у фазі I більший, ніж у фазі II. Таким чином, умовою істинної термодинамічної рівноваги між фазами гетерогенної системи є рівність хімічних потенціалів кожного компонента у всіх фазах ($\mu_{i,I} = \mu_{i,II} = \mu_{i,III}$), в яких цей компонент міститься, мінімальне значення термодинамічного потенціалу $G_{\text{рівн}} = G_{\text{min}}$ (означає найстабільніший стан системи) та максимальне значення ентропії $S_{\text{рівн}} = S_{\text{max}}$ (відповідає найбільш імовірному розподілу енергії в системі).

Число ступенів свободи рівноважної термодинамічної системи визначається **правилом фаз**, сформульованим Джозая Гіббсом у 1876 році:

$$C = K - \Phi + \Pi, \quad (7.1)$$

де C – число ступенів свободи системи,

K – кількість незалежних компонентів,

Φ – число фаз у системі,

Π – кількість зовнішніх факторів, що впливають на рівновагу (наприклад, тиск, температура, електричне поле).

Так для системи, на яку із зовнішніх факторів впливають температура та тиск, можна записати:

$$C = K - \Phi + 2 \quad (7.2)$$

Правило фаз показує, що кількість ступенів свободи зростає зі збільшенням числа компонентів та зменшується зі збільшенням числа фаз системи. Число ступенів свободи не може бути негативним.

Приклад. У закритій системі з водним розчином етилового спирту число фаз $\Phi = 2$ (пара і рідина); кількість компонентів $K = 2$ (вода і спирт); кількість ступенів свободи

$$C = 2 - 2 + 2 = 2.$$

Параметрами, що визначають стан цієї системи, являються температура, тиск і концентрація спирту. Довільні значення можуть бути задані тільки для двох параметрів, наприклад, для концентрації спирту і температури. Тиск же (система замкнута) встановлюється довільно і визначається заданими параметрами.

7.2 Загальні принципи побудови діаграми стану

Системи прийнято класифікувати за кількома критеріями:

- за кількістю компонентів: однокомпонентні, двокомпонентні, багатоконпонентні тощо.
- за кількістю фаз: однофазні, двофазні, багатфазні.
- за числом ступенів свободи: інваріантні, моноваріантні, диваріантні та інші.

Ступінь свободи – це параметр стану системи (P , T , склад системи), довільна зміна якого не призводить до зміни кількості та природи рівноважних фаз у системі.

Кількість ступенів свободи (варіантність) – це кількість незалежних параметрів стану системи, які можна довільно змінювати у певних межах, не порушуючи фазової рівноваги у системі.

Нонваріантна система ($C = 0$) може існувати за певних умов (P , T , склад системи). При змін і хоча б одного з цих факторів, фазова рівновага порушується, і кількість або природа фаз змінюється.

Моноваріантна ($C = 1$) система в якій можна змінювати у певних межах один параметр, не порушуючи фазової рівноваги.

Біваріантна або двоваріантна система ($C = 2$), можна змінювати у певних межах два параметри, не порушуючи фазової рівноваги.

Для систем, у яких можливі фазові переходи, використовують графічне представлення залежності стану системи від зовнішніх умов – так звані *діаграми стану*. Вони відображають взаємозв'язок між температурою, тиском, складом компонентів та фазовим станом речовини.

Фазові діаграми дозволяють:

- визначити *кількість фаз* у системі за різних умов.
- встановити *межі існування фаз*, тобто діапазони температури, тиску чи концентрації, у яких вони стабільні.
- вивчити *взаємодію компонентів*, що особливо важливо для багатоконпонентних систем.

Фазові діаграми поділяються на кілька основних типів:

1. **Діаграми стану однокомпонентних систем** (наприклад, фазова діаграма води, яка показує області існування льоду, рідкої води та пари).
2. **Діаграми рівноваги сплавів** (наприклад, системи «залізо-вуглець», що використовується в металургії).
3. **Діаграми розчинності** (відображають взаємодію рідких і твердих розчинів).

Побудова та аналіз фазових діаграм ґрунтуються на двох основних емпіричних принципах, сформульованих Н. С. Курнаковим:

1. *Принцип безперервності*

При плавному змінюванні параметрів стану (температури, тиску, концентрації) властивості окремих фаз також змінюються поступово. Однак, якщо відбувається зміна кількості або природи фаз у системі, це призводить до стрибкоподібної зміни фізичних властивостей (наприклад, щільності, електропровідності, теплоти плавлення тощо).

Наприклад, при нагріванні льоду відбувається поступове збільшення його температури, але в момент переходу до рідкого

стану температура залишається постійною, поки триває процес плавлення – це і є стрибкоподібна зміна.

2. *Принцип відповідності*

Кожна фаза у системі на діаграмі стану займає певну область, яка називається полем фази. Лінії перетину між полями фаз відповідають умовам рівноваги між двома фазами. Точки перетину кількох фазових ліній (наприклад, триплетна точка) визначають умови одночасного співіснування трьох фаз.

Будь-який стан системи можна зобразити у вигляді точки на діаграмі стану, яка називається **фігуративною точкою**. Її координати (температура, тиск, склад) визначають стан системи в даний момент.

Шляхом геометричного дослідження фазових діаграм визначають число, хімічну природу та межі існування фаз у рівноважних системах, утворених одним, двома або декількома компонентами. На вигляд таких діаграм можна визначити, чи існує ця речовина в твердому стані тільки в одній кристалічній формі або воно здатне до *поліморфізму*, тобто. існуванню у вигляді кількох кристалічних форм (модифікацій). Поліморфізм простих кристалічних речовин також називають *алотропією*.

Фазові діаграми широко використовуються для аналізу утворення сплавів та фазової рівноваги, для вивчення фазових переходів мінералів при зміні тиску і температури, при дослідженні процесів кристалізації, випаровування, сублімації, для прогнозування поведінки матеріалів у різних умовах експлуатації.

Таким чином, **фазові діаграми** є потужним інструментом для аналізу рівноважного стану системи, а принципи безперервності та відповідності допомагають інтерпретувати їх та передбачати поведінку речовини при зміні зовнішніх умов.

7.3 Фазові переходи. Рівняння Клаузіуса-Клапейрона

В природі існує два типи фазових переходів, відомих як фазові переходи першого та другого роду:

✓ Фазові переходи *першого роду* характеризуються однаковим значенням енергій Гіббса, що знаходиться у рівновазі фаз, і стрибкоподібним змінням ентропії та об'єму при переході речовини із однієї фази в іншу. Фазові переходи першого роду супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти, яка називається прихованою теплотою фазового перетворення $\Delta H_{\text{фп}}$ (температура залишається незмінною, незважаючи на підведення або відведення теплоти). До фазових переходів першого роду можна віднести кипіння рідин, конденсацію парів, плавлення і випаровування твердих тіл, сублімацію а також поліморфні переходи: перетворення ромбоєдричної сірки в моноклінну, графіту в алмаз і т.д..

✓ Фазові переходи *другого роду* характеризується тим, що і енергія Гіббса, і ентропія, і об'єми фаз залишаються незмінними. Однак інші параметри об'єкта: теплоємність, коефіцієнт стиснення, коефіцієнт термічного розширення змінюються стрибкоподібно.

При таких фазових переходах прихована теплота відсутня. До фазового переходу другого роду можна віднести перехід парамагнетика у феромагнетик, перехід від нормальної провідності до надпровідності, перехід від сегнетоелектрика до діелектрика, перехід рідкого гелію в гелій II з надплинними властивостями при $T = 2,13^{\circ}\text{K}$ при 1 атм.

Рівняння Клапейрона-Клаузіуса описує особливості фазових переходів першого роду, таких як випаровування, плавлення, сублімація. Виведемо це рівняння для рівноважного переходу одного моля речовини з фази 1 у фазу 2 за сталих тиску та температури.

У такому процесі виконується лише робота розширення, тому зміна внутрішньої енергії описується рівнянням:

$$U_2 - U_1 = T(S_2 - S_1) - P(V_2 - V_1) \quad (7.3)$$

або

$$U_2 - TS_2 + PV_2 = U_1 - TS_1 + PV_1 \quad (7.4)$$

Ліву та праву частини цього виразу можна інтерпретувати як енергії Гіббса G_1 і G_2 одного моля речовини у двох фазах. Оскільки фази співіснують у рівновазі, їхні ізобарні потенціали (тобто значення енергії Гіббса) рівні між собою:

$$G_2 = G_1$$

Якщо температура чи тиск змінюються, рівновага порушується, і система встановлює новий стан рівноваги, при цьому енергії Гіббса змінюються:

$$dG_1 = -S_1 dT + V_1 dP$$

$$dG_2 = -S_2 dT + V_2 dP$$

Але і в нових умовах залишаються справедливими умови рівноваги:

$$G_2 + dG_2 = G_1 + dG_1 \rightarrow dG_1 = dG_2$$

Звідси випливає, що зміни енергії Гіббса у двох фазах рівні:

$$dG_1 = dG_2,$$

Або, підставляючи вирази для dG_1 і dG_2

$$(V_1 - V_2)dP = (S_2 - S_1)dT$$

Звідси отримуємо диференціальну форму рівняння Клапейрона-Клаузіуса:

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{(S_2 - S_1)}{(V_2 - V_1)}.$$

Оскільки фазові переходи є **ізобарно-ізотермічними рівноважними процесами**, зміна ентропії під час переходу між фазами визначається прихованою теплотою фазового переходу ($\Delta H_{\text{фп}}$):

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{T}$$

Рівняння Клаузіуса-Клапейрона визначає вплив тиску на температуру фазового переходу:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{T_{\text{фп}} \Delta V_{\text{фп}}} \quad (7.3)$$

де $\Delta V_{\text{фп}} = V_2 - V_1$ це зміна молярного обсягу речовини при фазовому переході (причому V_2 відноситься до стану, перехід в який супроводжується поглинанням теплоти);

$T_{\text{фп}}$ – температура фазового переходу, К;

$\Delta H_{\text{фп}}$ – теплота фазового переходу, Дж/моль;

$\Delta V_{\text{фп}}$ – зміна об'єму при фазовому переході, м³/моль.

Знак похідної $\frac{dP}{dT}$ для процесу плавлення є позитивним, якщо $\Delta V_{\text{пл}} > 0$. У цьому випадку при збільшенні тиску зростатиме і температура плавлення речовини (рис. 7.2, а).

Якщо $\Delta V_{\text{пл}} < 0$ (вода, чавун, вісмут), $\frac{dT}{dP} > 0$. Це означає, що за умови збільшення тиску температура плавлення цих речовин повинна знижуватися (рис. 7.2, б).

Рівняння Клаузіуса-Клапейрон дозволяє пояснити нахил кривих рівноваги на діаграмі стану однокомпонентної системи. Це рівняння дозволяє визначити, як змінюється рівноважний тиск фазового переходу з температурою, що є важливим для аналізу кипіння, плавлення, сублімації та інших фазових змін. Для переходів "рідина-пар" (випаровування) і "тверда речовина-пар" (сублімація) ΔV завжди більша за нуль; тому криві на діаграмі

стану, що відповідають цим рівноваги, завжди нахилені вправо (підвищення температури завжди збільшує тиск насиченої пари).

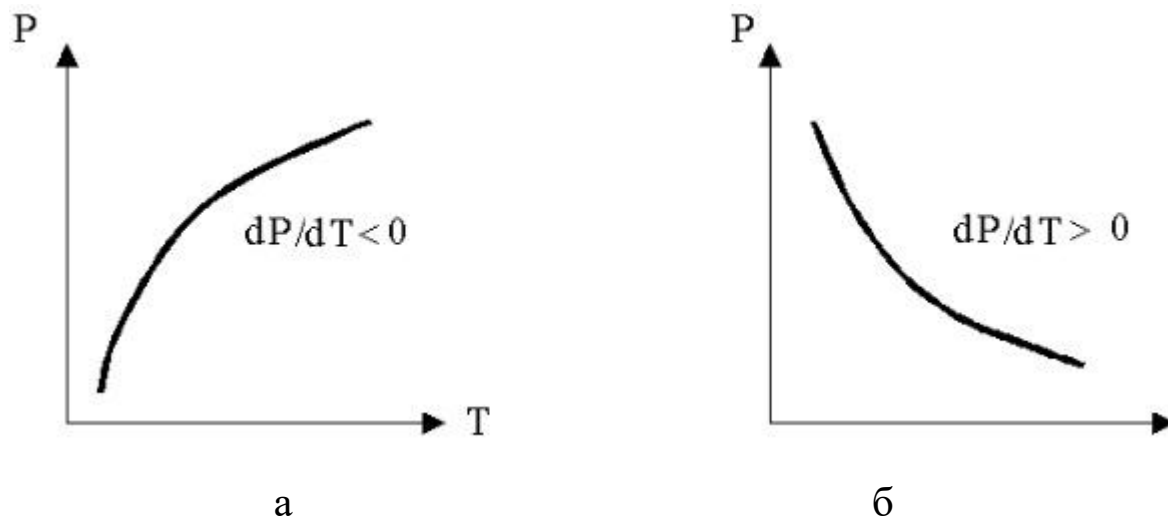


Рисунок 7.2. Вплив тиску на температуру фазових перетворень речовини

7.4 Діаграма стану води

Як зазначалося раніше, *однокомпонентна система* складається з однієї речовини, яка може перебувати в різних агрегатних станах (твердому, рідкому, газоподібному), а також у різних поліморфних формах (наприклад, ромбічна та моноклінна сірка, біле та сіре олово).

Стан такої системи визначається двома незалежними змінними, зазвичай температурою та тиском, тоді як усі інші параметри є функціями цих двох величин. Відповідно, діаграма стану однокомпонентної системи подається у вигляді площинного графіка.

Розглянемо та проаналізуємо діаграму стану води (рис. 7.3).

Оскільки вода – єдина присутня в системі речовина, число незалежних компонентів $K = 1$. У системі можливі три фазові рівноваги: між рідиною та газом – випаровування (лінія ОК – залежність тиску насиченої пари води від температури), твердим тілом та газом – сублімація (лінія ОВ – залежність тиску

насиченої пари треба льодом від температури), твердим тілом та рідиною – плавлення (лінія ОС – залежність температури плавлення льоду від тиску). Три криві мають точку перетину О, яка має назву потрійної точки води, потрійна точка відповідає рівновазі між трьома фазами.

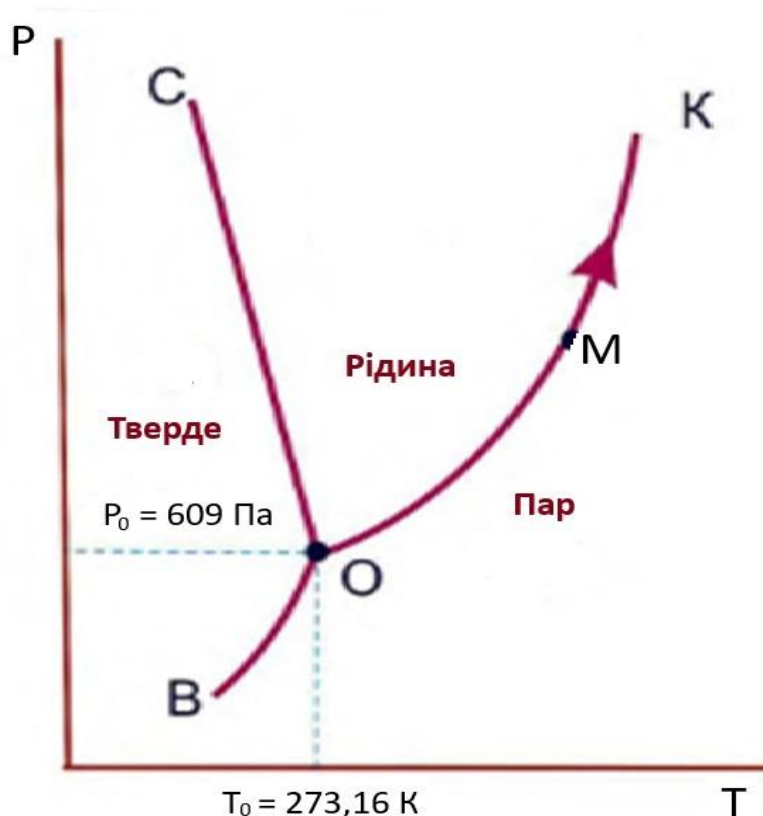


Рисунок 7.3. Діаграма стану води

У потрійній точці система трифазна та кількість ступенів свободи дорівнює нулю (система є нонваріантною); три фази можуть бути у рівновазі лише за суворо певних значеннях температури та тиску (для води потрійна точка відповідає стану – $P = 609 \text{ Па}$ і $T = 273,16 \text{ К}$).



Залежність ОВ теоретично продовжується до абсолютного нуля, залежність тиску насиченої пари над рідиною ОМ закінчується в критичній точці води ($T_{\text{кр}} = 607,46 \text{ К}$, $P_{\text{кр}} = 19,5$

МПа); вище критичної температури газ та рідина не можуть існувати як окремі фази.

Залежність ОС у верхній частині (при високих тисках) змінює свій нахил (з'являються нові кристалічні фази, густина яких, на відміну від звичайного льоду, вища, ніж у води).

У середині кожної з ділянок діаграми (МОВ, ВОС, МОС) система однофазна; число ступенів свободи системи дорівнює двом (система двоваріантна), тобто можна одночасно змінювати і температуру, і тиск, не викликаючи зміни числа фаз у системі:

$$C = 1 - 1 + 2 = 2$$

На кожній з ліній число фаз у системі дорівнює двом і, згідно з правилами фаз, система моноваріантна, тобто. для кожного значення температури є лише одне значення тиску, при якому система двофазна:

$$C = 1 - 2 + 2 = 1$$

Розглянута діаграма стану води є неповною. При значному підвищенні тиску у воді з'являються нові кристалічні модифікації і, як наслідок нові потрійні точки (у льоду розрізняють всього шість кристалічних модифікацій).

7.5 Діаграма стану сірки

Деякі речовини здатні у твердому стані існувати у вигляді двох або кількох поліморфних модифікацій. До них відноситься, зокрема, сірка, яка може існувати у вигляді ромбічної ($S_{\text{ТВ1}}$) та моноклінної ($S_{\text{ТВ2}}$) сірки (рис. 7.4).

Кристали різних модифікацій одного і того ж компонента відрізняються фізико-хімічними властивостями і є різними твердими фазами. Взаємні перетворення цих модифікацій називаються поліморфними переходами і відносяться до фазових переходів першого роду.

Якщо для кожної з двох модифікацій є певна область тисків і температур, в яких вона термодинамічно стійка, то взаємні перетворення кристалічних модифікацій можуть здійснюватися залежно від умов як у прямому, так і в зворотному напрямку ($S_{ТВ2} \leftrightarrow S_{ТВ1}$). Такі перетворення називаються енантіотропними (на відміну від монотропних – односторонніх – переходів від метастабільного до істинної рівноваги).

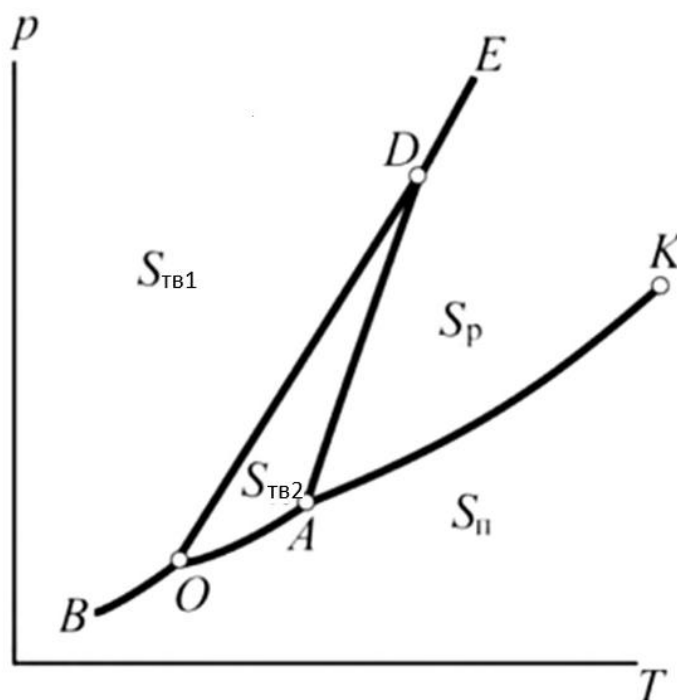


Рисунок 7.4. Діаграма стану сірки

Утворення нових фаз у системі призводить до появи діаграми стану додаткових кривих двофазних рівноваг. На ній є лінії випаровування АК, сублімації АО і плавлення АД моноклінної сірки, лінії сублімації ВО і плавлення ДЕ ромбічної сірки, а також лінія співіснування двох твердих модифікацій: моноклінної і ромбічної сірки OD. На діаграмі є чотири області, що відповідають стійкому існуванню чотирьох фаз сірки: пароподібної ($S_{п}$), рідкої (S_p) та двох кристалічних ($S_{ТВ1}$ та $S_{ТВ2}$). Для цієї системи число потрійних точок – три: точка А, точка О та точка D.

Таким чином, в однокомпонентних системах фази – це та сама речовина в різних агрегатних або алотропних станах, а фазові переходи – це агрегатні або поліморфні перетворення цієї речовини.

Питання для самоконтролю

1. Основні поняття фазової рівноваги
2. Загальні принципи побудови діаграми стану
3. Фазові переходи.
4. Сформулюйте правило фаз.
5. Що називається діаграмою стану
6. Рівняння Клаузіуса-Клайперона
7. Що дозволяє пояснити рівняння Клаузіуса-Клайперон?
8. Приклади діаграми стану однокомпонентних систем
9. Охарактеризуйте діаграму стану води
10. Охарактеризуйте діаграму стану сірки

8. РОЗДІЛ

ДІАГРАМИ СТАНУ ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

Діаграми стану двокомпонентних систем є важливим інструментом для вивчення поведінки сумішей речовин за різних температур і концентрацій. Вони наочно демонструють умови існування різних фаз та області їх рівноваги, що особливо важливо для процесів кристалізації, плавлення, розчинення та сплавлення. Перед розглядом таких діаграм варто розуміти основи фазової рівноваги, типи фазових переходів і природу взаємодії між компонентами системи. Діаграми стану дають змогу передбачати склад і структуру фаз при охолодженні або нагріванні суміші, що має широке застосування в хімії, металургії, матеріалознавстві та інших галузях.

8.1. Основи аналізу діаграм стану двокомпонентних систем

Загальний стан фази в рівновазі може бути різним.

Розглянемо наступні типи діаграм в рівноважних двійкових системах:

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

У разі конденсованої системи (тверда фаза-рідина або рідина-рідина) зміна тиску в системі мало впливає на рівноважний стан, тому можна обмежитися аналізом діаграми склад-температура. Якщо в системі присутня газова фаза (пар), то тиск суттєво впливає на фазову рівновагу, і виникає необхідність аналізу також діаграми тиск-склад при постійній температурі.

Як показано в попередньому розділі, фазова рівновага однокомпонентної системи залежить від двох параметрів (температури і тиску), і для неї діаграму P - T можна зобразити в площині. Якщо система містить 2 компоненти (А і В), то стан такої системи також залежить від складу. Щоб повністю охарактеризувати таку систему, крім тиску і температури, необхідно знати склад системи (концентрацію одного з компонентів).

У таких системах, кількість компонентів $K = 2$ (А і В) і кількість параметрів – 2 (T і P), відповідно правило фази Гіббса має вигляд:

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

Якщо кількість фаз $\Phi = 1$, число ступенів свободи $C = 3$ (T , P , склад). Відповідно діаграма стану двокомпонентної системи повинна будуватися з просторовими координатами (тиск – температура – склад), що незручно для практичного використання. З цієї причини зазвичай розглядається плоска діаграма склад-температури і склад-тиску, які є перерізами об'ємної діаграми ($P = \text{const}$ або $T = \text{const}$).

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

Основні типів діаграм стану двокомпонентних систем із конденсованими фазами належать:

- діаграми з евтектикою,
- діаграми з конгруентно та інконгруентно плавкими хімічними сполуками,
- діаграми з обмеженою і необмеженою розчинністю у твердих та рідких фазах.

Згідно з правилом фаз для двокомпонентної системи з конденсованими фазами при постійному тиску кількість степенів свободи дорівнює $C = 3 - \Phi$. При цьому кількість рівноважних фаз не може бути більшою від трьох (при $C = 0$), а кількість степенів свободи не може бути більшою від двох (при $\Phi = 1$).

8.2. Діаграми плавкості двокомпонентних систем

8.2.1. Діаграма з евтектикою

Температури плавлення чистих компонентів A і B позначені на залежності точками T_A і T_B . Крива $T_A C T_B$, що відображає залежність температури кристалізації (плавлення) від складу розплаву, називається лінією ліквідусу.

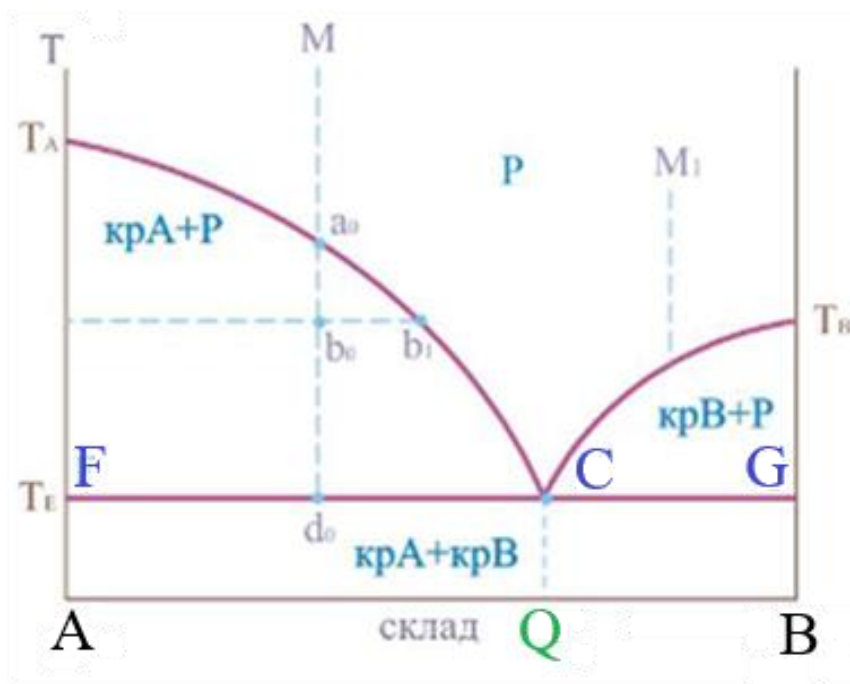


Рисунок 8.1. Діаграма стану системи з евтектикою

Точка C вказує на температуру та склад розплаву, який перебуває в рівновазі з кристалами обох речовин – A і B . Вона отримала назву точки евтектики. Суміш кристалів A і B , що

одночасно випадає при температурі T_E , називається твердою евтектикою. Вона складається з двох твердих фаз – кристалів речовин A і B .

Лінія FCG є лінією солідусу. У зоні нижче цієї лінії знаходиться гетерогенна область з кристалів компонентів A і B . На самій лінії солідусу система містить три фази – кристали A і B та розплав складу Q .

Вище лінії ліквідусу міститься область розплаву (тобто перебуває в рідкому стані), а нижче лінії солідусу – у вигляді суміші кристалів A і B . Точки, розташовані всередині "трикутників" T_ACF і T_BCG , відповідають гетерогенним системам, що складаються з розплаву та кристалів A або з розплаву і кристалів B відповідно.

Розглянемо процес охолодження розплаву, який заданий фігуративною точкою M . У цій точці система є біваріантною ($\Phi = 1$, $C = 3 - 1 = 2$), тобто можна вільно змінювати як температуру, так і склад системи, і система залишатиметься однофазною.

При зниженні температури до точки a_0 починається кристалізація перших кристалів речовини A , і система стає двофазною та моноваріантною ($C = 3 - 2 = 1$). Це означає, що тепер можливо змінювати лише один параметр (температуру або склад), щоб система залишалася двофазною. Далі, зі зниженням температури, склад розплаву змінюється за кривій T_{AC} .

Якщо систему охолодити до температури, що відповідає точці b_0 , то в результаті виділення із розплаву деякої кількості кристалів речовини A розплав збагатиться компонентом B . Хоча у цій точці система залишається двофазною моноваріантною. Склад розплаву визначається точкою v_1 .

При температурі, що відповідає точці d_0 із розплаву починають виділятися кристали компонента B і система стає трифазною, інваріантною. Значення $C = 0$ показує, що три дані фази (розплав та кристали компонентів A і B) можуть перебувати в рівновазі тільки за цілковито визначених умов, коли

температура дорівнює евтектичній температурі T_E , а розплав має евтектичний склад Q (точка C). Ані температуру, ані склад розплаву не можна змінювати довільно, не змінюючи кількості фаз.

Процес кристалізації в точці d_0 при температурі T_E завершується повним застиганням рідкого розплаву. В системі залишаються дві тверді фази (кристали A і B) і кількість степенів свободи $C = 3 - 2 = 1$. Це означає, що температура може змінюватися довільно, оскільки склад фаз уже не є змінним.

Якщо охолоджувати розплав, заданий фігуративною точкою M_1 , то на відміну від описаних процесів, при досягненні лінії ліквідусу почнуть викристалізовуватися кристали компонента B .

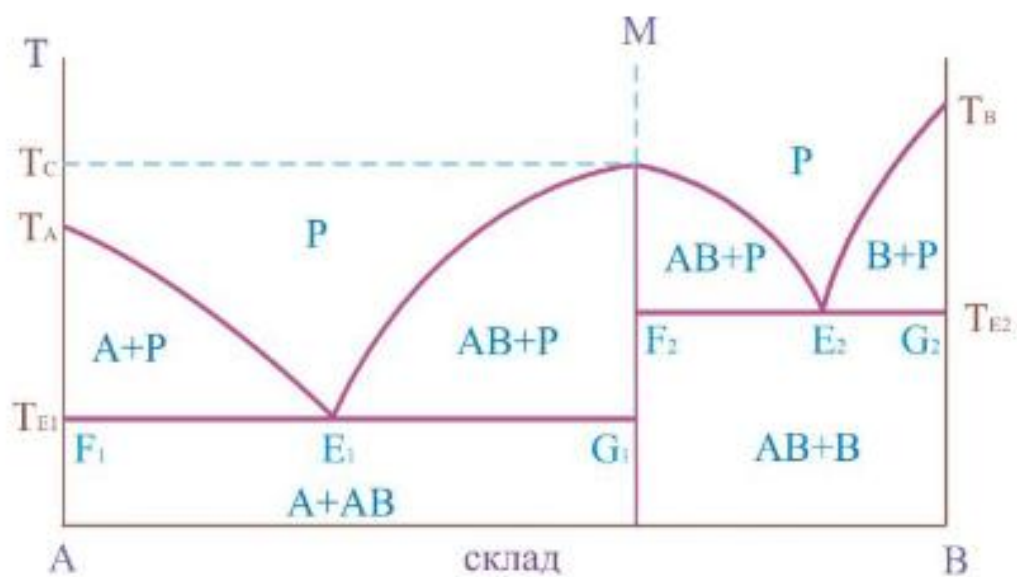
8.2.2. Діаграми з конгруентно та інконгруентно плавкими хімічними сполуками

Деякі хімічні сполуки кристалізуються під час застигання розплаву, зберігаючи при цьому двокомпонентний склад системи. У ряді випадків ці сполуки є досить стійкими та стабільними і плавляться як самостійні речовини, тобто конгруентно.

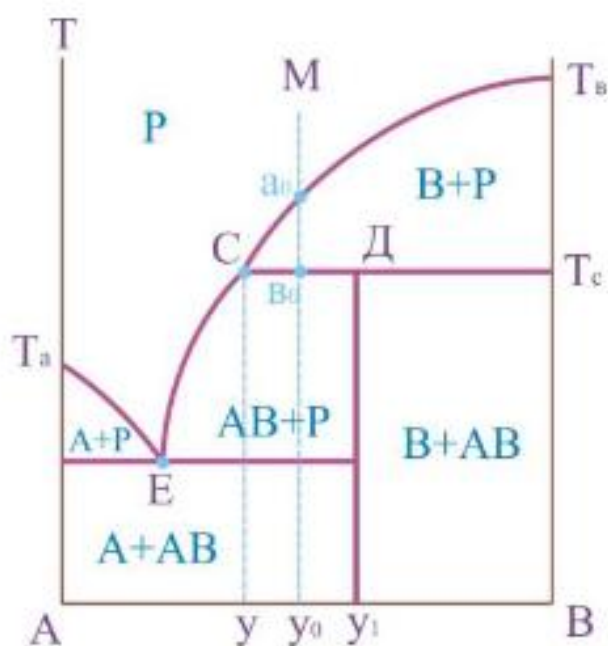
На діаграмі стану двокомпонентної системи, де формується конгруентно плавка хімічна сполука, відображено утворення сполуки AB із компонентів A і B . Цій сполуці відповідає максимум на лінії ліквідусу. Як видно з рисунка 8.2 (а), діаграма поділяється на дві окремі частини з евтектикою: одна для системи $A - AB$, а інша – для $AB - B$.

Аналіз цих частин проводиться за аналогією з попередніми випадками, проте є деякі особливості.

Якщо розглядати охолодження розплаву складу AB (точка M), то кількість незалежних компонентів у цій системі буде дорівнювати одиниці, оскільки вона складається з єдиної хімічної сполуки. При температурі T_C із розплаву починають випадати кристали AB , що робить систему інваріантною ($C = 1 - 2 + 1 = 0$), тобто її кристалізація відбувається при постійній температурі.



а



б

Рисунок 8.2. Діаграма стану з конгруентно (а) та інконгруентно (б) плавкими хімічними сполуками

Діаграма стану для випадку, коли сполука АВ плавиться інконгруентно (з розкладом), зображена на рисунку 8.2 (б). Така сполука стабільна лише при температурах нижче T_c . При

охолодженні розплаву складу M , у точці a_0 (на лінії ліквідусу), починають кристалізуватися частинки компонента B . У температурному інтервалі між точками a_0 і b_0 система перебуває у двофазному моноваріантному стані ($C = 3 - 2 = 1$).

При досягненні температури T_C (точка b_0) починається кристалізація сполуки AB , склад якої відповідає точці y_1 . У цей момент у рівновазі знаходяться три фази: рідка фаза (розплав), тверда сполука AB і кристали компонента B . Оскільки кількість ступенів свободи дорівнює нулю ($C = 3 - 3 = 0$), температура залишається сталою, а склад розплаву (точка C) та твердої фази (точка D) не змінюється.

Щоб підтримувати сталий склад розплаву, кристали B , що випали раніше, повинні розчинятися під час кристалізації AB . Точка C є перитектичною, що означає рівновагу між розплавом та двома твердими фазами. У перитектичній точці, на відміну від евтектичної, одна тверда фаза утворюється, тоді як інша розчиняється.

Закінчення процесу охолодження в точці b_0 відбувається після повного розчинення кристалів B , і система переходить у двофазний стан, що містить лише розплав і кристали AB . При цьому ступінь свободи системи дорівнює $C = 3 - 2 = 1$, а подальше охолодження супроводжується випаданням кристалів AB відповідно до кривої CE . Завершальний етап охолодження розплаву підпорядковується закономірностям, характерним для евтектичної системи $A - AB$.

8.2.3. Системи з твердими розчинами

Раніше розглядалися системи, у яких із розплаву, як правило, кристалізувалися тверді фази визначеного складу – чисті компоненти або хімічні сполуки. Проте це не завжди так. У багатьох випадках із розплаву можуть випадати тверді фази змінного складу, відомі як тверді розчини.

Тверді розчини – це однорідні системи, що містять два або більше компонентів із варіативним складом. Вони можуть формуватися двома основними способами: або атоми одного компонента займають міжвузлові положення в кристалічній решітці іншого (тверді розчини проникнення), або ж заміщують його атоми у вузлах кристалічної ґратки (тверді розчини заміщення).

Діаграма стану системи, у якій компоненти А і В мають необмежену розчинність у рідкому та твердому станах, зображена на рисунку 8.3. Область існування твердих розчинів розташована нижче лінії солідусу $T_{AC_0}T_B$, тоді як вище лінії ліквідусу $T_{AC_1}T_B$ знаходиться область рідких розчинів. Проміжна зона між цими двома лініями відповідає діапазону рівноважного співіснування рідких і твердих розчинів.

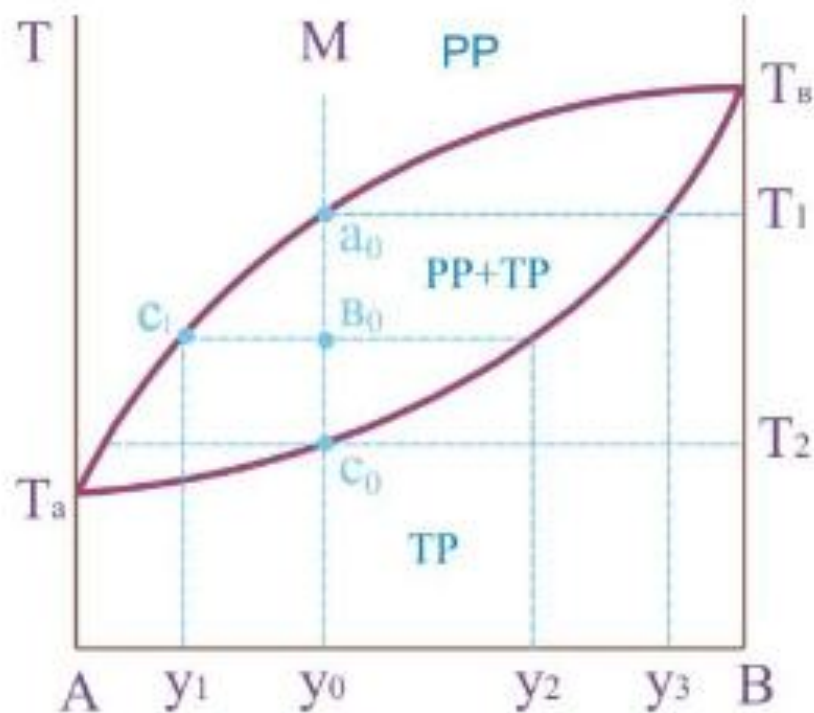


Рисунок 8.3. Діаграма стану системи з необмеженою розчинністю компонентів у твердому стані

Якщо розглядати процес охолодження розплаву, представлений точкою М, система в цій точці є біваріантною ($C = 3 - 1 = 2$). При досягненні температури T_1 у точці a_0 починається кристалізація твердого розчину, у результаті чого утворюється двофазна система, що містить рідкий розчин складу y_0 та твердий розчин складу y_3 .

У температурному діапазоні $T_1 - T_2$ система зберігає одну ступінь свободи, і кожній температурі відповідає певний склад рідкої та твердої фаз. Наприклад, при складі y_0 (точка b_0) система складається з двох фаз: рідкого розчину складу y_1 і твердого розчину складу y_2 .

Маси рівноважних фаз можна визначити за допомогою правила важеля:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{y_2 - y_0}{y_0 - y_1} \quad (8.1)$$

і

$$m_1 + m_2 = m_0 \quad (8.2)$$

де m_0 – вихідна маса системи;

m_1 і m_2 – маси рідкого та твердого розчинів.

Повне затвердіння розплаву відбувається при температурі T_2 , коли склад твердого розчину (точка c_0) збігається зі складом вихідного розплаву (точка a_0). Важливо зазначити, що на цій діаграмі відсутні точки, у яких одночасно перебувають три фази та кількість ступенів свободи дорівнює нулю.

8.3 Діаграма взаємної розчинності обмежено розчинних речовин

Деякі речовини мають обмежену взаємну розчинність у твердому стані, і в деякому інтервалі температур утворюють дві фази твердих розчинів. Інші речовини характеризуються обмеженою взаємною розчинністю в рідкому стані, утворюючи

при цьому дві фази, насичених розчинів одна в одній при цій температурі.

Температура при якій відбувається повне взаємне розчинення компонентів називається *критичною температурою розчинення*. *Температура ліквіації* (лат. *liquatio* – розрідження, плавлення) – температура, при якій відбувається повне взаємне розчинення компонентів у багатокомпонентній системі.

Якщо в системі з двох обмежено розчинних рідин, взаємна розчинність зростає з підвищенням температури, то такі системи називаються *системами з верхньою критичною температурою* (рис. 8.4, *а*) (ВКТ), наприклад, анілін-вода, фенол-вода.

Системи, в яких взаємна розчинність збільшується із зменшенням температури, називаються *системами з нижньою критичною температурою* (рис. 8.4, *б*) (НКТ), наприклад, діетиламін – вода, триетиламін – вода.

Також існують системи, які мають одночасно ВКТ та НКТ (рис. 8.4, *в*) (нікотин-вода, вода – метилетилкетон). При зміні температури відбувається зміна взаємної розчинності речовин.

Наявність ВКТ або НКТ залежить від теплового ефекту розчинності рідин, що розглядаються. Якщо взаємне розчинення супроводжується поглинанням тепла (ендотермічний процес, $\Delta H > 0$), то в системі має місце верхня критична температура.

Якщо взаємне розчинення супроводжується виділенням теплоти (екзотермічний процес, $\Delta H < 0$), то в системі має місце нижня критична температура. Для систем з ВКТ та НКТ при зміні температури тепловий ефект змінює свій характер.

Якщо графічно зобразити залежність складу шарів обмежено розчинних рідин від температури, то на діаграмі стану вийде крива, що розділяє гомогенну та гетерогенну ділянку. Така крива називається кривою розшарування або кривою *ліквіації*. Кожна точка поза кривої ліквіації відповідає гомогенній системі, в середині – гетерогенній системі.

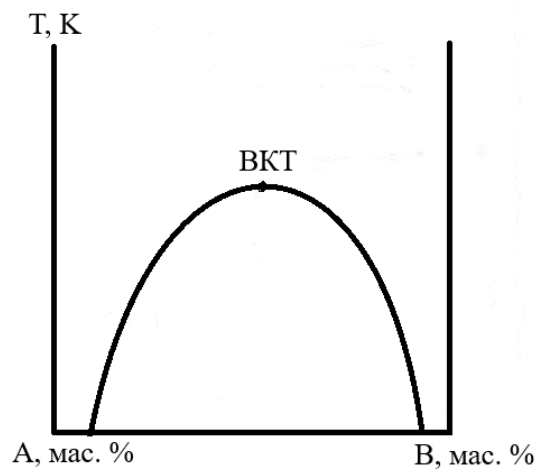
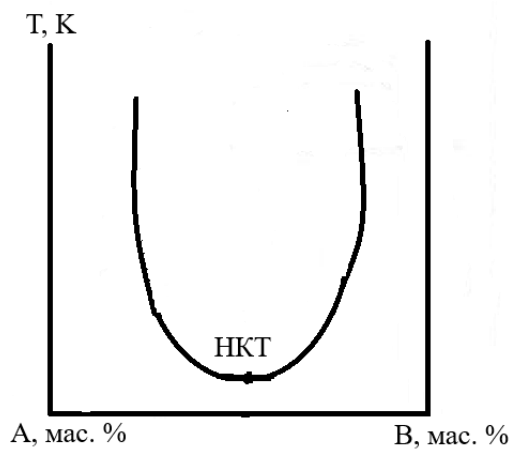
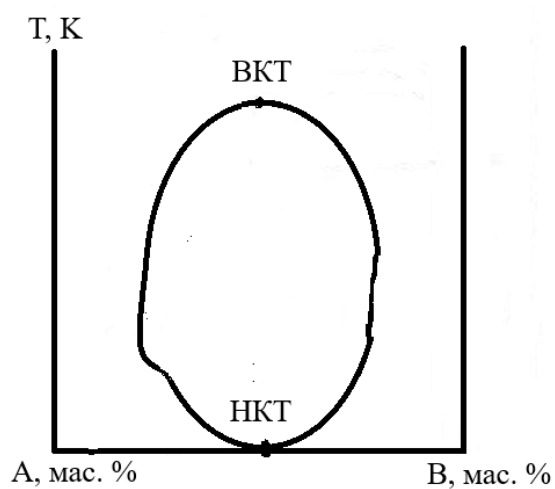
*a**б**в*

Рисунок 8.4 Диаграммы stanu систем: а) з верхньою КТР;
б) з нижньою КТР; в) з верхньою та нижньою КТР

За температури T_1 відбувається повне взаємне розчинення компонентів (рис.8.5). При зниженні температури системи зменшується взаємна розчинність компонентів А і В.

Фігуративна точка 2 на рисунку вказує на те, що система сумарного складу $D \sim (40 \% В \text{ і } 60 \% А)$, взята при температурі T_2 , являє собою гетерогенну систему, що складається з насиченого розчину А, складу a_2 і рівноважного з ним насиченого розчину АВ, складу b_2 .

Система в точці 2 точці 3 буде характеризуватись наявністю двох фаз однакового складу (a_2 і b_2), однак, системи відрізнятимуться співвідношенням мас фаз (відповідно правилу важеля).

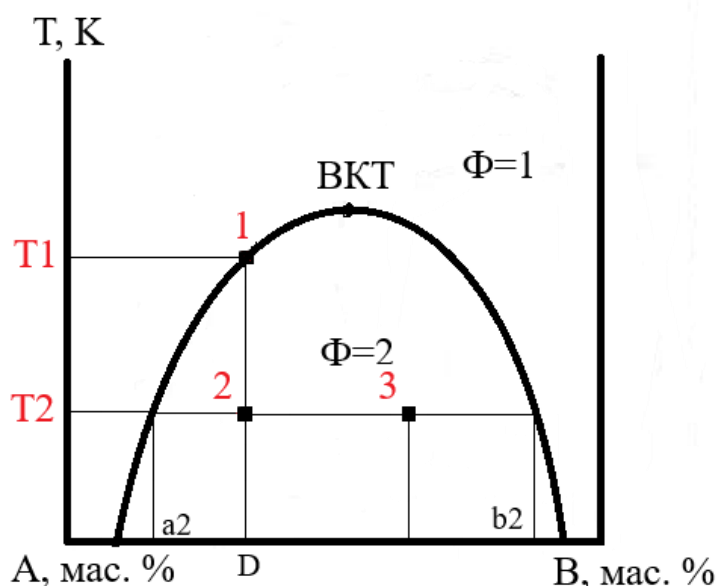


Рисунок 8.5 Приклад аналізу діаграми системи з обмеженою взаємною розчинністю рідин

Для визначення положення критичної точки на подібній діаграмі застосовується правило В.Ф. Алексєєва, згідно з яким *середини нод, розташованих між точками, що зображують склади рівноважних рідких фаз, лежать на одній прямій, що йде від критичної точки. Для більшості систем така лінія не перпендикулярна до осі складу.*

8.4. Розчинність твердих тіл у рідині. Рівняння Шредера

Розчинність твердих речовин в рідині називається концентрацією насиченого розчину, що знаходиться в рівновазі з твердою фазою.

Внаслідок подібності між процесами випаровування та розчинення спроби аналітично описати цю залежність привели до рівняння Шредера (1890р).

$$\frac{d \ln X_{\text{нас}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2} \quad (8.3)$$

де $\Delta H_{\text{пл}}$ – мольна теплота плавлення розчиненої речовини,

X – розчинність твердої речовини в розчині,

T – температура кристалізації розплаву (замерзання розчину)

Відповідно до цього рівняння, залежність логарифму насиченої концентрації від зворотної температури повинна носити лінійний характер, а тангенс кута нахилу цієї прямої повинен бути пропорційний теплоті плавлення розчиненої речовини, при цьому розчинність з підвищенням температури повинна зростати і для різних розчинників при однаковій температурі має бути однаковою. Однак насправді розчинність твердих речовин у рідинах дуже сильно залежить від природи розчинника і не для всіх речовин збільшується при нагріванні.

Зроблене при виведенні рівняння Шредера припущення про те, що теплові ефекти процесів розчинення та плавлення однакові, справедливо лише для нечисленних систем з ідеальною розчинністю (наприклад, для системи бензол-дифеніл). У неідеальних системах теплоти розчинення визначаються не тільки тепловим ефектом руйнування кристалічних ґрат розчинної речовини, а також великий вплив надають сили взаємодії між частинками розчиненої речовини та молекулами розчинника (сольватація). В результаті сумарний тепловий ефект може бути позитивним, негативним або рівним нулю, і тому

розчинність при збільшенні температури може збільшуватися, зменшуватися або залишатися майже незмінним, що підтверджується досвідом. У разі неідеальних систем розчинність задовільно описується рівнянням Шредера лише області складів, які примикають початку лінії ліквідуса.

За допомогою рівняння Шредера не можна описати залежності розчинності із задовільною повнотою та точністю. Найбільш надійним джерелом даних про розчинність твердих речовин є результати експерименту, які наводяться у довідковій літературі у вигляді діаграм чи таблиць.

Питання для самоконтролю

1. Основи аналізу діаграм стану двокомпонентних систем
2. Поясніть побудову діаграми плавкості двокомпонентних систем
3. Поясніть побудову діаграма стану з евтектикою
4. Поясніть побудову діаграми стану з конгруентно й інконгруентно плавкими хімічними сполуками
5. Поясніть побудову діаграми стану системи з твердими розчинами
- 6 Діаграма взаємної розчинності обмежено розчинних речовин
7. Розчинність твердих тіл у рідині.
8. Рівняння Шредера.
9. Чи існують системи, які мають одночасно ВКТ та НКТ?
10. Сформулюйте правило важеля

9. РОЗДІЛ

ТРИКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ

Діаграми стану трикомпонентних систем є розширенням понять, засвоєних при вивченні двокомпонентних систем, і дозволяють досліджувати більш складні рівноваги між фазами у багатокомпонентних сумішах. Такі діаграми відображають взаємодію трьох речовин і використовуються для визначення складу, кількості та співіснування фаз при різних умовах. Завдяки графічному представленню у вигляді рівностороннього трикутника, вони дають змогу зручно аналізувати поведінку систем у процесах змішування, розчинення чи фазових переходів. Розуміння трикомпонентних діаграм є необхідним для роботи з реальними технічними та природними системами, де рідко зустрічаються лише два компоненти.

9.1 Графічні методи визначення складу трикомпонентної системи

Загальні принципи побудови діаграм стану двокомпонентних і трикомпонентних систем однакові. Але в даному випадку для однозначного визначення складу системи необхідно вказати не одну, а дві концентрації компонентів, кількість незалежних змінних для трикомпонентних систем збільшується.

Для трикомпонентної системи, рівновага якої залежить лише від температури, тиску та концентрацій компонентів, правило фаз Гіббса виражається рівнянням:

$$C = 3 + 2 - \Phi = 5 - \Phi. \quad 9.1$$

Це означає, що в такій системі одночасно може існувати не більше п'яти фаз, а її максимальна варіабельність становить 4.

Якщо тиск або температура залишаються незмінними P (або T) = const, діаграма стану має тривимірний вигляд, що ускладнює її аналіз і розрахунки. Для побудови такої діаграми потрібні три координатні осі, які б відображали температури та концентрації двох з трьох компонентів, а концентрацію третього визначали б як різницю. Щоб спростити представлення складу системи, використовують рівносторонній трикутник, на якому відкладаються концентрації всіх компонентів. Такий підхід дозволяє зручно зображати фазові рівноваги і називається концентраційним трикутником.

Для кількісного визначення складу трикомпонентної системи зазвичай використовують трикутні координати. Існують два методи визначення складу трикомпонентних систем за допомогою трикутних координат: метод Гіббса (рис. 9.1) та метод Розебома (рис. 9.2). В обох методах за основу прийнято рівносторонній трикутник, вершини якого відповідають 100% чистих компонентів (А, В та С). На сторонах відкладаються (у мольних, масових частках чи відсотках) склади двокомпонентних систем, а будь-яка точка всередині трикутника відповідає трикомпонентній системі.

9.2. Метод Гіббса

$$\frac{h_{ak}}{h} + \frac{h_{ck}}{h} + \frac{h_{bk}}{h} = 1 \quad 9.2$$

Метод Гіббса ґрунтується на властивості рівностороннього трикутника, згідно з якою сума перпендикулярів, проведених із будь-якої точки всередині трикутника до його сторін, дорівнює висоті h .

Якщо трикутник рівносторонній і його висота дорівнює h , то будь-яка точка всередині трикутника визначає певний склад трьох компонентів. Перпендикуляри, проведені з цієї точки на три сторони, відповідають *відносним концентраціям* компонентів у системі. А оскільки сума всіх концентрацій має дорівнювати 100%, то висота h приймається за 100% будь-якого з компонентів.

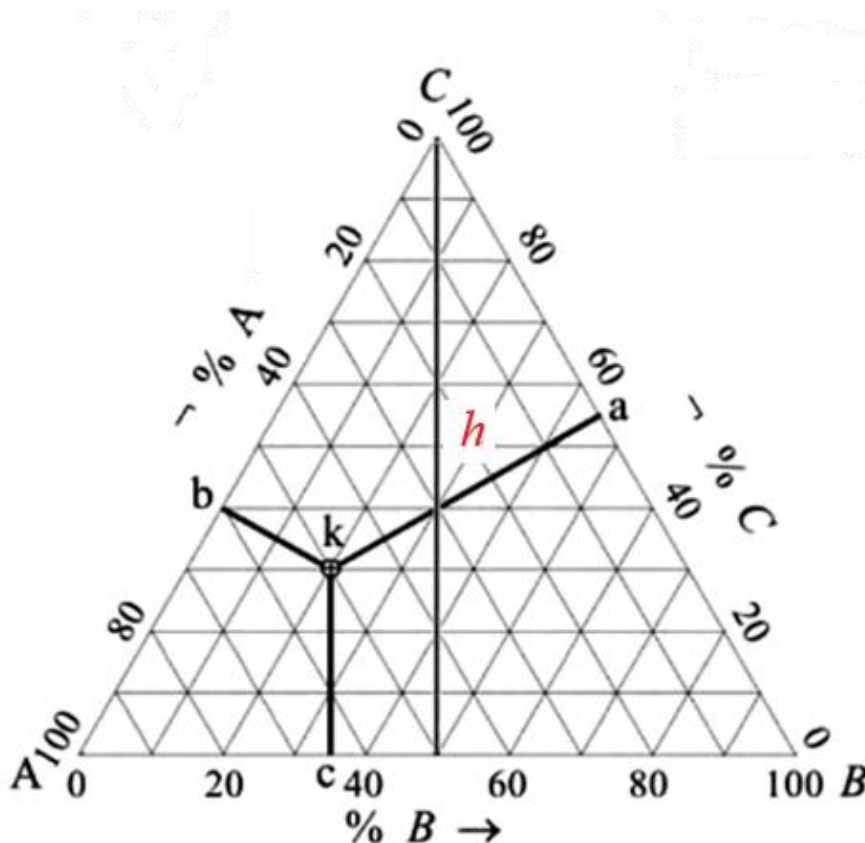


Рисунок 9.1. Визначення складу трикомпонентних систем з допомогою трикутника Гіббса

Наприклад, для точки k сума перпендикулярів:

$$h_{ak} + h_{bk} + h_{ck} = h = 100\% \quad 9.3$$

Переваги методу Гіббса:

- наглядність та простота візуалізації;
- зручність для аналізу фазових рівноваг;
- спрощення розрахунків у трикомпонентних системах;
- широке застосування в різних галузях.

До недоліків використання методу Гіббса можна віднести: обмеженість у складніших системах, метод не враховує температурні та тискові зміни, неможливий точний кількісний аналіз.

9.3 Метод Розебому

У методі Роземблюма одну зі сторін трикутника приймають за 100%, після чого будують сітку ліній, паралельних кожній зі сторін трикутника. Сума відрізків цих ліній, що починаються в точці k і закінчуються на сторонах трикутника, залишається сталою та дорівнює довжині будь-якої зі сторін трикутника.

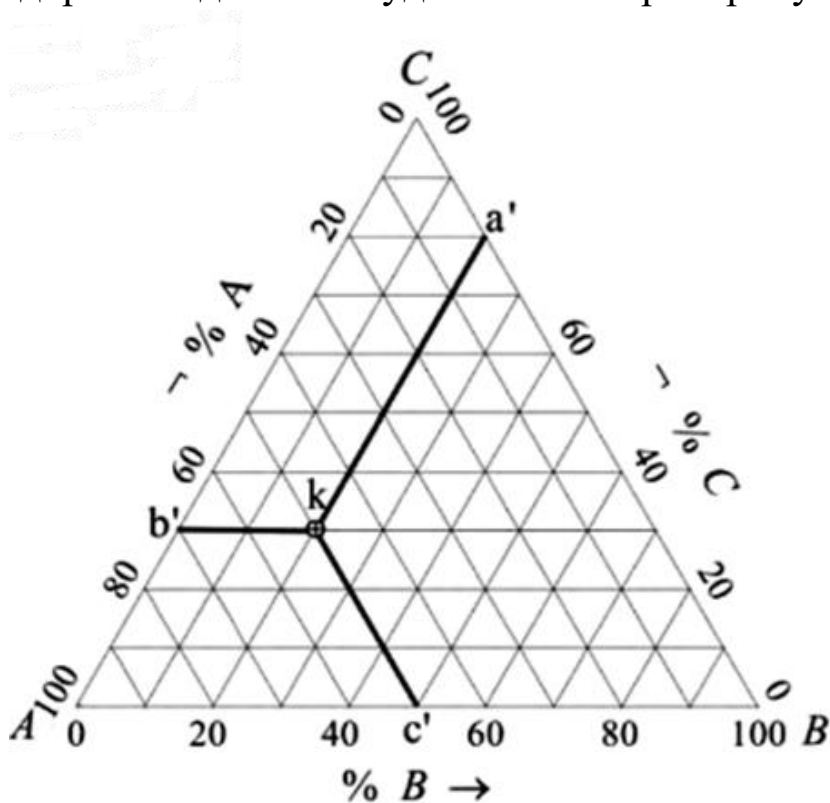


Рисунок 9.2. Визначення складу трикомпонентних систем з допомогою трикутника Розебому

Процедура побудови діаграми методом Розебому

1. Будують рівносторонній трикутник, де кожна вершина відповідає чистому компоненту.

2. Вибирають одну зі сторін як 100% і розмічають її шкалою концентрацій.

3. Проводять сітку паралельних ліній до кожної сторони трикутника, створюючи координатну систему.

4. Визначають положення точки всередині трикутника, що відповідає заданому складу суміші.

5. Використовують відрізки паралельних ліній для обчислення концентрацій компонентів у фазах.

Для вибраної точки k

$$l_{a`k} + l_{b`k} + l_{c`k} = l = 100\%. \quad 9.4$$

$$\frac{l_{a`k}}{l} + \frac{l_{c`k}}{l} + \frac{l_{b`k}}{l} = 1 \quad 9.5$$

Діаграма стану трикомпонентної системи не може бути представлена на площині навіть при постійному тиску, так як температура повинна відкладатись на координатній осі, перпендикулярній площині концентраційного трикутника.

Преваги методу Розебому. У методі Розебому використовують паралельні координатні лінії, що дозволяє легко визначати концентрації компонентів без складних геометричних побудов. Метод добре підходить для аналізу систем із розчинністю, наприклад, екстракційних процесів або багатофазних рідинних сумішей. Полегшує визначення точок фазового розділення та фазових рівноваг. Оскільки у методі Розебому 100% приймається за одну зі сторін трикутника, можна адаптувати діаграму під конкретні потреби експерименту.

Разом з перевагами треба зазначити і недоліки цього методу:

1. Менш універсальний (метод Гіббса є загальнішим і використовується не тільки для трикомпонентних, але і для більш складних багатокомпонентних систем).

2. Не завжди точний для складних рівноваг (менш зручний для аналізу плавкості та фазових переходів твердих речовин).

3. Вимога вибору однієї зі сторін трикутника доводиться завжди вибирати одну зі сторін як 100%, що може бути незручним, якщо всі три компоненти мають однакове значення в системі).

Таким чином можна зробити висновок, метод Гіббса більш універсальний і підходить для широкого кола фазових рівноваг, включаючи аналіз плавкості та термодинамічних процесів. Метод Розебому є простішим для розрахунку концентрацій та зручніший для аналізу розчинності та рідинних рівноваг. Якщо потрібна висока точність у термодинамічних розрахунках – краще застосовувати метод Гіббса. Для практичного аналізу розчинності чи екстракційних процесів зручніше використовувати метод Розебому. Але обидва методи мають свої сфери застосування, і вибір між ними залежить від конкретного завдання та складності системи.

9.4 Діаграма стану трикомпонентної системи, що утворюють одну потрійну евтектику

Як було сказано раніше просторові діаграми стану трикомпонентних систем будують за p (або T) =const. Температуру (або тиск) фазових перетворень на таких діаграмах відкладають по осі ординат, а основою діаграми є площина, де показують склад системи. Приклад такої діаграми при p =const представлений на рисунку 9.3.

Діаграма побудована для системи, що складається з вісмуту, свинцю та олова, які необмежено розчиняються один в одному в рідкому і не розчиняються в твердому стані. У цій системі відсутні тверді розчинів, та хімічних сполуки.

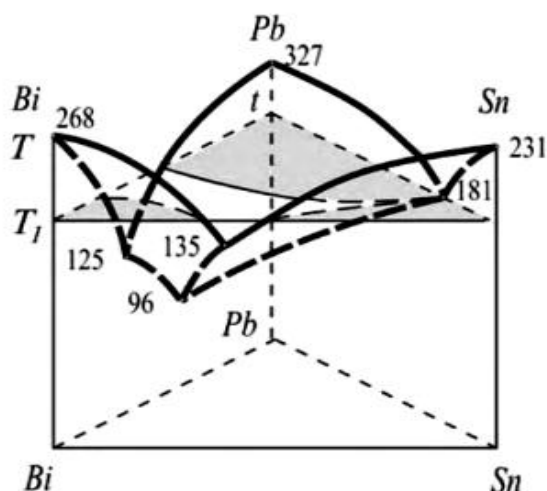


Рисунок 9.3. Діаграма стану трикомпонентної системи Pb-Bi-Sn

У кожній точці трикутника Гіббса-Розебома прокладено перпендикуляр до площини трикутника і на ньому відкладено температуру початку кристалізації розплаву даного складу. Поверхня, що утворена за сукупністю цих точок, є поверхнею ліквідусу даної трикомпонентної системи. Аналогічним шляхом можна побудувати поверхню солідуса.

Таким чином, зверху ця просторова фігура обмежена поверхнею ліквідусу. У нижній частині вона представляє з себе тригранну призму, основою якої служить трикутник Гіббса-Розебома, а бічними гранями – діаграми плавкості двокомпонентних систем Pb-Bi, Bi-Sn, Sn-Pb з евтектичними точками при температурах 125, 135 і 181 °С. Трикомпонентна система, що містить 52,5 мас. % Bi, 32,0 мас. % Pb та 15,5 мас. % Sn, утворює потрійну евтектику (сплав Розе) яка є найбільш легкоплавкою сумішшю. Температура її плавлення дорівнює 96 °С. Такі діаграми наочно представляють зміну складу системи залежно від температури, але проводити кількісні розрахунки із них досить складно.

Перерізи об'ємної діаграми горизонтальними площинами дають ізотермічні розрізи діаграм потрійних систем, тобто зображають фазові рівноваги при одній постійній температурі (рис. 9.4).

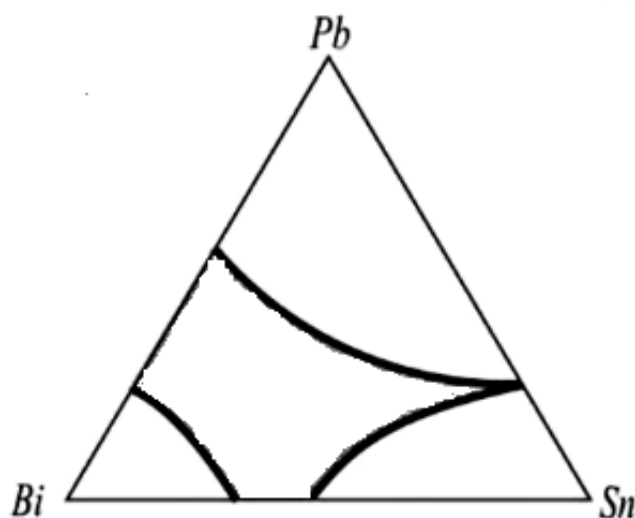


Рисунок 9.4. Переріз діаграми стану трикомпонентної системи Pb-Bi-Sn при 181°C

Питання для самоконтролю

1. Що таке концентраційний трикутник і для чого він використовується в трикомпонентних системах?
2. У чому полягає принцип побудови трикутника Гіббса?
3. Як визначають концентрації трьох компонентів за методом Гіббса?
4. Яка основна відмінність між методом Гіббса і методом Розебому?
5. Яку функцію виконує перпендикуляр до сторін трикутника в методі Гіббса?
6. У яких одиницях виражаються концентрації в трикомпонентних діаграмах?
7. Які компоненти входять до складу сплаву Розе?
8. Що таке потрійна евтектика і які її характерні ознаки?
9. Які переваги має метод Розебому у порівнянні з методом Гіббса?
10. Як виглядає діаграма стану потрійної системи Pb-Bi-Sn при температурі 181 °C?

10. РОЗДІЛ

МЕТОДИ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ І ВИКОРИСТАННЯ ЇХ В БУДІВЕЛЬНІЙ ГАЛУЗІ

Як було сказано раніше фізична хімія як наукова дисципліна вивчає фундаментальні властивості речовин, закони їх взаємодії, рівновагу та перетворення з урахуванням фізичних параметрів, таких як температура, тиск, концентрація тощо. Сучасна будівельна галузь дедалі частіше спирається на методи фізичної хімії для розробки нових матеріалів, покращення властивостей традиційних сумішей, а також для контролю якості готової продукції. Завдяки цим методам можливе глибоке розуміння структурних змін, фазових переходів, процесів гідратації, адгезії, корозії та інших явищ, критично важливих у будівництві.

10.1 Основні методи фізичної хімії

У таблиці 10.1 подано стисло характеристику основних методів фізичної хімії, які мають практичне значення для будівництва.

Таблиця 10.1 – Основні методи фізичної хімії та приклади їх застосування у будівельній галузі

Метод	Суть	Приклади використання в будівництві
1	2	3
Спектроскопія, дифракція	Методи структурного аналізу	Ідентифікація компонентів цементу, гіпсу, вивчення структурних дефектів

1	2	3
Термодинамічні методи	Вивчають енергетичні характеристики процесів: теплоємність, ентальпія, ентропія	Розрахунок теплоти гідратації цементу, аналіз фазових діаграм сполук, оцінка енергоефективності теплоізоляційних матеріалів
Кінетичні методи	Досліджують швидкість хімічних реакцій	Вивчення твердіння бетону, процесів висихання фарб та штукатурок, затвердіння полімерів та будівельних смол
Фазовий аналіз	Вивчає фази та їх взаємоперетворення	Розробка теплоізоляційних матеріалів, дослідження фазових змін у сплавах
Колігативні та осмотичні методи	Пов'язані з властивостями розчинів (тиск, температура кипіння/замерзання)	Оптимізація складу бетонів з хімічними добавками, дослідження ефектів морозостійкості, адгезії, водоутримання
Електрохімічні методи	Вивчають електричні властивості хімічних систем	Аналіз корозійної стійкості арматури в залізобетоні, вибір антикорозійних покриттів, дослідження електропровідності будівельних сумішей
1	2	3

Поверхнево-активні методи	Вивчають міжфазні взаємодії, змочуваність, адсорбцію, капілярні явища	Модифікація поверхні матеріалів для покращення адгезії, створення гідрофобних покриттів, регулювання капілярного підйому води в кладці.
---------------------------	---	---

Наведено суть кожного методу та приклади його використання у дослідженні й удосконаленні будівельних матеріалів і технологій. Методи охоплюють як фундаментальні фізико-хімічні підходи (термодинамічні, кінетичні), так і прикладні інструменти контролю якості та аналізу структури речовин.

10.2 Експериментальні методи та деякі прилади для фізико-хімічних досліджень

Ці методи базуються на вимірюванні фізичних характеристик речовин, їх взаємодії та енергетичних змін у процесах.

10.2.1 Спектроскопічні методи. Спектроскопія досліджує взаємодію електромагнітного випромінювання з речовиною, що дозволяє визначати її склад, структуру та динаміку молекул. Використовується для аналізу складу цементу, бетону, будівельних полімерів, дозволяє виявити домішки та залишкові хімічні реагенти в матеріалах, досліджує структуру будівельних матеріалів, таких як бетон, скло, фарби, дозволяє аналізувати хімічний склад будівельних матеріалів та визначати їхню якість.

До спектроскопічних методів можна віднести:

- *Ультрафіолетова (UV) і видима спектроскопія (UV-Vis).*

Використовується для аналізу органічних і неорганічних сполук,

що поглинають світло у видимому та УФ-діапазонах. Застосовується для визначення концентрації розчинених речовин за допомогою закону Ламберта-Бера.

- *Інфрачервона спектроскопія (IR, FTIR)*. Досліджує коливальні рухи молекул, що дозволяє ідентифікувати функціональні групи у сполуках. Широко використовується в органічній хімії для визначення будови молекул.

- *Ядерний магнітний резонанс (ЯМР, NMR)*. Аналізує магнітні властивості атомних ядер у магнітному полі. Використовується для

- встановлення структури складних органічних молекул (наприклад, білків і ДНК).

- *Мас-спектрометрія (MS)* (рис.10.1). Визначає молекулярну масу та будову речовин за їх іонними фрагментами. Комбінується з хроматографічними методами для аналізу складних сумішей (GC-MS, LC-MS).



Рисунок 10.1. ICP-масових Spectrometry(ICP-MS)

- *Раманівська спектроскопія*. Визначає зміни у коливаннях молекул після розсіювання світла. Використовується у дослідженні каталізу та наноматеріалів.

10.2.2 Калориметричні методи (рис.10.2) досліджують кількість теплоти, що виділяється або поглинається під час хімічних і фізичних процесів. Досліджує термостійкість полімерних матеріалів, що використовуються в утепленні та герметизації, дозволяє аналізувати фазові переходи в цементних матеріалах під час затвердіння, допомагає оцінити виділення тепла під час гідратації цементу, що впливає на довговічність конструкцій.



Рисунок 10.2. Диференціальний скануючий калориметр Shimadzu DSC-60

- *Диференційна скануюча калориметрія (DSC)* – аналізує теплові ефекти фазових переходів, зокрема плавлення, кристалізації, склування, широко застосовується у фармацевтиці та матеріалознавстві.

- *Ізотермічна калориметрія (ITC)* – дозволяє визначати ентальпію взаємодії між молекулами, наприклад, при утворенні комплексів у біохімії.

- *Калориметрія розчинення* – вимірює теплові ефекти при розчиненні речовин, що важливо у фармакології та хімічному синтезі.

10.2.3 *Електрохімічні методи* (рис.10.3) досліджують хімічні процеси, пов'язані з перенесенням електронів, і використовуються для аналізу складу розчинів.



Рисунок 10.3. Потенціостат (<https://unilab.kiev.ua/>)

Використовується для визначення корозійної стійкості металевих конструкцій (арматури, каркасів), допомагає аналізувати лужність цементних матеріалів, що впливає на їхню міцність, використовується для оцінки електропровідності будівельних розчинів, що є важливим показником вологості та хімічного складу.

- *Потенціометрія* – визначає концентрацію іонів у розчині за допомогою електродного потенціалу. Застосовується у рН-метрії для контролю кислотності розчинів.

Кондуктометрія – вимірює електропровідність розчинів, що дозволяє визначати концентрацію електролітів.

Циклічна вольтамперометрія – використовується для дослідження кінетики електродних реакцій та електрокаталізу. Важлива у розробці акумуляторів, паливних елементів та сенсорів.

Потенціометрія – визначає концентрацію іонів у розчині за допомогою електродного потенціалу. Застосовується у рН-метрії для контролю кислотності розчинів.

Кондуктометрія – вимірює електропровідність розчинів, що дозволяє визначати концентрацію електролітів.

Циклічна вольтамперометрія – використовується для дослідження кінетики електродних реакцій та електрокаталізу. Важлива у розробці акумуляторів, паливних елементів та сенсорів.

10.2.4 *Хроматографічні методи* (рис.10.4) – застосовуються для розділення та аналізу багатокомпонентних сумішей. Використовується для аналізу летких органічних сполук у фарбах, лаках, герметиках. Дозволяє перевіряти екологічну безпеку будівельних матеріалів.



Рисунок 10.4. Газовий хроматограф

Газова хроматографія (GC) – використовується для аналізу летких органічних сполук. Часто комбінується з мас-спектрометрією (GC-MS).

Рідинна хроматографія високого тиску (HPLC) – дозволяє аналізувати складні органічні суміші (білки, лікарські препарати).

10.2.5 *Квантово-хімічні методи* описують поведінку атомів і молекул на основі квантової механіки. В будівництві дозволяють моделювати структуру цементу та полімерних матеріалів, розробляти нові види міцних та легких будівельних матеріалів, оптимізує каталізатори для виробництва цементу.

Метод молекулярних орбіталей (МО) – допомагає передбачати електронну будову молекул.

Теорія функціоналу густини (DFT) – використовується для моделювання складних хімічних систем.

10.3 Практичне застосування методів фізичної хімії в будівельній галузі

З практичної точки зору застосування методів фізичної хімії в будівельній галузі можна розділити на декілька груп:

1. *Контроль якості будівельних матеріалів.* Фізико-хімічні методи дозволяють точно оцінити вміст активних речовин у цементі, гіпсі, вапні, виявити сторонні домішки або нестабільні фази, що можуть знизити довговічність споруди.

2. *Розробка нових складів і технологій.* На основі термодинамічного моделювання створюються композиції з покращеними властивостями: водостійкість, морозостійкість, термостійкість, міцність на стиск і розтяг.

3. *Аналіз корозійної поведінки матеріалів.* Електрохімічні методи дозволяють моделювати поведінку арматури в агресивних середовищах, оцінити ефективність захисних покриттів, інгібіторів корозії, катодного захисту.

4. *Вивчення термічних і механічних навантажень.* Методи фізичної хімії використовуються для оцінки теплоти гідратації, розрахунку температурних деформацій, вивчення розширення/усадки при затвердінні сумішей.

5. *Покращення технологій ізоляції та оздоблення.* Дослідження адгезії, змочуваності, капілярних ефектів

дозволяють створювати більш ефективні штукатурки, герметики, лаки, фарби та утеплювачі.

Таким чином, методи фізичної хімії відіграють ключову роль у будівельній галузі, адже вони дозволяють: розробляти нові матеріали з підвищеною міцністю, морозостійкістю та екологічною безпекою, досліджувати якість сировини та прогнозувати довговічність будівельних конструкцій, оптимізувати виробничі процеси, зменшуючи витрати та покращуючи енергоефективність будівель, аналізувати корозійні процеси та створювати ефективні антикорозійні покриття, контролювати вплив будівельних матеріалів на довкілля, що є важливим у сучасному екологічному будівництві.

Отже, фізична хімія є невід'ємною частиною сучасного будівництва, забезпечуючи довговічність, безпеку та енергоефективність будівельних матеріалів і конструкцій.

Питання для самоконтролю

1. Що вивчає фізична хімія і яке її значення для будівельної галузі?
2. Які основні методи фізичної хімії використовуються для дослідження властивостей будівельних матеріалів?
3. Наведіть приклади застосування термодинамічних методів у будівництві.
4. Що таке поверхнево-активні речовини і як їх використання впливає на властивості бетонів чи розчинів?
5. Як кінетичні методи допомагають у вивченні твердіння або висихання будівельних сумішей?
6. Яку роль відіграють електрохімічні методи в аналізі корозійної стійкості будівельних конструкцій?
7. Для яких цілей у будівництві використовують спектроскопічні та дифракційні методи аналізу?
8. Як за допомогою методів фізичної хімії визначають якість цементу або вапна?

9. Чому важливо вивчати фазові діаграми у фізичній хімії для потреб будівництва?

10. Поясніть, чому фізико-хімічні методи досліджень є важливими при розробці нових теплоізоляційних матеріалів.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЗЧИК

А

Адгезія – 112, 114, 130

Активність (термодинамічна) – 74, 75

Аналіз фазовий – 105, 111

Б

Будівельні матеріали – 10, 112, 120, 130

В

Вільна енергія Гельмгольца – 73, 131

Г

Газ ідеальний/реальний – 60–65

Гетерогенні системи – 20, 25

Гіббса метод – 122–124

Густина – 26

Д

Дифракція – 116

Е

Ентальпія – 32, 70, 112

Енергоефективність – 112

Ентропія – 30, 70

Електрохімічні методи – 115

Евтектика (потрійна) – 125–127

З

Змочуваність – 114

І

Ідеальний розчин – 61

Інтенсивні/екстенсивні параметри – 25–27

Іонний потенціал – 117

К

Кінетичні методи – 113

Клаузіуса-Клайперона рівняння – 87

Колігативні властивості – 113

Кондуктометрія – 117

Корозія арматури – 115

Кристалізація – 101, 125–127

М

Мас-спектрометрія – 116

Методи фізичної хімії – 110–118

Метод Розебому – 124–125

Н

Нернста теорема – 71

О

Осмотичний тиск – 113

П

Поверхнево-активні речовини – 113–114

Потенціал хімічний – 60, 74

Р

Розчинність – 115, 120

Розчини – 60, 113

Рівновага хімічна – 75–78

С

Спектроскопія – 116

Стани термодинамічні – 20, 29

Степінь свободи – 102, 126

Т

Температура евтектична – 103, 126

Теплоємність – 70, 112

Тиск – 25, 60

Трикутник концентраційний – 122

Трикутник Гіббса – 123

Трикутник Розебома – 125

Трикомпонентні системи – 122–127

Тверднення бетону – 113

Ф

Фази – 20, 100

Фазові діаграми – 80–127

Фізична хімія – 5–10, 110–118

Фугітивність – 74

Х

Хімічна рівновага – 75

Хроматографія – 118

Ш

Швидкість реакції – 113

Я

Ядерний магнітний резонанс (ЯМР) – 116

ЛІТЕРАТУРА

1. Ковальчук Е. П., Решетняк О. В. Фізична хімія : підручник. Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2007. – 800 с.
2. Рубцов В. І. Фізична хімія: задачі та вправи : навч. посіб. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. 416 с.
3. Лебідь В. І. Фізична хімія : підручник для студ. хім. спец. Харків : Гімназія, 2008. 472 с.
4. Яцимирський В. К. Фізична хімія : підручник для студ. вищ. навч. закл. Київ–Ірпінь : ВТФ «Перун», 2007. 512 с.
5. Каменська Т. А., Рудницька Г. А., Пономарьов М. Є. Фізична хімія. Хімічна термодинаміка : навч. посіб. для студ. спец. 161 «Хімічні технології та інженерія» [Електронний ресурс]. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. 257 с. Режим доступу: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/39974>
6. Міщенко К. С., Равдель О. О. (ред.) Короткий довідник фізико-хімічних величин. Львів : Хімія, 1983. 231 с.
7. Погорілий І. М. Фізична хімія : підручник для студентів природничих факультетів. Чернівці : ЧНУ, 2010. 640 с.
8. Руднева С. І., Дженюк А. В., Сахненко М. Д. Фізична хімія : навч. посіб. [Електронний ресурс]. Харків : НТУ «ХПІ», 2020. 269 с. Режим доступу: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/54033>
9. Сидоренко Н. П. Хімічна термодинаміка та кінетика : підручник. Дніпро : ДФІТ, 2018. 356 с.
10. Гончарук В. І., Савченко Л. В. Збірник задач з фізичної хімії для студентів вищих навчальних закладів. Вінниця : ВНТУ, 2012. 512 с.

ДОДАТОК

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРОСТИХ
РЕЧОВИН, НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ТА ІОНІВ У
ВОДНИХ РОЗЧИНАХ**

Сполука	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	$S^{\circ}_{f,298}$ Дж/мольК	$\Delta G^{\circ}_{f,298}$ кДж/моль	C_p° , Дж/мольК	Коефіцієнти рівняння $C_p=f(T)$			Температур- ний інтервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-6}$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Прості речовини								
Ag (кр.)	0	42,55	0	25,44	23,97	5,27	-0,25	273 – 1234
Al (кр.)	0	28,33	0	24,35	20,67	12,38	-	273 – 932
As (сірий)	0	35,61	0	24,74	23,28	5,74	-	298 – 800
Au (Кр.)	0	47,40	0	25,36	23,68	5,19	-	298 – 1336
B (кр.)	0	5,86	0	11,09	16,78	9,04	-7,49	298 – 1700
Ba- α	0	60,67	0	28,28	22,26	13,81	-	298 – 643
Ba- β		-	-	-	10,46	29,29	-	643 – 983
Be (кр.)	0	9,54	0	16,44	19,16	8,87	-4,77	298 – 1556
Bi (кр.)	0	56,90	0	26,02	18,79	22,59	-	298 – 544,5
Bг (г.)	111,88	174,90	82,44	20,79	19,98	1,34	0,36	298 – 1000
					18,33	3,88	-0,84	1000 – 2500
R							($c \cdot 10^6$)	
Bг ⁻ (г.)	-218,87	163,39	-238,67	20,79	20,79	-	-	До 20 000
Br ₂ (рід.)	0	152,21	0	75,69	75,69	-	-	298 – 332
Br ₂ (г.)	30,91	245,37	3,14	36,07	37,32	0,50	-1,26	298 – 1600
C (алмаз)	1,83	2,37	2,83	6,11	9,12	13,22	-6,19	298 – 1200
C (графіт)	0	5,74	0	8,54	16,86	4,77	-8,54	298 – 2500
C (г.)	716,67	157,99	671,28	20,84	20,80	-	-	298 – 1600
C ₂ (г.)	830786	199,31	774,86	43,21	30,67	3,97	10,19	298 – 2000
Ca- α	0	41,63	0	26,36	22,22	13,93	-	273 – 713
Cd- α 120	0	51,76	0	25,94	22,22	12,30	-	273 – 594
Cl (г.)	121,34	165,08	105,35	21,84	23,14	-0,67	-0,96	298 – 2000
Cl ⁻ (г.)	-233,63	153,25	-239,86	20,79	20,79			До 20 000
Cl ₂ (г.)	0	222,98	0	33,93	37,03	0,67	-2,85	298 – 3000
Co- α	0	30,04	0	24,81	19,83	16,75	-	298 – 700
Cr (кр.)	0	23,64	0	23,35	24,43	9,87	-3,68	298 – 2000
Cs (кр.)	0	84,35	0	31,38	31,38	-	-	273 – 301,8
Cu (кр.)	0	33,14	0	24,43	22,64	6,28	-	298 – 1357
D (г.)	221,67	123,24	206,52	20,79	20,79	-	-	До 20 000
D ₂ (г.)	0	144,86	0	29,20	28,58	0,88	1,96	298 – 1500
							($c \cdot 10^6$)	

Продовження Додатку

1	2	3	4	5	6	7	8	9
F (г.)	79,38	158,64	62,30	22,75	23,70	- 3,21	-	298 – 500
					21,08	- 0,10	2,67	500 – 3000
F-(г.)	- 259,68	145,47	-266,61	20,79	20,79	-	-	до 20 000
F ₂ (г.)	0	202,67	0	31,30	34,56	2,51	- 3,51	298 – 2000
Fe-α	0	27,15	0	24,98	17,24	24,77	-	298 – 700
					- 159,8	181,00	332,36	700 – 1000
Ga (кр.)	0	41,09	0	26,07	26,07	-	-	298 – 302,9
Ge (кр.)	0	31,09	0	23,35	25,02	3,43	- 2,34	298 – 1210
H (г.)	217,98	114,60	203,28	20,79	20,79	-	-	до 20 000
H+ (г.)	1536,21	108,84	1517,0	20,79	20,79	-	-	до 20 000
H- (г.)	139,03	108,85	132,26	20,79	20,79	-	-	до 20 000
H ₂ (г.)	0	130,52	0	28,83	27,28	3,26	0,50	298 – 3000
Hg (рід.)	0	75,90	0	27,99	26,94	0,00	0,79	298 – 629,9
Hg (г.)	61,30	174,85	31,80	20,79	20,79	-	-	до 4 000
I (г.)	106,76	180,67	70,21	20,79	20,07	0,68	0,46	298 – 3000
I- (г.)	- 195,02	169,15	-221,92	20,79	20,79	-	-	до 20 000
I ₂ (кр.)	0	116,14	0	54,44	40,12	49,79	-	298 – 385
I ₂ (г.)	62,43	260,60	19,39	36,90	37,40	0,59	- 0,71	298 – 3000
In (кр.)	0	57,82	0	26,74	20,25	21,59	-	298 – 430
K (кр.)	0	64,18	0	29,58	5,61	81,17	-	298 – 335
La (кр.)	0	56,90	0	27,82	25,8	6,70	-	298 – 1153
Li (кр.)	0	28,24	0	24,73	6,86	46,44	3,51	298 – 450
Mg (кр.)	0	32,68	0	24,89	22,30	10,63	- 0,42	298 – 920
Mn-α	0	32,01	0	26,28	23,85	14,14	- 1,59	298 – 980
Mo (кр.)	0	28,62	0	24,06	21,67	6,95	-	298 – 2890
N ₂ (г.)	0	191,50	0	29,12	27,88	4,27	-	298 – 2500
Na (кр.)	0	51,21	0	28,24	16,82	37,82	-	298 – 371
Na (рід.)	$\Delta H^{\text{плавл}}_{371}=2,60$	-	-	-	-	-	-	-
Ni-α	0	29,87	0	26,07	16,99	29,46	-	298 – 633
Ni-β	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{633}=0,38$	-	-	-	25,10	7,53	-	633 – 1725
O(г.)	249,17	160,95	231,75	21,91	20,80	0,01	0,98	298 – 3000
O+(г.)	1568,78	154,85	1546,96	20,79	20,79	-	-	298 – 2500
O-(г.)	101,43	157,69	91,20	21,67	20,84	- 0,02	0,75	298 – 3000
O ₂ (г.)	0	205,04	0	29,37	31,46	3,39	- 3,77	298 – 3000
O ₃ (г.)	142,26	238,82	162,76	39,25	47,02	8,04	- 9,04	298 – 1500
P(біл.)	0	41,09	0	23,82	23,82	-	-	273 – 317
P(рід.)	$\Delta H^{\text{плавл}}_{317,3}=0,66$	-	-	-	26,33	-	-	317 – 550
P(черв.)	- 17,45	22,80	- 12,00	21,39	16,95	14,89	-	298 – 870
P ₂ (г.)	143,85	217,94	103,37	32,05	36,16	0,85	- 4,31	298-2000
Pb (кр.)	0	64,81	0	26,82	24,23	8,71	-	298 – 601
Pb (рід.)	$\Delta H^{\text{плавл}}_{601}=4,77$	-	-	-	32,49	- 3,09	-	601 – 1200
Pt (кр.)	0	41,55	0	25,86	24,02	5,61	-	298 – 2000
Ra (кр.)	0	(71,2)	0	(27,2)	-	-	-	

Продовження Додатку

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Rb (кр.)	0	76,23	0	30,88	30,88	–	–	298 – 310
S (монокл.)	0,38	32,55	0,19	23,64	23,64	–	–	368 – 392
S (ромб.)	0	31,92	0	22,68	22,68	–	–	273 – 368
S (г.)	278,81	167,75	238,31	23,67	–	–		
S ₂ (г.)	128,37	228,03	79,42	32,51	36,11	1,09	-3,51	298 – 2000
Sb (кр.)	0	45,69	0	25,23	23,10	7,28		273 – 900
Se (кр.)	0	42,44	0	25,36	18,95	23,01	–	273 – 490
Si (кр.)	0	18,83	0	19,99	22,82	3,86	– 3,5	298 – 1685
Sn (біл.)	0	51,55	0	26,99	21,59	18,10		298 – 505
Sn (рід.)	$\Delta H_{\text{плавл}}_{505}=7,03$	–	–	–	21,54	6,15	12,88	505 – 800
Sr (кр.)	0	55,69	0	26,36	22,22	13,89	–	298 – 830
Te (кр.)	0	49,50	0	25,71	19,12	22,09	–	298 – 720
Th- α	0	53,39	0	27,32	23,56	12,72	–	298 – 1600
Ti- α	0	30,63	0	25,02	21,10	10,54	–	298 – 1155
Tl- α	0	64,18	0	26,32	22,01	14,48	–	273 – 500
U- α	0	50,29	0	27,66	16,19	30,63	2,05	298 – 940
W (кр.)	0	32,64	0	24,27	22,91	4,69		298 – 2500
Zn (кр.)	0	41,63	0	25,44	22,38	10,04	–	273 – 690
Zr- α	0	38,99	0	25,44	21,97	11,63	–	298 – 1135
AgBr (кр.)	-100,42	107,11	-97,02	52,30	33,18	64,43	–	298 – 700
AgCl (кр.)	-126,78	96,23	-109,54	50,79	62,26	4,18	-11,3	298 – 725
AgI-a	-61,92	115,48	-66,35	54,43	24,35	100,83	–	298 – 420
AgNO ₃ -a	-124,52	140,92	-33,60	93,05	36,65	189,12	–	298 – 433
Ag ₂ O (кр.)	-30,54	121,75	-10,90	65,86	55,48	29,46	–	298 – 500
Ag ₂ S-a	-31,80	143,51	-39,70	76,53	64,60	39,96	–	298 – 449
Ag ₂ SO ₄ (кр.)	-715,88	200,00	-618,36	131,38	96,65	116,73	–	298 – 597
AlBr ₃ (кр.)	-513,38	180,25	-490,60	100,50	49,95	169,58	–	298 – 370
AlCl ₃ (кр.)	-704,17	109,29	-628,58	91,00	77,12	47,83	–	273 – 453
AlF ₃ -a	-1510,42	66,48	-1431,1	75,10	72,26	45,86	-9,62	298 – 727
Al ₂ O ₃ (корунд)	-1675,69	50,92	-	79,04	114,55	12,89	-34,3	298 – 1800
Al ₂ (SO ₄) ₃ (кр.)	-3441,80	239,20	-3100,8	259,41	366,31	62,59	-	298 – 1100
AsCl ₃ (рід.)	-305,01	216,31	-259,16	133,47	–	–	–	–
AsCl ₃ (г.)	-270,34	328,82	-258,04	75,48	82,09	1,00	-5,94	298 – 2000
As ₂ O ₃ (клаудетит)	-653,37	122,72	-577,03	112,21	59,83	175,73	–	298 – 582
As ₂ O ₃ (арсеноліт)	-656,89	108,32	-576,16	95,65	35,02	203,34	–	298 – 548
As ₂ O ₅ (кр.)	-921,32	105,44	-478,69	116,52	–	–	–	–
BCl ₃ (г.)	-402,96	290,08	-387,98	62,63	70,54	11,97	-10,2	298 – 1000
BF ₃ (г.)	-1136,58	254,01	-1119,9	50,46	52,05	28,03	-8,87	298 – 1000
B ₂ O ₃ (кр.)	-1270,43	53,84	-1191,3	62,76	36,53	106,32	-5,48	298 – 723
BaCO ₃ (кр.)	-1210,85	112,13	-1132,7	85,35	86,90	48,95	-11,9	298 – 1040

Продовження Додатку

1	2	3	4	5	6	7	8	9
BaCl ₂ (кр.)	-859,39	123,64	-811,71	75,31	71,13	13,97	–	298 – 1195
Ba(NO ₃) ₂ (кр.)	-992,07	213,80	-797,23	151,6 3	125,73	149,3 7	– 16,8	298 – 868
BaO (кр.)	-553,54	70,29	-525,84	46,99	53,30	4,35	-8,28	298 – 1270
Ba(OH) ₂ (кр.)	-943,49	100,83	-855,42	97,91	70,71	91,63	–	298 – 681
BaSO ₄ (кр.)	-1458,88	132,21	-1348,4	102,0 9	141,42	0,0	- 35,27	298 – 1300
BeO (кр.)	-598,73	14,14	-569,54	25,56	35,35	16,74	- 13,26	298 – 1175
BeSO ₄ (кр.)	-1200,81	77,97	-1089,4	85,69	71,78	99,69	- 13,78	298 – 863
Bi ₂ O ₃ (кр.)	-570,70	151,46	-490,23	113,8	103,51	- 33,47	–	298 – 978
CO (г.)	– 110,53	197,55	-137,15	29,14	28,41	4,10	-0,46	298 – 2500
CO ₂ (г.)	-393,51	213,66	-394,37	37,11	44,14	9,04	-8,54	298 – 2500
COCl ₂ (г.)	-219,50	283,64	-205,31	57,76	67,15	12,03	-9,04	298 – 1000
COS (г.)	– 141,70	231,53	– 168,94	41,55	48,12	8,45	-8,20	298 – 1800
CS ₂ (рід.)	88,70	151,04	64,41	75,65	–	–	–	–
CS ₂ (г.)	116,70	237,77	66,55	45,48	52,09	6,69	-7,53	298 – 1800
CaC ₂ -α	-59,83	69,96	-64,85	62,72	68,62	11,88	– 8,66	298 – 720
CaCO ₃ (кальцит)	-1206,83	91,71	-1128,3	83,47	104,52	21,92	- 25,94	298 – 1200
CaCl ₂ (кр.)	-795,92	108,37	-749,34	72,59	71,88	12,72	-2,51	298 – 1055
CaF ₂ -α	-1220,89	68,45	-1168,5	67,03	59,83	30,46	1,97	298 – 1000
CaHPO ₄ (кр.)	-1808,56	111,38	-1675,4	110,0	138,41	55,10	-40,4	298 – 1000
CaHPO ₄ - 2H ₂ O (кр.)	-2397,46	189,45	-2148,6	197,1	–	–	–	–
Ca(H ₃ PO ₄) ₂ (кр.)	-3114,57	189,54	-2811,8	–	–	–	–	–
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ H ₂ 0кр.	-3408,29	259,83	-3057,0	258,8	–	–	–	–
Ca(NO ₃) ₂ (кр.)	-938,76	193,30	-743,49	149,3	122,88	153,9 7	-17,3	298 – 800
CaO (кр.)	-635,09	38,07	-603,46	42,05	49,62	4,52	-6,95	298 – 1800
Ca(OH) ₂ (кр.)	-985,12	83,39	-897,52	87,49	105,19	12,01	-19,0	298 – 600
CaS (кр.)	-476,98	56,61	-471,93	47,49	42,68	15,90	–	298 – 1000
CaSO ₄ (ангідрит)	-1436,28	106,69	-1323,9	99,66	70,21	98,74	–	298 – 1400
Ca ₃ (PO ₄) ₂ -α	-4120,82	235,98	-3884,9	227,8	201,84	166,0 2	-20,9	298 – 1373
CdCl ₂ (кр.)	-390,79	115,27	-343,24	73,22	61,25	40,17	–	298 – 841
CdO (кр.)	-258,99	54,81	-229,33	43,64	48,24	6,38	-4,90	298 – 1500
CdS (кр.)	-156,90	71,13	-153,16	47,32	53,97	3,77	–	298 – 1273

Продовження Додатку

1	2	3	4	5	6	7	8	9
CdSO ₄ (кр.)	-934,41	123,05	-823,88	99,62	77,32	77,40	–	298 – 1273
ClO ₂ , (г.)	104,60	257,02	122,34	41,84	48,28	7,53	-7,74	298 – 1500
Cl ₂ O (г.)	75,73	266,23	93,40	45,44	53,18	3,35	-7,78	298 – 2000
CoCl ₂ (кр.)	-312,54	109,29	-269,69	78,49	60,29	61,09	–	298 – 1000
CoSO ₄ (кр.)	-867,76	113,39	-760,83	103,22	–	–	–	–
CrCl ₃ (кр.)	-556,47	123,01	-486,37	91,80	79,50	41,21	–	298 – 1218
CrO ₃ (кр.)	-590,36	73,22	-513,44	69,33	82,55	21,67	-17,49	298 – 470
Cr ₂ O ₃ (кр.)	-1140,56	81,17	-1058,9	104,52	119,37	9,20	-15,65	298 – 1800
CsCl (кр.)	-442,83	101,18	-414,61	52,63	49,79	9,54	–	298 – 918
CsI (кр.)	-336,81	125,52	-331,77	51,88	48,53	11,21	–	298 – 894
CdSO ₄ (кр.)	-934,41	123,05	-823,88	99,62	77,32	77,40	–	298 – 1273
CsOH (кр.)	-406,68	77,82	-354,71	–	–	–	–	–
CuCl (кр.)	-137,24	87,02	-120,06	48,53	38,27	34,38	–	298 – 703
CuCl ₃ (кр.)	-205,85	108,07	-161,71	71,88	67,44	17,56	–	298 – 766
CuO (кр.)	-162,00	42,63	-134,26	42,30	43,83	16,77	-5,88	298 – 1359
CuS (кр.)	-53,14	66,53	-53,58	47,82	44,35	11,05	–	298 – 1273
CuSO ₄ (кр.)	-770,90	109,20	-661,79	98,87	78,53	71,96	–	298 – 900
Cu ₂ O (кр.)	-173,18	92,93	-150,56	63,64	56,57	29,29	–	298 – 1500
Cu ₂ S (кр.)	-79,50	120,92	-86,27	76,32	39,25	130,54	–	298 – 376
D ₂ O (рід.)	-294,60	75,90	-243,47	84,31	–	–	–	–
D ₂ O (г.)	-249,20	198,23	-234,55	34,27	–	–	–	–
FeCO ₃ (кр.)	-738,15	95,40	-665,09	83,26	48,66	112,13	–	298 – 855
FeO (кр.)	-264,85	60,75	-244,30	49,92	50,80	8,61	-3,31	298 – 1650
FeS-α	-100,42	60,29	-100,78	50,54	0,502	167,36	–	298 – 411
FeS-β	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{411}=4,4$	–	–	–	50,42	11,42	–	411 – 1468
FeSO ₄ (кр.)	-927,59	107,53	-819,77	100,58	–	–	–	–
FeS ₂ (кр.)	-177,40	52,93	-166,05	62,17	74,81	5,52	-12,7	298 – 1000
Fe ₂ O ₂ (кр.)	-822,16	87,45	-740,34	103,76	97,74	72,13	-12,6	298 – 1000
Fe ₃ O ₄ (кр.)	-1117,13	146,19	-1014,17	150,79	86,27	208,92	–	298 – 866
Ga ₂ O ₃ (кр.)	-1089; 10	84,98	-998,24	92,05	112,88	15,44	-21,00	298 – 2068
GeO ₂ (гексаг.)	-554,71	55,27	-500,79	52,09	68,91	9,83	-17,7	298 – 1390
GeO ₂ (тетраг.)	-580,15	39,71	-521,59	50,17	66,61	11,59	-17,7	298 – 1300
HBг (г.)	-36,38	198,58	-53,43	29,14	26,15	5,86	1,09	298 – 1600
HCN (г.)	132,00	201,71	121,58	35,90	39,37	11,30	-6,02	298 – 2500
HCl (г.)	-92,31	186,79	-95,30	29,14	26,53	4,60	1,09	298 – 2000
HD (г.)	0,32	143,70	-1,47	29,20	29,25	-1,15	2,50	298 – 1500
							(с·10 ⁶)	
HF (г.)	-273,30	173,67	-275,41	29,14	26,90	3,43	1,09	298 – 2500
HI (г.)	26,36	206,48	1,58	29,16	26,32	5,94	0,92	298 – 2000
HNCS (г.)	127,61	248,03	112,89	46,40	26,48	76,99	-34,18	298 – 1000
							(с·10 ⁶)	
HNO ₃ (рід.)	-173,00	156,16	-79,90	109,87	–	–	–	–
HNO ₃ (г.)	-133,91	266,78	-73,78	54,12	–	–	–	–

Продовження Додатку

1	2	3	4	5	6	7	8	9
H ₂ O (кр.)	-291,85	(39,33)	–	–	4,41	109,50	46,47	100 – 273
							(с·10 ⁶)	
H ₂ O (рід.)	-285,83	69,95	-237,23	75,30	39,02	76,64	11,96	273 – 380
H ₂ O (г.)	-241,81	188,72	-228,61	33,61	30,00	10,71	0,33	298 – 2500
H ₂ O ₂ (рід.)	-187,86	109,60	-120,52	89,33	53,60	117,15	–	298 – 450
H ₂ O ₂ (г.)	-135,88	234,41	-105,74	42,39	52,30	11,88	-11,88	298 – 1500
H ₂ S (г.)	-20,60	205,70	-33,50	33,44	29,37	15,40	–	298 – 1800
H ₂ SO ₄ (рід.)	-813,99	156,90	-690,14	138,91	156,90	28,30	-23,46	298 – 553
H ₃ P0 ₄ (кр.)	-1279,05	110,50	-1119,20	106,06	49,83	189,24	–	298 – 316
H ₃ P0 ₄ (рід.)	-1266,90	200,83	-1134,00	106,10	–	–	–	–
HgBr ₂ (кр.)	-169,45	170,31	-152,22	75,32	66,58	29,29	–	298 – 514
HgCl ₂ (кр.)	-228,24	140,02	-180,90	73,91	69,99	20,28	-1,89	298 – 550
HgI ₂ -α	-105,44	184,05	-103,05	78,24	72,84	16,74	–	273 – 403
HgO (краєн.)	-90,88	70,29	-58,66	44,88	36,04	29,64	–	298 – 800
HgS (краєн.)	-58,99	82,42	-51,42	48,41	43,84	15,27	–	298 – 800
Hg ₂ Br ₂ (кр.)	-207,07	217,70	-181,35	–	–	–	–	–
Hg ₂ Cl ₂ (кр.)	-265,06	192,76	-210,81	101,70	92,47	30,96	–	273 – 798
Hg ₂ SO ₄ (краєн.)	-744,65	200,71	-627,51	131,96	–	–	–	–
In ₂ O ₃ (кр.)	-925,92	107,95	-831,98	92,05	–	–	–	–
In ₂ (SO ₄) ₃ (кр.)	-2725,50	302,08	-2385,87	275,00	200,20	251,04	–	298 – 943
KAl(SO ₄) ₂ (кр.)	-2465,00	204,50	-2235	193,00	234,1	82,34	-58,41	298 – 1000
KBr (кр.)	-393,80	95,94	-380,60	52,30	48,37	13,89	–	298 – 543
KCl (кр.)	-436,68	82,55	-408,93	51,49	41,38	21,76	3,22	298 – 1000
KClO ₃ (кр.)	-391,20	142,97	-289,80	100,25	–	–	–	–
KClO ₄ (кр.)	-430,12	151,04	-300,58	112,40	–	–	–	–
KI (кр.)	-327,90	106,40	-323,38	53,00	38,84	28,92	4,93	298 – 955
KMnO ₄ (кр.)	-828,89	171,54	-729,14	117,57	–	–	–	–
KNO ₃ -α	-492,46	132,88	-392,75	96,29	60,83	118,83	–	273 – 401
KOH (кр.)	-424,72	79,28	-379,22	65,60	42,66	76,96	–	298 – 522
K ₂ CO ₃ (кр.)	-1150,18	155,52	-1064,87	114,44	80,29	109,04	–	630 – 1171
K ₂ CrO ₄ (кр.)	-1385,74	200,00	-1277,84	146,00	123,72	74,89	–	298 – 939
K ₂ Cr ₂ O ₇ (кр.)	-2067,27	291,21	-1887,85	219,70	153,38	229,29	–	298 – 671
K ₂ SO ₄ (кр.)	-1433,69	175,56	-1316,04	130,01	120,37	99,58	-17,82	298 – 856
LaCl ₃ (кр.)	-1070,68	144,35	-997,07	103,60	97,19	21,46	–	298 – 1128
LiCl (кр.)	-408,27	59,30	-384,30	48,39	41,42	23,40	–	298 – 883
LiNO ₃ (кр.)	-482,33	71,13	-374,92	83,26	38,37	150,62	–	273 – 523
LiOH (кр.)	-484,67	42,78	-439,00	49,58	50,17	34,48	9,50	298 – 744
Li ₂ CO ₃ (кр.)	-1216,00	90,16	-1132,67	96,20	42,53	177,34	–	298 – 623
Li ₂ SO ₄ (кр.)	-1435,86	114,00	-1321,28	117,60	118,95	93,34	-27,20	298 – 505
MgCO ₃ (кр.)	-1095,85	65,30	-1012,15	76,11	77,91	57,74	-17,4	298 – 750
MgCl ₂ (кр.)	-644,80	89,54	-595,30	71,25	79,08	5,94	-8,62	298 – 900
MgO (кр.)	-601,49	27,07	-569,27	37,20	48,98	3,14	-11,44	298 – 3000

Продовження Додатку

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mg(OH) ₂ (кр.)	-924,66	63,18	-833,75	76,99	46,99	302,85	–	298 – 541
MgSO ₄ (кр.)	-1287,42	91,55	-1173,25	95,60	106,44	46,28	– 21,9	298 – 1400
MgSO ₄ ·6H ₂ O (кр.)	-3089,50	348,10	-2635,10	348,10	–	–	–	–
MnCO ₃ (кр.)	-881,66	109,54	-811,40	81,50	92,01	38,91	– 19,6	298 – 700
MnCl ₂ (кр.)	-481,16	118,24	-440,41	72,97	75,48	13,22	-5,73	298 – 923
MnO (кр.)	-385,10	61,50	-363,34	44,10	46,48	8,12	-3,68	298 – 1800
MnO ₂ (кр.)	-521,49	53,14	-466,68	54,02	69,45	10,21	– 16,2	298 – 523
MnS (кр.)	-214,35	80,75	-219,36	49,92	47,70	7,53	–	298 – 1800
Mn ₂ O ₃ (кр.)	-957,72	110,46	-879,91	107,50	–	–	–	–
Mn ₃ O ₄ (кр.)	– 1387,60	154,81	– 1282,91	148,08	144,93	45,27	-9,20	298 – 1445
NH ₃ (рід.)	-69,87	–	–	80,75	–	–	–	–
NH ₃ (г.)	-45,94	192,66	– 16,48	35,16	29,80	25,48	-1,67	298 – 1800
NH ₄ Al(SO ₄) ₂ (кр.)	-2353,50	216,31	-2039,80	226,40	–	–	–	–
NH ₄ Cl – β	-314,22	95,81	-203,22	84,10	–	–	–	–
NH ₄ NO ₃ (кр.)	-365,43	151,04	– 183,93	139,33	–	–	–	–
(NH ₄) ₂ SO ₄ (кр.)	– 1180,31	220,08	-901,53	187,30	103,60	280,80	–	298 – 600
NO (г.)	91,26	210,64	87,58	29,86	29,58	3,85	-0,59	298 – 2500
NOCl (г.)	52,59	263,50	66,37	39,37	44,89	7,70	-6,95	298 – 2000
NO ₂ (г.)	34,19	240,06	52,29	36,66	41,16	11,33	-7,02	298 – 1500
N ₂ O (г.)	82,01	219,83	104,12	38,62	45,69	8,62	-8,53	298 – 2000
N ₂ O ₄ (г.)	11,11	304,35	99,68	79,16	83,89	39,75	– 14,9	298 – 1000
N ₂ O ₅ (г.)	13,30	355,65	117,14	95,28	127,45	16,54	-32,85	298 – 2000
NaAlO ₃ (кр.)	-1133,03	70,29	– 1069,20	73,30	87,95	17,70	-17,74	298 – 1900
NaBr (кр.)	-361,41	86,82	-349,34	51,90	47,92	13,31	–	–
NaC ₂ H ₃ O ₂ (кр.)	-710,40	123,10	-608,96	80,33	–	–	–	–
NaCl (кр.)	-411,12	72,13	-384,13	50,81	45,94	16,32	–	298 – 1070
NaF (кр.)	-573,63	51,30	-543,46	46,86	43,51	16,23	-1,38	298 – 1265
NaHCO ₃ (кр.)	-947,30	102,10	-849,65	87,70	44,89	143,89	–	298-500
NaI (кр.)	-287,86	98,32	-284,59	52,50	48,88	12,05	–	298 – 933
NaNO ₃ -α	-466,70	116,50	-365,97	93,05	25,69	225,94	–	298 – 550
NaOH-α	-426,35	64,43	-380,29	59,66	7,34	125,00	13,38	298 – 566
NaOH (рід.)	ΔH ^{плавл} ₅₉₅ =6,3	–	–	–	89,58	-5,86	–	595 – 1000
Na ₂ B ₄ O ₇ (кр.)	-3276,70	389,50	-3081,8	186,80	206,10	77,09	-37,49	298 – 1000
Na ₂ CO ₃ -α	-1130,80	138,80	– 1048,2	111,30	70,63	135,6	–	298 – 723
Na ₂ CO ₃ (рід.)	ΔH ^{плавл} ₁₁₂₇ = 33,00	–	–	–	–	–	–	–
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O (кр.)	-4077	2172	-3906	536	–	–	–	–

Продовження Додатку

1	2	3	4	5	6	7	8	9
NaH ₂ PO ₄ (кр.)	-1544,90	127,57	-1394,24	И 6,94	–	–	–	–
Na ₂ HPO ₄ (кр.)	-1754,86	350,60	-1615,25	135,28	–	–	–	–
Na ₂ O (кр.)	-417,98	75,06	-379,28	68,89	77,11	19,33	-12,59	298 – 1000
Na ₂ O ₂ – α	-513,21	94,81	-449,81	90,89	74,00	56,66	–	298 – 785
Na ₂ S (Кр.)	-374,47	79,50	-358,13	84,93	82,89	6,86	–	298 – 1250
Na ₂ SO ₃ (кр.)	– 1089,43	146,02	-1001,21	120,08	107,11	43,51	–	298 – 1000
Na ₂ SO ₄ –α	– 1387,21	149,62	– 1269,5	128,35	82,32	154,36	–	298 – 522
Na ₂ SO ₄ –β	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{522} =$ 10,81	–	–	–	145,05	54,60	–	522 – 980
Na ₂ SO ₄ (рід.)	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{920} =$ 0,33	–	–	–	–	59,31	–	980 – 1157
Na ₂ SO ₄ – 10H ₂ O (кр.)	-4324,75	591,87	-3644,09	547,46	–	–	–	–
Na ₂ SO ₄ (рід.)	$\Delta H^{\text{плавл}}_{1157} =$ 23,01	–	–	–	197,40	–	–	1157 – 2000
Na ₂ S ₂ O ₃ (кр)	-1117,13	225	-1043	145,98	–	–	–	–
Na ₂ SiF ₆ (кр.)	-2849,72	214,64	-2696,29	–	–	–	–	–
Na ₂ SiO ₃ (кр.)	-1561,43	113,76	-1467,50	111,81	130,29	40,17	-27,07	298 – 1362
Na ₂ SiO ₃ (рід.)	$\Delta H^{\text{плавл}}_{1361} =$ 51,80	–	–	–	177,32	–	–	1362 – 2000
Na ₂ SiO ₃ (стекл.)	-1541,64	–	–	179,20	179,20	–	–	298 – 2000
Na ₂ Si ₂ O ₅ –α	-2470,07	164,05	-2324,39	156,50	185,69	70,54	-44,64	298 – 951
Na ₂ Si ₂ O ₅ –β	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{951} =$ 0,41	–	–	–	292,88	–	–	951-1147
Na ₂ Si ₂ O ₅ (рід.)	$\Delta H^{\text{плавл}}_{1147} =$ 35,56	–	–	–	261,21	–	–	1147 – 2000
Na ₂ Si ₂ O ₅ (стекл.)	-2443,04	–	–	–	–	–	–	–
Na ₃ AlF ₆ –α	-3309,54	283,49	-3158,53	219,51	172,27	158,45	–	298 – 834
Na ₃ AlF ₆ –β	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{834} = 9,3$	–	–	–	151,49	144,29	–	834 – 1279
Na ₃ AlF ₆ (рід.)	$\Delta H^{\text{плавл}}_{1279} =$ 107,28	–	–	–	396,22	–	–	1279 – 2500
Na ₃ PO ₄ (кр.)	– 1924,64	224,68	-1811,31	153,57	136,10	67,00	–	298 – 1600
Na ₄ SiO ₄ (кр.)	-2106,64	195,81	-1976,07	184,72	162,59	74,22	–	298 – 1393
NiCl ₂ (кр.)	-304,18	98,07	-258,03	71,67	73,27	13,23	-4,98	298 – 1300
NiO–α	-239,74	37,99	-211,60	44,31	-20,88	157,23	16,28	298 – 525
NiS (кр.)	-79,50	52,97	-76,87	47,11	38,70	26,78	–	273 – 597
NiSO ₄ (Кр.)	-873,49	103,85	-763,76	97,70	125,94	41,51	–	298 – 1200
PCl ₃ (рід.)	-320,91	218,49	-274,08	131,38	131,38	–	–	298 – 340
PCl ₃ (г.)	-287,02	311,71	-267,98	71,84	80,11	3,10	7,99	298 – 1000
PCl ₅ (кр.)	-445,89	170,80	-318,36	138	138	–	–	298 – 432

Продовження Додатку

1	2	3	4	5	6	7	8	9
P ₂ Cl ₅ (г.)	-374,89	364,47	-305,10	112,97	129,49	2,93	-16,40	298 – 1500
P ₂ O ₃ (рід.)	-1097	142	-1023	144,4	–	–	–	–
P ₂ O ₅ (кр.)	-1507,2	140,3	-1371,7	41,8	35,06	22,61	–	298 – 500
P ₄ O ₁₀ (кр.)	-2934,03	228,86	-2697,60	211,71	93,30	407,19	–	298 – 630
P ₄ O ₁₀ (г.)	-2894,49	394,55	-2657,46	190,79	–	–	–	–
PbBr ₂ (кр.)	-282,42	161,75	-265,94	80,54	77,78	9,20	–	298 – 640
PbCO ₃ (кр.)	-699,56	130,96	-625,87	87,45	51,84	119,66	–	298 – 800
PbCl ₂ (кр.)	-359,82	135,98	-314,56	76,99	66,78	33,47	–	298 – 768
PbCl ₂ (рід.)	$\Delta H_{\text{плавл}}^{768} = 23,85$	–	–	–	104,18	–	–	768 – 1226
PbCl ₂ (г.)	-173,64	315,89	-182,02	55,23	56,62	0,96	–	298 – 2000
PbI ₂ (кр.)	-175,23	175,35	-173,56	81,17	75,3!	19,66	–	298 – 680
PbO (желт.)	-217,61	68,70	-188,20	45,77	37,87	26,78	–	298 – 1000
PbO (красн.)	-219,28	66,11	-189,10	45,81	36,15	32,47	–	298 – 760
PbO ₂ (кр.)	-276,56	71,92	-217,55	64,77	53,14	32,64	–	298 – 1000
Pb ₃ O ₄ (кр.)	-723,41	211,29	-606,17	146,86	177,49	34,39	-29,29	298 – 1500
PbS (кр.)	-100,42	91,21	-98,77	49,48	46,74	9,20	–	298 – 1392
PbS (г.)	122,34	251,33	76,25	35,10	37,32	-2,05	–	1609 – 2400
PbSO ₄ (кр.)	-920,48	148,57	-813,67	103,22	45,86	129,70	17,57	298 – 1100
PtCl ₂ (кр.)	-106,69	219,79	-93,35	75,52	67,78	25,98	–	298 – 854
PtCl ₄ (кр.)	-229,28	267,88	-163,80	150,86	112,21	129,70	–	298 – 600
RaCl ₂ (кр.)	-887,6	144,4	-842,9	80,25	-77,04	10,9	–	298 – 1000
RaO (кр.)	-544	71	-513	46,5	44,0	8,4	–	298 – 1000
RaSO ₄ (кр.)	-1473,75	142,35	-1363,2	–	–	–	–	–
SO ₂ (г.)	-296,90	248,07	-300,21	39,87	46,19	7,87	-7,70	298 – 2000
SO ₂ Cl ₂ (рід.)	-394,13	216,31	-321,49	133,89	133,89	–	–	219 – 342
SO ₂ Cl ₂ (г.)	-363,17	311,29	-318,85	77,40	87,91	-6,15	-14,23	298 – 1000
SO ₃ (г.)	-395,85	256,69	-371,17	50,09	64,98	11,75	-16,3	298 – 1300
					91,28	-3,84	-119,6	1000 – 2000
SbCl ₃ (кр.)	-381,16	183,26	-322,45	110,46	43,10	213,80	–	273 – 346
SbCl ₃ (г.)	-311,96	338,49	-299,54	77,40	83,05	0,00	-4,98	298 – 1000
Sb ₂ O ₃ (кр.)	-715,46	132,63	-636,06	111,76	92,05	66,11	–	298 – 930
Sb ₂ O ₅ (кр.)	-1007,51	125,10	-864,74	117,61	45,86	241,04	–	298 – 500
Sb ₄ O ₆ (кр.)	-1417,12	282,00	-1263,10	223,80	–	–	–	–
Sb ₂ S ₃ (чорн.)	-157,74	181,59	-156,08	123,22	101,29	55,23	–	273 – 820
SiCl ₄ (рід.)	-687,85	239,74	-620,75	145,27	145,27	–	–	298 – 330
SiCl ₄ (г.)	-657,52	330,95	-617,62	90,37	101,46	6,86	-11,51	298 – 1000
SiF ₄ (г.)	-1614,94	282,38	-1572,66	73,64	91,46	13,26	-19,6	298 – 1000
SiH ₄ (г.)	34,73	204,56	57,18	42,89	46,26	36,76	-12,77	298 – 1500
SiO ₂ (кварц- α)	-910,94	41,84	-856,67	44,43	46,99	34,31	-11,30	298 – 846
SiO ₂ (кварц- β)	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{346} = 0,63$	–	–	–	60,29	8,12	–	846 – 2000
SiO ₂ (трид(ммит- α))	-909,06	43,51	-855,29	44,60	13,68	103,76	–	298 – 390

Продовження Додатку

1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂ (тридиміт-β)	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{390} = 0,29$	–	–	–	57,07	11,05	–	390 – 2000
SiO ₂ (критобаліт-α)	-909,48	42,68	-855,46	44,18	17,91	88,12	–	298 – 515
SiO ₂ (критобаліт-β)	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{515} = 1,3$	–	–	–	60,25	8,54	–	515 – 2000
SiO ₂ (скло)	-903,49	46,86	-850,71	44,35	56,02	15,41	-14,44	298 – 2000
SnCl ₂ (кр.)	-330,95	131,80	-288,40	75,58	50,63	83,68	–	298 – 520
SnCl ₂ (рід.)	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{520} = 14,5$	–	–	–	96,23	–	–	520 – 925
SnCl ₄ (рід.)	-528,86	258,99	-457,74	165,27	165,27	–	–	298 – 388
SnCl ₄ (г.)	-489,11	364,84	-449,55	98,32	106,98	0,84	-7,82	298 – 1000
SnO (кр.)	-285,98	56,48	-256,88	44,35	39,96	14,64	–	298 – 1200
SnO (г.)	20,85	232,01	-2,39	31,76	35,23	1,34	-3,51	298 – 2000
SnO ₂ (кр.)	-580,74	52,30	-519,83	52,59	73,85	10,04	-21,59	298 – 1500
SnS-α	-110,17	76,99	-108,24	49,25	35,69	31,30	3,77	298 – 875
SnS-β	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{875} = 0,67$	–	–	–	40,96	15,65	–	875 – 1150
SrO (кр.)	-592,04	54,39	-562,10	45,03	50,75	5,27	-6,49	298 – 1800
SrSO ₄ (кр.)	-1444,74	117,57	-1332,42	107,79	91,20	55,65	–	298 – 1600
TeCl ₄ (кр.)	-323,84	200,83	-236,00	138,49	138,49	–	–	298 – 500
TeF ₆ (г.)	-1369,00	335,89	-1273,11	117,32	152,08	3,10	-31,71	298 – 2000
TeO ₂ (кр.)	-323,42	74,06	-269,61	63,88	65,19	28,74	-5,02	298 – 1000
Th(OH) ₄ (кр.)	-1764,7	134	-1588,6	–	–	–	–	–
ThO ₂ (кр.)	-1226,75	65,23	-1169,15	61,76	66,27	12,05	-6,69	298 – 2000
ThS ₂ (кр.)	-627,60	96,23	-621,34	74,67	71,80	9,62	–	298 – 2180
Th(SO ₄) ₂ (кр.)	-2541,36	148,11	-2306,04	173,46	104,60	230,96	–	298 – 900
TiCl ₄ (рід.)	-804,16	252,40	-737,32	145,20	142,79	8,71	-0,16	298 – 410
TiCl ₄ (г.)	-763,16	354,80	-726,85	95,45	107,28	0,47	-10,5	298 – 2000
TiO ₂ (рутил)	-944,75	50,33	-889,49	55,04	62,86	11,36	-9,96	298 – 2140
TiO ₂ (анатаз)	-933,03	49,92	-877,65	55,21	75,04	0,00	-17,63	298 – 2000
TlCl (кр.)	-204,18	111,29	-184,98	52,70	50,21	8,37	–	298 – 700
TlCl (г.)	-68,41	256,06	-92,38	36,23	37,40	0,00	-1,05	298 – 2000
Tl ₂ O (кр.)	-167,36	134,31	-138,57	68,54	56,07	41,84	–	298 – 850
UF ₄ (кр.)	-1910,37	151,67	-1819,7	115,98	107,53	29,29	-0,25	298 – 1309
UF ₄ (рід.)	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{1309} = 58,6$	–	–	–	133,98	37,68	–	1309 – 1500
UF ₄ (г.)	-1591,55	349,36	-1559,8	90,79	–	–	–	–
UF ₆ (кр.)	-2188,23	227,61	-2059,8	167,49	52,72	384,93	–	273 – 337
UF ₈ (рід.)	$\Delta H^{\text{плавл}}_{337} = 19,22$	–	–	–	198,32	–	–	337 – 450
UF ₆ (г.)	-2138,61	377,98	-2055,0	129,74	151,04	5,44	-20,38	298 – 1000
UO ₂ (кр.)	-1084,91	77,82	-1031,9	63,71	80,33	6,78	-16,5	298 – 1500
UO ₂ F ₂ (кр.)	-1637,20	135,56	-1541,0	103,05	222,88	8,62	19,92	298 – 1500

Продовження Додатку

UO ₂ (NO ₃) ₂ (кр.)	-1348,99	276,33	-1114,7	–	–	–	–	–
U ₃ O ₈ (кр.)	-3574,81	282,42	-3369,5	237,24	232/12	36,94	- 49,9	298 – 900
WO ₃ (кр.)	-842,91	75,90	-764, 1	72,79	87,65	16,17	- 17,5	298 – 1050
WS ₂ (кр.)	-259,41	64,85	-249,98	63,55	68,63	15,61	-8,66	298 – 1500
ZnCO ₃ (кр.)	-812,53	80,33	-730,66	80,08	38,91	138,07	–	298 – 500
ZnCl ₂ (кр.)	-415,05	111,46	-369,39	67,53	60,67	23,01	–	298 – 590
ZnCl ₂ (г.)	-265,68	276,56	-269,24	56,90	60,25	0,84	–	1005 – 2000
ZnO (кр.)	-348,11	43,51	-318,10	40,25	48,99	5,10	-9,12	298 – 1600
ZnS (кр.)	-205,18	57,66	-200,44	45,36	49,25	5,27	-4,85	298 – 1290
ZnSO ₄ (кр.)	-981,36	110,54	-870,12	99,06	76,36	76,15	–	298 – 1020
Zn(OH) ₂ (кр.)	-645,43	76,99	-555,92	74,27	–	–	–	–
ZrCl ₄ (кр.)	-979,77	181,42	-889,27	119,77	124,97	14,14	-8,37	298 – 607
ZrCl ₄ (г.)	-869,31	368,19	-834,50	98,32	107,46	0,29	-8,26	607 – 2000
ZrO ₂ -α	-1097,46	50,36	-1039,72	56,05	69,62	7,53	-14,06	298 – 1480

ЗМІСТ

ВСТУП	3
1. РОЗДІЛ ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА РІВНОВАЖНИХ СИСТЕМ. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ	5
1.1 Предмет і задачі хімічної термодинаміки	5
1.2 Основні поняття та визначення термодинаміки	7
2. РОЗДІЛ ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ	16
2.1 Нульовий закон термодинаміки. Температура	16
2.2 Перший закон термодинаміки	19
2.3 Робота розширення в термодинамічних процесах	21
2.4 Термохімія. Закон Гесса	22
2.5 Теплоємність	25
2.6 Закон Кирхгофа	27
3. РОЗДІЛ ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ	31
3.1 Формулювання другого закону	31
3.2 Цикл Карно	33
3.3 Ентропія	36
3.4 Статистична інтерпретація ентропії	40
4. РОЗДІЛ ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ	44
4.1 Теплова теорема Нернста	44
4.2 Постулат Планка	46
4.3 Термодинамічні потенціали	48
5. РОЗДІЛ ХІМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ	54
5.1 Рівняння Гіббса-Дюгема	54
5.2 Хімічний потенціал ідеального газу	56
5.3 Хімічний потенціал реального газу	57

6. РОЗДІЛ ХІМІЧНА РІНОВАГА	61
6.1 Закон діючих мас для оборотної реакції	61
6.2. Константа рівноваги хімічної реакції і способи її виразу	63
6.3 Взаємозв'язок між константами рівноваги	65
6.4 Рівняння ізотерми, ізобари, ізохори хімічної реакції. Хімічна спорідненість	66
6.5 Вплив зовнішніх умов на положення рівноваги. Принцип рухомої рівноваги	71
6.6 Хімічна рівновага в гетерогенних системах	73
7. РОЗДІЛ ФАЗОВА РІНОВАГА	75
7.1 Основні поняття фазової рівноваги	75
7.2 Загальні принципи побудови діаграми стану	78
7.3 Фазові переходи. Рівняння Клаузіуса-Клайперона	81
7.4 Діаграма стану води	84
7.5 Діаграма стану сірки	86
8. РОЗДІЛ ДІАГРАМИ СТАНУ ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ	89
8.1 Основи аналізу діаграм стану двокомпонентних систем	89
8.2 Діаграми плавкості двокомпонентних систем	91
8.2.1. Діаграма з евтектикою	91
8.2.2. Діаграми з конгруентно та інконгруентно плавкими хімічними сполуками	93
8.2.3. Системи з твердими розчинами	95
8.3 Діаграма взаємної розчинності обмежено розчинних речовин	97
8.4 Розчинність твердих тіл у рідині. Рівняння Шредеру	101
9. РОЗДІЛ ТРИКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ	103

9.1 Графічні методи визначення складу трикомпонентної системи	103
9.2. Метод Гіббса	104
9.3 Метод Розебому	106
9.4 Діаграма стану трикомпонентної системи, що утворює одну потрійну евтектику	108
10. РОЗДІЛ МЕТОДИ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ І ВИКОРИСТАННЯ ЇХ В БУДІВЕЛЬНІЙ ГАЛУЗІ	111
10.1 Основні методи фізичної хімії	111
10.2 Експериментальні методи та деякі прилади для фізико-хімічних досліджень	113
10.3 Практичне застосування методів фізичної хімії в будівельній галузі	118
ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЗЧИК	121
ЛІТЕРАТУРА	124
ДОДАТОК	125
ЗМІСТ	136