

**Волинський національний університет імені Лесі Українки
Факультет хімії, екології та фармації
Кафедра хімії та технологій**

**Янчук Олександр
Марчук Олег**

**ФІЗИЧНА ХІМІЯ
ХІМІЧНА ТА СТАТИСТИЧНА ТЕРМОДИНАМІКА
Конспект лекцій для студентів факультету
хімії, екології та фармації**

Луцьк 2020

УДК 544

Я 66

Рекомендовано до друку науково-методичною радою Волинського національного університету імені Лесі України (протокол № 4 від 16 грудня 2020 року)

Рецензенти:

Супрунович С. В. – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри органічної хімії та фармації Волинського національного університету імені Лесі України

Мороз І. А. – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри матеріалознавства Луцького національного технічного університету

Янчук О. М., Марчук О. В.

Я 66 Янчук О. М., Марчук О. В. Фізична хімія. Хімічна та статистична термодинаміка. Конспект лекцій для студентів факультету хімії, екології та фармації / Олександр Миколайович Янчук, Олег Васильович Марчук. Луцьк:ПП Іванюк В.П., 2020. – 132 с.

У конспекті лекцій розглядаються основи хімічної та статистичної термодинаміки. Детально розглядаються основні поняття, постулати та закони термодинаміки. Особливу увагу приділено термодинамічним потенціалам, ентропії та хімічному потенціалу. Даються виведення виразу константи хімічної рівноваги, рівняння ізотерми хімічної реакції та рівнянь ізобари й ізохори хімічної реакції. В лекціях з термодинаміки розчинів увага зосереджується на парціальних мольних величинах та колігативних властивостях розчинів. Також багато уваги приділено термодинаміці фазових рівноваг. Тут розглядається правило фаз Гіббса та діаграми стану одно-, дво- та трикомпонентних систем. Чотири лекції присвячено основам статистичної термодинаміки – науки, яка дозволяє розраховувати теплоємності, внутрішню енергію, ентальпію, ентропію та вільні енергії. Розрахунок цих величин дозволяє визначати константи рівноваги газових реакцій, а, отже, рівноважний вихід продуктів таких реакцій.

Призначається студентам факультету хімії, екології та фармації, котрі вивчають фізичну хімію.

УДК 544

© Янчук О. М., Марчук О. В., 2020

© Волинський національний університет імені Лесі України, 2020

ЗМІСТ

Лекція № 1. Основи термодинаміки. Перший закон та його застосування	4
Лекція № 2. Другий і третій закон термодинаміки	21
Лекція № 3. Термодинамічні потенціали	28
Лекція № 4. Застосування другого закону термодинаміки	39
Лекція № 5. Хімічна рівновага	46
Лекція № 6. Розрахунок складу рівноважної суміші і методи обчислення константи хімічної рівноваги	54
Лекція № 7. Термодинаміка розчинів	60
Лекція № 8. Фазові рівноваги. Правило фаз Гіббса	74
Лекція № 9. Фазові рівноваги. Двокомпонентні системи	83
Лекція № 10. Фазові рівноваги. Трикомпонентні системи	90
Лекція № 11. Предмет статистичної термодинаміки	96
Лекція № 12. Формула Больцмана-Планка. Система в термостаті. Статистичні суми станів системи і частинки	104
Лекція № 13. Система одномірних гармонічних осциляторів. Квантові статистики	114
Лекція № 14. Обчислення термодинамічних функцій за молекулярними даними	122
Перелік використаної літератури	130

ХІМІЧНА ТА СТАТИСТИЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Лекція № 1

Тема: Основи термодинаміки. Перший закон та його застосування

План лекції

1. Предмет і завдання хімічної термодинаміки.
2. Основні поняття і визначення.
3. Перший закон термодинаміки. Теплота, робота, внутрішня енергія.
4. Ентальпія. Теплоємність.
5. Робота розширення ідеального газу.
6. Теплові ефекти. Закон Гесса і його наслідки.
7. Залежність теплового ефекту від температури.

1. Предмет і завдання хімічної термодинаміки

Термодинаміка виникла в першій половині XIX ст. як теоретична основа теплотехніки. Першопочаткове завдання термодинаміки зводилось до вивчення закономірностей перетворення теплоти в механічну роботу в теплових двигунах і дослідження умов, за яких таке перетворення найбільш оптимальне. Саме таку мету переслідував С. Карно (1792-1832), який започаткував термодинаміку. Далі вона вийшла далеко за межі цього технічного завдання і почала розвиватися фізична термодинаміка. Основним її змістом є вивчення закономірностей теплової форми руху матерії. Прикладення термодинаміки до теорії теплових двигунів і холодильних установок виділилось в технічну термодинаміку. Основу хімічної термодинаміки складає застосування термодинаміки до хімічних явищ.

Сукупність закономірностей, виведених математичним шляхом на основі логічного розвитку законів термодинаміки, є змістом класичної (феномонологічної) термодинаміки.

Усі висновки і співвідношення термодинаміки ґрунтуються на двох постулатах (вихідних положеннях) і трьох законах (началах, початках).

Перше вихідне положення або основний постулат термодинаміки: *будь-яка ізольована система з часом приходить у рівноважний стан і самочинно не може з нього вийти.*

Це положення обмежує розмір систем, що описує термодинаміка. Воно не виконується для систем астрономічного масштабу і мікроскопічних систем з малим числом частинок. Системи галактичного розміру самочинно не приходять у стан рівноваги завдяки далекодіючим гравітаційним силам. Мікроскопічні системи можуть самочинно виходити зі стану рівноваги; ці явища називають *флуктуаціями*. У статистичній фізиці показано, що відхилення від положення рівноваги має амплітуду порядку $1/\sqrt{N}$, де N – число частинок у системі. Нижня межа для числа частинок у термодинамічній системі – величина порядку 10^{18} .

Перехід системи в рівноважний стан називають *релаксацією*. Основний постулат термодинаміки нічого не говорить про час релаксації. У класичній рівноважній термодинаміці взагалі немає часу. Термодинаміка дозволяє

встановити лише можливість перебігу процесів, але не може визначити швидкість цих процесів.

Друге вихідне положення, або нульовий закон термодинаміки описує властивості систем, що перебувають в стані теплової або термічної рівноваги: **якщо система A перебуває в тепловій рівновазі з системою B , а та, у свою чергу, перебуває в рівновазі з системою C , то системи A і C також перебувають в тепловій рівновазі.**

Ця властивість свідчить про існування особливого інтенсивного параметра, який характеризує стан теплової рівноваги. Цей параметр називають **температурою**. Системи, що перебувають у тепловій рівновазі, мають однакову температуру. Таким чином, нульовий закон – це постулат про існування температури.

З нульового закону випливає, що у рівновазі внутрішні параметри системи є функціями зовнішніх параметрів і температури. Рівняння, що зв'язує внутрішні параметри з зовнішніми і температурою, називають **рівнянням стану** термодинамічної системи. В загальному випадку рівняння стану має вигляд: $f(a, b, T) = 0$ або $a = f(b, T)$, де a – сукупність внутрішніх параметрів, b – сукупність зовнішніх параметрів, T – температура. Якщо внутрішнім параметром є тиск, а зовнішнім – об'єм, то рівняння стану

$$p = f(V, T) \quad (1.1)$$

називають *термічним*.

Якщо внутрішнім параметром є енергія, а зовнішнім – об'єм, то рівняння стану

$$U = f(V, T) \quad (1.2)$$

називають *калоричним*.

Якщо відомі термічне і калоричне рівняння стану, то за допомогою законів термодинаміки можна визначити всі термодинамічні властивості системи, тобто одержати її повний термодинамічний опис. Самі рівняння стану не можна вивести методами класичної термодинаміки, але їх можна визначити експериментально.

Найпростіше рівняння стану (рівняння Менделєєва–Клапейрона) описує систему невазємодіючих частинок точкового розміру – ідеальний газ:

$$pV = nRT, \quad (1.3)$$

де n – кількість речовини (моль), R – універсальна газова стала:

$$R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Для опису реальних газів, у яких частинки мають кінцеві розміри і взаємодіють одна з одною, використовують складніші рівняння стану:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (\text{рівняння Ван-дер-Ваальса});$$

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2} \quad (\text{рівняння Бертло});$$

$$p = \frac{RT}{V-b} \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right) \quad (\text{I рівняння Дітеріччі});$$

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^{5/3}} \quad (\text{II рівняння Дітеріччі});$$

Ці рівняння записані для одного моль газу; величини a і b – індивідуальні сталі газів. З високою точністю поведінку будь-якого реального газу можна описати за допомогою *віріального розкладу* за ступенями об'єму:

$$p = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots \right), \quad (1.4)$$

або тиску:

$$p = \frac{RT}{V} \left(1 + B_2' p + B_3' p^2 + \dots \right), \quad (1.5)$$

де B_i, B_i' – віріальні коефіцієнти, що залежать від температури.

Рівняння стану ідеального газу і віріальне рівняння стану реального газу можна вивести методами статистичної термодинаміки.

Іноді рівняння стану реальних газів записують через так звані *приведені змінні*, котрі виражають через параметри критичного стану газів: $\pi_r = p/p_{кр}$, $\varphi_r = V/V_{кр}$, $\tau_r = T/T_{кр}$, де критичні параметри визначаються як координати точки перегину на ізотермі реального газу:

$$\begin{cases} \left(\frac{dP}{dV} \right)_{T=T_{кр}} = 0, \\ \left(\frac{d^2 P}{dV^2} \right)_{T=T_{кр}} = 0. \end{cases}$$

Перший закон термодинаміки впливає із закону збереження енергії і матерії. Другий закон характеризує напрям процесів. В ХХ ст. був відкритий третій закон термодинаміки, який не має такого великого застосування, як два перші, але важливий для теоретичного аналізу хімічних процесів. Всі закони термодинаміки перевірені багатовіковим досвідом людства.

Класична термодинаміка вивчає макроскопічні процеси в тілах, тобто такі явища, які пов'язані з величезною кількістю атомів і молекул. Вона не вводить ніяких спеціальних гіпотез і конкретних уявлень про будову речовин і фізичну природу теплоти і розглядає теплоту як вид деякого внутрішнього руху, але не конкретизує його форму. Сукупність всіх видів енергії розглядається як єдина внутрішня енергія системи. Особливість термодинаміки полягає в тому, що вона не розглядає механізм процесу і його швидкість.

Використовуючи макроскопічні властивості систем, термодинаміка встановлює загальні закономірності для систем в рівноважному стані.

Предметом класичної термодинаміки є вивчення законів взаємних перетворень різних видів енергії, пов'язаних із переходами енергії між тілами в формі теплоти і роботи, а також узагальнення залежностей між різними властивостями речовин і систем в рівноважному стані.

Предметом хімічної термодинаміки є застосування законів класичної термодинаміки до хімічних і фізико-хімічних явищ; вона розглядає теплові ефекти хімічних реакцій, фазові переходи індивідуальних речовин і сумішей, хімічні рівноваги.

Знання законів хімічної рівноваги дозволяє вирішувати, не прибігаючи до досліду, багато важливих завдань виробництва і науково-дослідної роботи.

Головними з них є визначення умов проведення хімічної реакції і можливості її протікання в тому чи іншому напрямку, знаходження межі її протікання, вибір оптимального режиму, підвищення виходу продукту реакції.

2. Основні поняття і визначення

Термодинамічна система і оточуюче середовище.

Об'єктом вивчення в термодинаміці є термодинамічна система. Системою називають окреме тіло або групу тіл, фактично або мисленно (уявно) відділених від оточуючого середовища. Системою можна називати реакційну посудину, гальванічний елемент і т. п.

Систему називають термодинамічною, якщо між тілами, які її складають, може відбуватися обмін теплотою, речовиною і якщо система описується повністю термодинамічними параметрами.

Оточуюче середовище – це все, що знаходиться в прямому або непрямому контакті із системою. Прийнято вважати, що оточуюче середовище має такий великий розмір, що віддача або придбання ним теплоти не змінює його температуру.

В залежності від характеру взаємодії з оточуючим середовищем розрізняють відкриті, закриті і ізольовані системи.

Відкрита система – це така система, яка може обмінюватися з оточуючим середовищем енергією і речовиною.

Закритою називають систему, яка не може обмінюватися речовиною з оточуючим середовищем, але може обмінюватися з ними енергією і роботою.

Ізольованою є система, яка не має обміну речовиною і енергією із зовнішнім середовищем.

Всередині системи можуть відбуватися передача теплоти від більш нагрітої її частини до менш нагрітої, взаємні перетворення енергії, вирівнювання концентрацій, однак внутрішня енергія системи залишається постійною. Деякі системи можна помістити (реально або уявно) в умови, які роблять її ізольованою. Прикладом можна вважати хімічну реакцію, яка йде в термостаті. Зміна енергії за перебігу хімічної реакції буде компенсуватися включенням або виключенням нагрівання, а загальна енергія буде залишатися постійною.

Система може бути гомогенною або гетерогенною. Систему називають гомогенною, якщо вона складається з однієї фази. Гетерогенна система складається із декількох фаз (наприклад лід-вода, вода-бензол і т.п.). Фаза – це частина гетерогенної системи, відділена поверхнями розділу і характеризується однаковими фізичними властивостями в усіх своїх точках.

Стан будь-якої системи характеризується сукупністю певних властивостей і значеннями термодинамічних параметрів.

Параметр стану характеризує деяку властивість системи і не залежить від способу досягнення цього стану. Наприклад, температура, тиск і об'єм є параметрами газу. Об'єм характеризує властивість протяжності в просторі, але не залежить від того, яким способом досягнуто певний стан. Чи знаходилась

певна кількість (наприклад, 1 моль) даного газу раніше в розрідженому середовищі, або, навпаки, в стиснутому – не має значення. Однаково за певних умов об'єм 1 моля газу буде один і той самий. Отже, зміна будь-якого параметру стану в будь-якому процесі не залежить від виду процесу (його шляху), а визначається лише кінцевим і початковим станами даної системи.

Аналогічною властивістю володіють так звані функції стану, до яких відноситься ряд величин, що залежать від параметрів системи. Функція стану теж не залежить від способу досягнення певного стану системи.

Сукупність всіх фізичних і хімічних властивостей системи називають станом системи. Стан системи характеризують термодинамічними параметрами, за які приймають вимірювані експериментально інтенсивні властивості системи.

Інтенсивними називають такі властивості, які не залежать від маси і які вирівнюються під час контакту систем (температура, тиск, густина, концентрація, хімічний потенціал). Властивості системи, які залежать від маси, називають екстенсивними. До них відносять об'єм, масу, теплоємність, внутрішню енергію, ентальпію, ентропію, термодинамічні потенціали.

Екстенсивна властивість системи в цілому дорівнює сумі відповідних екстенсивних властивостей окремих складників системи. Навпаки, інтенсивні властивості визначаються природою системи і властивостями адитивності не володіють.

Параметри, які піддаються безпосередньому вимірюванню (інтенсивні властивості), називають основними параметрами стану. Параметри стану, які не піддаються безпосередньому вимірюванню (внутрішня енергія, ентальпія, ентропія, термодинамічні потенціали), розглядають як функції основних параметрів стану (функції стану).

Термодинамічні параметри системи характеризують лише певний її стан, який ніяк не говорить, не свідчить про попередні стани. Тому за переходу системи із одного стану в інший зміна її властивостей не залежить від шляху переходу (процесу), а визначається лише початковим і кінцевим її станами, тобто значеннями термодинамічних параметрів в цих двох станах.

Оточуюче середовище, як і система, володіє відповідними властивостями, тобто параметрами. Вони у порівнянні з параметрами системи є зовнішніми. Із зовнішніх параметрів звичайно враховують тільки два: тиск (P) і температуру (T). Тиск пов'язаний із роботою, яку здійснює система або яка здійснюється над системою, а температура зумовлює тепловий обмін.

Будь-яка зміна параметрів системи називається процесом, характер якого може бути різним в залежності від величини і умов зовнішніх дій.

Для процесів, які відбуваються по колу, кінцевий етап співпадає з початковим, тому будь-який параметр стану приймає першопочаткове значення ($a_{кін} = a_{поч}$), а його зміна перетворюється в нуль ($\Delta a = a_{кін} - a_{поч} = 0$).

Математично зміну параметру a в процесі можна представити як суму його малих змін на окремих ділянках шляху і записати у вигляді

$$\Delta a = \int_1^2 da \quad \oint da = 0.$$

В математиці про функції, зміна яких не залежить від форми шляху, говорять, що вони мають повний диференціал, тому da – повний диференціал. Для того, щоб відрізнити безмежно малі зміни функцій, які не мають такої властивості, будемо їх позначати буквою δ . Наприклад, якщо b не є функція стану, то її мала зміна δb .

Зупинимось тепер на термодинамічних процесах. Під термодинамічним процесом будемо розуміти будь-яку зміну стану системи, яка супроводжується зміною хоч би одного із параметрів стану. Процеси можна класифікувати за найрізноманітнішими ознаками. Так, розрізняють ізотермічний, ізобарний і ізохорний процеси в залежності від того, яка з величин – T , P чи V підтримується постійною.

В залежності від виділення або поглинання теплоти процес називається екзо- або ендотермічним.

В термодинаміці розрізняють, крім того, самовільні і вимушені процеси, тобто процеси, які можуть відбуватися самостійно і навіть спричиняти виділення енергії у вигляді теплоти або роботи, і процеси, які вимагають зовнішніх впливів і поступлення енергії до певної системи від оточуючих тіл.

Самовільні є напрямки розпрямлення стиснутої пружини, нейтралізація кислоти лугом, вибух, ржавіння заліза, перехід теплоти від гарячого тіла до холодного.

В термодинаміці широко використовуються поняття рівноважних і оборотних процесів. Рівноважним називається процес, що проходить через неперервний ряд станів рівноваги. Під рівноважним станом розуміється такий стан, який приймає система після закінчення всіх самовільних процесів, який довго зберігається в часі і не зумовлений перебігом будь-якого зовнішнього процесу. Поняття рівноважного процесу є абстракція, бо в дійсності таких процесів не буває. Вони можуть бути лише приблизно рівноважними і тим справедливіше, чим повільніше вони відбуваються.

Оборотній термодинамічний процес – це процес, який може бути проведений в зворотному напрямку без того, щоб в системі і оточуючому середовищі залишались будь-які зміни. Поняття оборотного процесу також є абстракцією. Реальні процеси тим більше підходять під це визначення, чим з більшою підставою цей процес можна назвати рівноважним. Надалі будемо вважати поняття рівноважного і оборотного процесів такими, що співпадають.

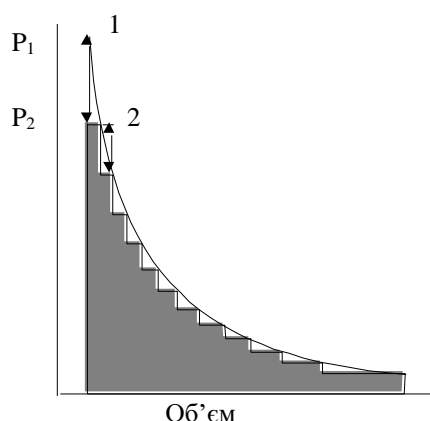
Розглянемо процес розширення ідеального газу. Нехай деяка кількість газу знаходиться в циліндрі з рухомим невагомим поршнем і з абсолютно гладенькими стінками, так що тертя можна вважати відсутнім. Над поршнем – повний вакуум, а тиск газу на поршень урівноважується за рахунок вантажу – дробинок, насипаних на верхню частину поршня. Знімемо частинку цього вантажу. Рівновага порушиться, знизу буде діяти більша сила, ніж зверху. В результаті поршень переміститься на деяку віддаль dl і здійсниться робота, що дорівнює $\delta W = fdl$.

Виразимо цю роботу через тиск і площу поршня $\delta W = PSdl = PdV$. Послідовно знімаючи малі порції вантажу, одержимо повну роботу розширення.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (2.1)$$

Рівність (2.1) справедлива не тільки для ідеального газу.

Тиск визначається масою вантажу на поршні. Зі зменшенням цього вантажу тиск зразу ж зменшується, оскільки згідно з третім законом Ньютона дія дорівнює протидії. З тієї ж причини найбільша із всіх можливих робота буде тоді, коли вантаж і тиск газу будуть майже такі, як за рівноваги. Якщо вантаж більший, ніж за рівноваги, то піде процес стиснення, для якого потрібно затратити роботу. Таким чином, за рівноважного процесу одержувана від системи робота буде максимальна. Але цей же процес одночасно буде і зворотнім. Якщо ж процес не рівноважний, то він і необоротний. Дійсно, у випадку нерівноважного процесу від системи буде отримана робота, менша за максимальну, а для здійснення зворотного процесу прийдеться використати тиск, більший за рівноважний. Тому робота зовнішніх сил в зворотному процесі буде більше роботи прямого процесу, а отже, нерівноважний процес незворотний.



Розглянемо ізотермічне розширення ідеального газу.

Різні (рівноважні!) стани ідеального газу за постійної температури підкоряються рівнянню Бойля-Маріота $PV = const$.

Нехай початковому стану відповідає точка 1. Коли зняти з поршня невелику кількість дробинок, тиск різко впаде від p_1 до p_2 , рівновага порушується.

Потім газ самовільно розшириться до об'єму, що відповідає точці 2. Знімаючи дробинки невеликими порціями, можна

здійснити процес, який характеризується ламаною лінією, яка знаходиться нижче кривої ізотерми. Робота розширення дорівнює заштрихованій площі.

Зворотній процес можна здійснити послідовно навантажуючи поршень порціями дробинок, що викликає різкі збільшення тиску, після чого газ самовільно стискується. У цьому випадку вихідний стан може бути досягнутий по верхній ламаній лінії із затратою більшої кількості роботи, ніж в прямому процесі. Тому реальний процес розширення газу необоротний.

Зі зменшенням маси і порцій дробинок, які знімаються або накладаються на поршень, прямий і зворотній процеси все більше наближуються до уявного процесу, який відбувається по лінії ізотерми, і співпадають з ним лише тоді, коли зміни вантажу безмежно малі. Зі зменшенням порцій вантажу робота розширення збільшується і гранично характеризується площею, обмеженою лінією ізотерми. До цієї ж межі прагне робота стиснення (площа, обмежена

верхньою ступінчатою лінією). Очевидно, що граничний випадок відповідає повільному проходженню процесу розширення, найбільшій величині роботи розширення, рівноважному і одночасно оборотному характеру процесу.

3. Перший закон термодинаміки. Теплота, робота, внутрішня енергія

Суть термодинамічного методу дослідження полягає у використанні законів термодинаміки, які є постулатами, встановленими в результаті узагальнення великої кількості дослідних фактів. Одним з таких постулатів є перший закон термодинаміки. Перший закон термодинаміки є виразом всім добре відомого закону збереження і перетворення енергії в застосуванні до термодинамічних процесів. Зупинимося на декількох формулюваннях цього закону.

- ◆ Якщо в будь-якому процесі енергія певного виду зникає, то взамін з'являється енергія іншого виду в еквівалентній кількості.
- ◆ Повний запас енергії ізольованої системи постійний.
- ◆ Вічний двигун першого роду неможливий, тобто неможлива така періодично діюча машина, яка давала б роботу в кількості більшій, ніж кількість підведеної ззовні енергії.

Чи рівноцінні приведені формулювання?

Незважаючи на те, що розглянуті формулювання виражають один і той зміст закону збереження і перетворення енергії, вони дещо відрізняються за ступенем узагальнення. Так, твердження про постійність повної енергії відноситься до випадку ізольованої системи, а третє формулювання стосується окремого випадку періодичної машини.

Закон збереження і перетворення енергії повністю узгоджується з філософським положенням про незнищимість руху. Більше того, форми руху матерії можуть змінюватися, чому відповідає зміна і видів енергії. Переходи енергії можуть бути найрізноманітнішими, але в залежності від характеру руху частинок, які беруть участь в передачі енергії, можна виділити дві групи. В тому випадку, коли енергія передається шляхом хаотичного руху частинок тіла, будемо говорити про передачу теплоти. Якщо ж енергія передається шляхом узгодженого, впорядкованого руху таких частинок, будемо вважати, що здійснюється робота.

Мірою енергії, переданої шляхом невпорядкованого руху частинок системи, є кількість теплоти. Мірою енергії, переданої шляхом впорядкованого руху таких частинок, є робота.

Наприклад, механічна робота супроводжується впорядкованим рухом молекул, які входять до складу рухомих частин машини, електрична робота – впорядкованим рухом електронів вздовж металічного дроту і т. п.

Чи вірне твердження про те, що нагріте тіло має деякий запас теплоти?

На основі даних нами визначень теплота є поняттям, стосовно до процесу. Якщо дане нагріте тіло, то процесу нема і про теплоту говорити не можна. Нагріте тіло має деяку енергію, частина з якої може бути передана іншим тілам

у формі теплоти. Кількість цієї теплоти залежить від характеру процесу, і поки такого процесу нема, не є певною.

Внутрішня енергія термодинамічної системи дорівнює сумі кінетичної і потенціальної енергії всіх частинок, які входять до системи (без врахування кінетичної і потенціальної енергії системи в цілому).

Якщо система являє собою тверде тіло, то внутрішня енергія цього тіла включає енергію молекул, атомів, іонів і електронів, які складають це тіло, але не містить, наприклад, кінетичну енергію всього тіла, пов'язану з рухом цього тіла як цілого.

Приведені поняття опираються на уявлення про молекулярну структуру речовини, що відповідає сучасним поглядам. Однак ці визначення не є термодинамічними, оскільки класична термодинаміка не використовує ніяких відомостей про будову речовини і вводить інші, формальні поняття теплоти, роботи і внутрішньої енергії.

Розглянемо термодинамічну систему з внутрішньою енергією U . Позначимо теплоту і роботу відповідно буквами q і W (або δq і δW) і будемо вважати їх позитивними, якщо теплота підводиться до системи від оточуючих тіл, а робота здійснюється системою проти зовнішніх тіл. За переходу теплоти від системи до оточуючих тіл або коли виконується зовнішніми силами робота над системою відповідні величини будемо вважати негативними.

На основі першого закону термодинаміки теплота повинна витратитися на приріст внутрішньої енергії $\Delta U = U_2 - U_1$ і на роботу системи проти зовнішніх сил, отже

$$q = \Delta U + W \quad (3.1)$$

$$\text{і } \delta q = dU + \delta W \quad (3.2)$$

З рівняння (3.1) одержуємо $\Delta U = q + W_{\text{зовн}}$, де $W_{\text{зовн}} = -W$ – робота зовнішніх сил.

Звідси випливає термодинамічне визначення внутрішньої енергії. Внутрішньою енергією називається величина, приріст якої в будь-якому процесі дорівнює сумі теплоти, наданої системі, і роботи, яка здійснюється над системою.

Чи можна вважати внутрішню енергію функцією стану?

Внутрішня енергія є функцією стану, тому що стан системи характеризується заданими параметрами, а тому і визначається середніми енергіями її частинок, а отже, і їх сумою, тобто внутрішньою енергією.

Справедливість такого висновку випливає з першого закону термодинаміки, у відповідності з яким в коловому процесі (циклі), коли система повертається в початковий стан, надана системі теплота і робота, яку вона здійснює, повинні бути рівними. А тому у відповідності з рівнянням (3.1) $\Delta U = 0$, що повністю відповідає умові $\oint dU = 0$ для функції стану.

Іншими словами, коли здійснюється цикл, внутрішня енергія приймає початкове значення, тобто вона визначається станом системи і є функцією стану.

Звернемося ще раз до першого закону термодинаміки, який записаний в диференціальному вигляді (рівняння 3.2)

$$\delta q = dU + \delta W.$$

Неоднаковість значків малих величин для внутрішньої енергії, з одного боку, і теплоти та роботи з другого, не випадкова. Цим у відповідності з досвідом підкреслюємо, що робота і теплота не є функціями стану термодинамічної системи і не володіють повним диференціалом. Робота і теплота є характеристиками процесу і існують, коли є передача енергії.

Для прикладу уявимо собі заряджений акумулятор. В цьому стані йому відповідає певне значення внутрішньої енергії. Нехай акумулятор почне розряджатися. В повністю розрядженому стані значення його внутрішньої енергії буде менше, але також певне значення, оскільки внутрішня енергія є функція стану. Однак розрядити акумулятор можна по-різному. Це можна зробити, приєднавши до нього електромотор і одержувати від нього енергію майже виключно у вигляді роботи. Але можна розрядити акумулятор через нагрівальний елемент, одержати енергію у вигляді теплоти. Можна уявити ще й інші випадки, коли частина енергії буде передана у вигляді теплоти, а інша частина – у вигляді механічної, електричної або іншої роботи. Таким чином, переходу із зарядженого стану в розряджений відповідає певна зміна внутрішньої енергії, хоч можливі різні значення теплоти і роботи. Теплота і робота залежать від характеру процесу розряду, задавання початкового і кінцевого станів системи не визначає величин роботи або теплоти.

4. Ентальпія. Теплоємність

Важливою термодинамічною величиною є ентальпія. Ентальпією називається сума внутрішньої енергії системи і добутку тиску на об'єм.

$$H = U + PV \quad (4.1)$$

Далі побачимо, що використання ентальпії є зручним під час розгляду систем, які знаходяться за постійного тиску.

Чи є ентальпія функцією стану? Складемо $\Delta H = H_2 - H_1$ для процесу переходу системи із першого стану в другий. Чи залежить зміна ентальпії від характеру процесу?

Рівняння $\Delta H = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$ показує, що зміна ентальпії не залежить від характеру процесу, а визначається лише значеннями U , P і V в початковому і кінцевому станах. Отже, ентальпія є функцією стану.

Теплоємність.

В роботі, яка здійснюється системою, виділимо дві частини: одну, пов'язану із зміною об'єму системи (роботу розширення), і іншу, яка називається корисною роботою.

Теплоємність системи дорівнює кількості теплоти, яку необхідно надати цій системі для її нагрівання на один градус в умовах відсутності корисної роботи.

Якщо відома теплота q , яка змінює температуру системи на $\Delta T = T_2 - T_1$, то можна розрахувати середню теплоємність

$$\bar{C} = \frac{q}{\Delta T}. \quad (4.2)$$

Істинна теплоємність одержується із середньої теплоємності за наближення до нуля температурного інтервалу: $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \bar{C}$. Отже,

$$C = \frac{\delta q}{dT} \quad (4.3)$$

Теплоємність одного грама речовини називають питомою. Теплоємність 1 моль речовини – молярна, а 1 моль атомів речовини – атомна. В курсі фізичної хімії переважно розглядаються молярні теплоємності. Співвідношення цих теплоємностей неважко встановити. Наприклад, молярна теплоємність пов'язана із питомою співвідношенням:

$$C_M = C_{num} \cdot M, \quad (4.4)$$

де M – молекулярна маса.

Чи є теплоємність функцією стану? Не є, бо визначається характером процесу. Табличні значення теплоємностей теж відносяться до певних умов процесу нагрівання системи. Найбільший інтерес представляють теплоємності, які відносяться до ізохорного (C_V) і ізобарного (C_P) процесів.

Підставимо в формулу (4.3) рівняння першого закону термодинаміки (3.2), одержимо

$$C = \frac{dU + \delta W}{dT}. \quad (4.5)$$

Оскільки передбачається лише робота розширення, то

$$C = \frac{dU + PdV}{dT}. \quad (4.6)$$

Звідси для теплоємності за постійного об'єму одержується

$$C_V = \frac{dU}{dT}. \quad (4.7)$$

Зауважимо, що диференціал ентальпії для випадку постійного тиску $dH = dU + PdV$; тому

$$C_P = \frac{dH}{dT}. \quad (4.8)$$

Врахуємо, що теплоємність залежить не тільки від температури, але і від об'єму системи. Це пов'язано з тим, що між частинками системи, взагалі кажучи, існують сили взаємодії, які змінюються зі зміною віддалі між ними, що в свою чергу пов'язано із зміною об'єму системи. Кількість теплоти, яку необхідно надати системі для її нагрівання на один градус, тобто теплоємність, природно, повинна залежати від сил взаємодії між частинками, оскільки частина енергії витрачається на роботу проти цих сил. Таким чином, теплоємність є функцією не лише температури, але і об'єму системи. Тому використаємо в формулах теплоємності вирази частинних похідних

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V; \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (4.9)$$

Теплоємність за постійного об'єму дорівнює частинній похідній внутрішньої енергії системи по температурі, а теплоємність за $p = const$ дорівнює частинній похідній ентальпії по T .

Чи змінюються рівняння (4.9) стосовно ідеального газу? Врахуємо, що внутрішня енергія ідеального газу залежить від температури, а від об'єму не залежить, бо у молекулі ідеального газу сили взаємодії відсутні.

У зв'язку з тим, що внутрішня енергія ідеального газу залежить тільки від T , частинні похідні в рівнянні (4.9) слід замінити на повні. Тому для ідеального газу

$$C_V = \frac{dU}{dT} \quad \text{і} \quad C_P = \frac{dH}{dT}.$$

На основі одержаних співвідношень встановимо зв'язок молярних теплоємностей C_P і C_V ідеального газу. Для цього підставимо в формулу теплоємності за постійного тиску вираз ентальпії і використаємо рівняння стану 1 моля ідеального газу.

Одержуємо

$$C_P = \frac{d(U + PV)}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(RT)}{dT}.$$

Звідси

$$C_P = C_V + R \quad (4.10)$$

У випадку ідеального газу його теплоємність залежить від будови молекули. Якщо ідеальний газ є одноатомним, то його теплоємність $C_V = 3R/2$. Якщо ж молекула ідеального газу двоатомна або лінійна, то $C_V = 5R/2$. Нелінійна молекула ідеального газу має мольну ізохорну теплоємність $3R$.

В рамках класичної термодинаміки питання про теплоємності вирішується формально і недостатньо глибоко. Теорія теплоємностей розглядається методами квантової статистичної фізики. У термодинамічних розрахунках приходиться користуватися емпіричними формулами, які дають залежність теплоємності від температури і які містять для кожної речовини свої експериментально встановлені коефіцієнти. Частіше всього використовуються формули типу

$$C_{P,i} = a_i + b_i T + c_i T^2 \quad (\text{органічні}) \quad (4.11)$$

$$\text{і} \quad C_{P,i} = a_i + b_i T + \frac{c_i'}{T^2} \quad (\text{неорганічні сполуки}) \quad (4.12)$$

де a_i , b_i , c_i і c_i' – числові коефіцієнти.

В невеликому інтервалі температур теплоємність можна вважати постійною.

5. Робота розширення ідеального газу

Знайдемо роботу розширення 1 моль ідеального газу: за постійного об'єму, постійного тиску, постійної температури і в адіабатичному процесі. Для цього необхідно використати загальне рівняння (2.1), рівняння стану ідеального газу і перший закон термодинаміки.

Із рівняння (2.1) випливає, що в ізохорному процесі робота розширення дорівнює нулю.

$$W = P \int_{V_1}^{V_2} dV \quad V_1 = V_2 \quad dV = 0.$$

Робота в ізобарному процесі $P = \text{const}$

$$W = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P \Delta V \quad (5.1)$$

Для обчислення роботи розширення газу в ізотермічному процесі підставимо тиск із рівняння стану 1 моля ідеального газу в рівняння (2.1) і одержимо

$$W = \frac{RT}{V} \int_{V_1}^{V_2} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (5.2)$$

Якщо скористатися рівнянням Бойля-Маріота ($PV = \text{const}$), то цю ж роботу можна виразити і через відношення тисків

$$W = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (5.3)$$

Знайдемо тепер роботу за відсутності теплообміну з оточуючим середовищем ($\delta q = 0$), тобто в адіабатичному процесі. З допомогою рівнянь (3.2) і (4.7), одержуємо

$$\delta W = -dU \quad \text{і} \quad \delta W = -C_v dT. \quad (5.4)$$

Після інтегрування маємо:

$$W = -\Delta U \quad \text{і} \quad W = C_v (T_1 - T_2). \quad (5.5)$$

Таким чином, робота адіабатичного процесу дорівнює зменшенню внутрішньої енергії системи.

Роботу за адіабатичного процесу можна обчислити й за іншим рівнянням:

$$W = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}, \quad (5.6)$$

де $\gamma = C_p / C_v$ – адіабатичний коефіцієнт.

Умова, що розглядувана система є ідеальним газом, використовується для виведення виразу роботи ізотермічного процесу з допомогою рівняння Менделєєва-Клапейрона, а також роботи адіабатичного процесу з допомогою рівняння (4.7) через повну похідну внутрішньої енергії по температурі. Інші формули можуть стосуватися і систем, які не є ідеальним газом. Природно, що всі формули придатні для обчислення роботи стиснення.

6. Предмет термодинаміки. Закон Гесса і його наслідки

Для хімії важливий випадок, коли із всіх можливих видів роботи існує лише робота розширення (або стиснення). Це пояснюється тим, що часто інші види роботи не спостерігаються. В той же час робота розширення є майже завжди неминучою.

Тепловим ефектом хімічної реакції або будь-якого процесу називається кількість теплоти, виділеної або поглинутої системою за відсутності корисної роботи і за однакової температури вихідних і кінцевих речовин. Якщо існує корисна робота, то тепловий ефект відрізняється від кількості теплоти на

величину цієї роботи. В термодинаміці тепловий ефект вважається позитивним, якщо енергія поглинається системою.

З першого закону термодинаміки (рівняння 3.2) для випадку, коли δW є робота розширення, одержуємо рівняння

$$\delta q = dU + PdV, \quad (6.1)$$

яке дозволяє знайти безмежно малий тепловий ефект за постійного об'єму δq_V і постійного тиску δq_P (рівняння 4)

$$\delta q_V = dU, \quad (6.2)$$

$$\delta q_P = dH. \quad (6.3)$$

Інтегруючи рівняння (6.2) і (6.3), одержуємо кінцеві величини теплових ефектів

$$q_V = \Delta U, \quad (6.4)$$

$$q_P = \Delta H. \quad (6.5)$$

Останні дві формули є математичним виразом закону Гесса. Таким чином, тепловий ефект процесу, який відбувається в умовах постійного об'єму, дорівнює приросту внутрішньої енергії системи, а тепловий ефект за постійного тиску дорівнює приросту ентальпії.

Оскільки U і H є функціями стану, їх приріст чи зменшення не залежать від характеру процесу. Тому в умовах постійного тиску або постійного об'єму тепловий ефект не залежить від шляху процесу. Це також вираження закону Гесса.

Далі будемо користуватися термодинамічною системою знаків і брати замість теплових ефектів за постійного об'єму або за постійного тиску безпосередньо величини ΔU і ΔH .

Знайдемо зв'язок теплових ефектів ΔU і ΔH . Для цього скористаємося рівнянням (4.1) $H = U + PV$. Одержимо

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV). \quad (6.6)$$

Очевидно, що співвідношення між ΔU і ΔH залежить від знаку величини $\Delta(PV)$. Якщо добуток PV в процесі зростає і ΔH більше ΔU , то в зворотньому процесі цей добуток буде зменшуватися і ΔH стане меншим від ΔU .

Відомо, що тверді тіла за постійного тиску мало змінюють свій об'єм. Тому для твердих тіл за $P = \text{const}$ і $V = \text{const}$, а звідси $\Delta H \approx \Delta U$.

Якщо система є ідеальним газом, то можна скористатися рівнянням Менделєєва-Клапейрона (1.3) $PV = nRT$ і одержати рівняння, яке пов'язує теплові ефекти за постійного тиску і постійного об'єму:

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n. \quad (6.7)$$

Якщо в реакції беруть участь тіла в різних агрегатних станах, то зміною об'єму твердих і рідких тіл можна знехтувати і врахувати лише зміну об'єму газів, вважаючи, що вони ідеальні. Тому між тепловими ефектами системи ΔH і ΔU існує залежність $\Delta H = \Delta U + RT\Delta n$, де Δn – зміна числа молей газоподібних речовин, які беруть участь в хімічній реакції.

Оскільки ентальпія – функція стану, то її загальний приріст ΔH у процесі переходу початкових речовин в продукти реакції не залежить від шляху переходу, тобто не залежить від того, через які проміжні стадії пройшла реакція. Це ж саме можна сказати про величину ΔU . (Ще одне формулювання

закону Гесса).

Якщо у реакції, яка відбувається в умовах $T=const$, $P=const$ і $W'=0$ (корисна робота дорівнює нулю), ентальпія системи зменшується ($\Delta H < 0$), то реакція в цих умовах супроводжується виділенням теплоти ($q < 0$). Якщо ж така реакція відбувається за $P=const$ і $q=0$ (адіабатичні умови), то температура системи підвищується, а ентальпія системи залишається постійною. Таку реакцію називають екзотермічною.

Якщо в умовах $T=const$, $P=const$ і $W'=0$ приріст ентальпії більше нуля, тобто $\Delta H = (H_2 - H_1) > 0$, то реакція іде з поглинанням теплоти ззовні. В умовах $Q=0$ за перебігу цієї реакції температура системи зменшується, а її ентальпія залишається незмінною ($P=const$): $H_1 = H_2$, $t_1 > t_2$. Така реакція – ендотермічна.

Використовуючи закон Гесса, можна вирахувати тепловий ефект реакції за тієї температури (звичайно, за 298,15 К), за якої відомі величини стандартних теплот утворення і стандартних теплот згоряння всіх учасників реакції.

Тепловим ефектом за стандартних умов (ΔH_r) називається такий тепловий ефект, який супроводжує реакцію за стандартного тиску $P^\circ = 1,013 \cdot 10^5$ Па і за постійної температури (не обов'язково 298,15 К).

Стандартною теплотою утворення називають тепловий ефект реакції утворення 1 моль складної речовини із простих речовин (або елементів) за $1,013 \cdot 10^5$ Па і за умови, що всі учасники реакції знаходяться в стійких агрегатних станах ($\Delta H_{f,298}^0$).

Стандартною теплотою згоряння називають теплоту, яка виділяється під час згоряння в атмосфері кисню 1 моль речовини за стандартних умов до найпростіших оксидів. Всі учасники реакції повинні бути в стійких агрегатних станах.

Наслідки із закону Гесса:

1. Тепловий ефект реакції за стандартних умов дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції і сумою теплот утворення вихідних речовин, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти

$$\Delta H_{r,298} = \sum v_i \Delta H_{f,298(\text{прод})}^0 - \sum v_i \Delta H_{f,298(\text{вих})}^0 \quad (6.8)$$

2. Тепловий ефект реакції за стандартних умов дорівнює різниці між сумою теплот згоряння вихідних речовин і сумою теплот згоряння продуктів реакцій, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти

$$\Delta H_{r,298} = \sum v_i \Delta H_{c,298(\text{вих})}^0 - \sum v_i \Delta H_{c,298(\text{прод})}^0 \quad (6.9)$$

3. Тепловий ефект реакції за стандартних умов дорівнює різниці між сумою добутоків енергій зв'язків і їх кількості вихідних речовин і такою ж сумою для продуктів реакції з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

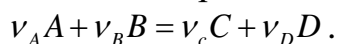
$$\Delta H_{r,298} = \sum v_i N_j U_{j(\text{вих})} - \sum v_i N_j U_{j(\text{прод})} \quad (6.10)$$

де U_j – енергія зв'язку, N_j – число зв'язків. **Енергією зв'язку** U_j називають енергію, необхідну для розриву j -го зв'язку і розведення частинок, що утворюються, на нескінченну віддаль. Енергія зв'язку завжди позитивна.

7. Залежність теплового ефекту від температури. Рівняння Кірхгоффа

Частіше всього необхідно знати тепловий ефект реакції за різних температур.

Розглянемо реакцію



Позначимо через H ентальпію учасника реакції, віднесену до 1 моль. Загальна зміна ентальпії $\Delta H(T)$ реакції, згідно з (6.8) буде:

$$\Delta H_{rT} = (\nu_C H_C + \nu_D H_D) - (\nu_A H_A + \nu_B H_B). \quad (7.1)$$

Якщо реакція відбувається за постійного тиску, то зміна ентальпії в системі буде дорівнювати тепловому ефекту $\Delta H_r(T)$. Продиференціюємо (7.1) по температурі:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_P = \nu_C \left(\frac{\partial H_C}{\partial T}\right)_P + \nu_D \left(\frac{\partial H_D}{\partial T}\right)_P - \nu_A \left(\frac{\partial H_A}{\partial T}\right)_P - \nu_B \left(\frac{\partial H_B}{\partial T}\right)_P. \quad (7.2)$$

Оскільки $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$, то

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_P = \nu_C C_{P,C} + \nu_D C_{P,D} - \nu_A C_{P,A} - \nu_B C_{P,B}$$

або

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_P = \sum (\nu_i C_{P,i})_{\text{прод}} - \sum (\nu_i C_{P,i})_{\text{еух}} = \Delta C_P. \quad (7.3)$$

Рівняння для ізобарного і ізохорного процесів

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P \quad (7.4)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta U_r}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V. \quad (7.5)$$

Рівняння (7.4) і (7.5) мають назву формул або рівнянь Кірхгоффа. Зміст цих формул в тому, що температурна залежність теплового ефекту реакції визначається зміною теплоємності реакції.

Вплив температури на тепловий ефект зумовлюється знаком величини ΔC_P (або ΔC_V):

- 1) за $\Delta C_P > 0$ величина $\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_P > 0$, тобто зі збільшенням T тепловий ефект реакції зростає;
- 2) за $\Delta C_P < 0$ величина $\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_P < 0$;
- 3) за $\Delta C_P = 0$ $\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_P = 0$;

тобто тепловий ефект реакції не залежить від температури. Як впливає з (7.3), ΔC_P визначає знак температурного коефіцієнта, тобто зміну ΔH_r за зміни температури на одиницю.

Формули (7.4) і (7.5) є диференційними формами рівнянь Кірхгоффа. Якщо у них розділити змінні та проінтегрувати, то одержаться інтегральні вирази формул Кірхгоффа. Інтегрування від реперної температури абсолютного нуля до температури T призводить до формул (7.6) і (7.7):

$$d\Delta H_T = \Delta C_P dT, \quad \int_0^T d\Delta H_T = \int_0^T \Delta C_P dT \quad \text{або} \quad \Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_P dT. \quad (7.6)$$

$$d\Delta U_T = \Delta C_V dT, \quad \int_0^T d\Delta U_T = \int_0^T \Delta C_V dT \quad \text{або} \quad \Delta U_T = \Delta U_0 + \int_0^T \Delta C_V dT. \quad (7.7)$$

Інтегрування від іншої реперної температури 298,15 К до T дає формули (7.8) і (7.9)

$$d\Delta H_T = \Delta C_P dT, \quad \int_{298,15}^T d\Delta H_T = \int_{298,15}^T \Delta C_P dT \quad \text{або} \quad \Delta H_T = \Delta H_{298,15} + \int_{298,15}^T \Delta C_P dT. \quad (7.8)$$

$$d\Delta U_T = \Delta C_V dT, \quad \int_{298,15}^T d\Delta U_T = \int_{298,15}^T \Delta C_V dT \quad \text{або} \quad \Delta U_T = \Delta U_{298,15} + \int_{298,15}^T \Delta C_V dT. \quad (7.9)$$

Якщо замість зміни теплоємності реакції ΔC_P у формулу (6.19) підставити її степеневу температурну залежність (7.10):

$$\Delta C_P = \sum C_{P,i} \nu_i = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' T^{-2}, \quad (7.10)$$

$$\text{де } \Delta a = \sum a_i \nu_i; \quad \Delta b = \sum b_i \nu_i; \quad \Delta c = \sum c_i \nu_i; \quad \Delta c' = \sum c'_i \nu_i,$$

то одержиться така інтегральна температурна залежність теплового ефекту:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298,15} + \int_{298,15}^T \Delta C_P dT = \Delta H_{298,15} + \int_{298,15}^T (\Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' T^{-2}) dT = \Delta H_{298,15} + \quad (7.11)$$

$$+ \Delta a (T - 298,15) + \Delta b (T^2 - 298,15^2) / 2 + \Delta c (T^3 - 298,15^3) / 3 - \Delta c' (T^{-1} - 298,15^{-1}).$$

Цю ж температурну залежність можна записати в аналітичному вигляді:

$$\Delta H_T = (\Delta H_{298,15} - 298,15 \Delta a - 298,15^2 \Delta b / 2 - 298,15^3 \Delta c / 3 + \Delta c' / 298,15) + \quad (7.12)$$

$$+ \Delta a T + \Delta b T^2 / 2 + \Delta c T^3 / 3 - \Delta c' / T.$$

Вираз в дужках у формулі (7.12) є числом:

$$\Delta H'_{298,15} = \Delta H_{298,15} - 298,15 \Delta a - 298,15^2 \Delta b / 2 - 298,15^3 \Delta c / 3 + \Delta c' / 298,15. \quad (7.13)$$

З урахуванням (7.13) аналітична (степенева) температурна залежність теплового ефекту хімічної реакції буде мати такий вигляд:

$$\Delta H_T = \Delta H'_{298,15} + \Delta a T + \Delta b T^2 / 2 + \Delta c T^3 / 3 - \Delta c' / T. \quad (7.14)$$

Лекція № 2

Тема: Другий і третій закон термодинаміки

План лекції

1. **Формулювання другого закону термодинаміки.**
2. **Ентропія як функція стану. Цикл Карно.**
3. **Залежність ентропії від температури. Третій закон термодинаміки. Абсолютна і стандартна ентропія речовини.**
4. **Розрахунок зміни ентропії в деяких процесах.**
5. **Статистичний характер другого закону термодинаміки.**

1. Формулювання другого закону термодинаміки.

ПЗТ не дає ніяких вказівок відносно напрямку, в якому можуть відбуватися самовільні процеси в природі. Для ізольованої системи ПЗТ вимагає лише того, щоб при всіх процесах енергія системи залишалась постійною. ПЗТ також не дає відповіді на питання чи взагалі будуть відбуватися будь-які процеси.

ДЗТ, навпаки, дозволяє судити про напрямок самовільних процесів і разом з ПЗТ встановлює багато точних кількісних співвідношень між різними макроскопічними параметрами систем в стані термодинамічної рівноваги.

ДЗТ був встановлений в результаті досліджень коефіцієнта корисної дії теплових двигунів. Згідно Карно, в теплових машинах кількість теплоти, одержана від джерела теплоти, не може бути повністю переведена в механічну роботу, частина теплоти переходить до холодильника. Якщо через Q_1 позначити теплоту, одержану від джерела теплоти, а через Q_2 – теплоту, віддану холодильнику, то сума $Q_1 + Q_2$ являє собою теплоту, перетворену в роботу W . Коефіцієнт корисної дії η можна виразити рівністю:

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{W}{Q_1} \quad (1)$$

Коефіцієнт корисної дії (к.к.д.) теплової машини не залежить від природи робочого тіла, а визначається тільки інтервалом температур в якому здійснюється робота (*теорема Карно – Клаузіуса*). Цю теорему пов'язують з формулюванням ДЗТ і виражають її математично:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

де

T_1 – температура джерела теплоти;

T_2 – температура джерела холодильника.

Формулювання Клаузіуса (1850): Теплота не може самовільно переходити від більш холодного тіла до більш гарячого.

Формулювання В. Оствальда: Вічний двигун другого роду неможливий, тобто неможливо створити таку теплову машину, яка перетворює всю теплоту в роботу, тобто без передачі частини теплоти холодильнику.

ДЗТ стверджує, що теплоту повністю не можна перетворити в роботу в круговому процесі. Це твердження витікає з природи теплоти і роботи. Ймовірність того, що хаотичний тепловий рух молекул повністю перейде в

направлений рух надзвичайно мала. Навпаки, направлений рух молекул може повністю перейти в хаотичний (робота може повністю перейти в теплоту). Газ самовільно розширюється, але самовільно не стискується, бо при стискуванні природній хаотичний рух повинен перетворитися в направлений рух. Природність хаотичного руху молекул є причиною того, що різні види енергії прагнуть перейти в теплоту, а теплота передається менш нагрітим тілам. Ці процеси самовільні, природні і необоротні. Таким чином, можна зробити висновок, що протікання самовільних процесів супроводжується розсіюванням теплової енергії. Щоб процес розсіювання теплової енергії характеризувати кількісно, виникла потреба в термодинамічній функції, яка б показувала, як змінюється розсіювання енергії при переході системи з одного стану в інший.

2. Ентропія як функція стану. Цикл Карно.

Таку функцію ввів Клаузіус (1865), назвав її ентропією і позначив буквою S . Математичний вираз був одержаний ним з циклу Карно, на якому ґрунтується робота теплової машини. Цикл Карно складається з двох ізотермічних процесів, які пов'язані між собою адіабатичними процесами (рис. 1).

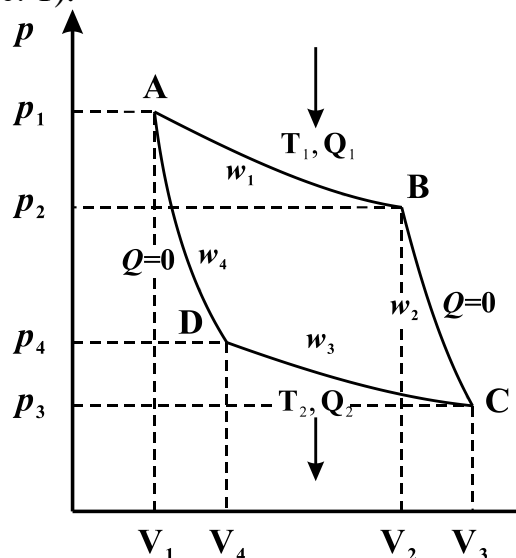


Рис. 1. Цикл Карно.

Нехай робоче тіло (1 моль ідеального газу) одержує від нагрівника з температурою T_1 деяку кількість теплоти Q_1 і розширюючись ізотермічно (AB), здійснює роботу w_1 . Далі газ розширюється адіабатично без підведення теплоти (BC) і його температура падає до T_2 . Здійснювана тут робота w_2 . Потім на здійснюється ізотермічне (CD) і адіабатичне (DA) стиснення. На ділянці (CD) газ віддає приймачу теплоту Q_2 . На ділянці (DA) підвищується температура від T_2 до T_1 . При цьому над газом здійснюється робота w_3 і w_4 . Всі ці процеси оборотні.

В циклі Карно, як в будь-якому циклічному процесі $\Delta U = 0$. При проведенні циклу робоче тіло одержало кількість теплоти $Q_1 - Q_2$ і здійснило роботу $w = w_1 - w_3$, оскільки $w_2 = w_4$.

Ефективність циклу Карно визначається рівнянням:

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \quad (2)$$

Для обох адіабат від V_2 до V_3 і від V_4 до V_1 можна записати:

$$p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma \quad \text{і} \quad p_4 V_4^\gamma = p_1 V_1^\gamma$$

або

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad \text{і} \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

де $\gamma = C_p / C_V$

Аналогічно для обох ізотерм від V_1 до V_2 і від V_3 до V_4 можна записати:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \text{і} \quad p_3 V_3 = p_4 V_4$$

Спільний розв'язок цих чотирьох рівнянь буде:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (3)$$

Відомо, що робота ізотермічного розширення (стиснення):

$$W = RT \ln \frac{V_{\text{кін}}}{V_{\text{поч}}}$$

тоді

$$W_1 = Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_3 = Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

Врахувавши рівняння (3) отримаємо вираз для роботи:

$$W = W_1 + W_3 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$W = W_1 + W_3 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = W_1 + W_3 = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4)$$

або

$$Q_1 + Q_2 = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4a)$$

Підставивши останню рівність в рівняння (2), для к.к.д. отримаємо:

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (5)$$

Рівняння (5) можна переписати в іншій формі.

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad \frac{Q_2}{T_2} = -\frac{Q_1}{T_1}; \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Відношення Q/T називають приведеною теплотою процесу. Як видно, алгебраїчна сума приведених теплот в оборотньому циклі Карно дорівнює нулю.

Будь-який довільний цикл із оборотніх процесів можна представити як

суму безмежно малих циклів Карно, площа яких дорівнює площі довільного циклу. Для кожного безмежно малого циклу можна написати рівняння:

$$\frac{\delta Q_1}{T} + \frac{\delta Q_2}{T} = 0$$

Тоді для кінцевого довільного циклу загальна сума $\sum \frac{\delta Q}{T} = 0$ може бути замінена інтегралом по замкнутому контуру $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$.

Якщо інтеграл взятий по замкнутому контуру, рівний нулю, то існує функція стану, повний диференціал якої дорівнює інтегральній величині. Ця функція стану є ентропія (S):

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (6)$$

Дане рівняння є аналітичним виразом ДЗТ для будь-якого вільного оборотнього процесу.

Розглянемо перевід системи з початкового стану в кінцевий двома шляхами: оборотнім і необоротнім. В обох процесах зміна внутрішньої енергії повинна бути однаковою, бо U – функція стану. Відомо, що при оборотньому процесі здійснювана системою робота $\delta W_{об} > \delta W_{необ}$, отже $\delta Q_{об} > \delta Q_{необ}$ і $\delta Q_{об}/T > \delta Q_{необ}/T$ і $dS > \delta Q_{необ}/T$.

Тоді математичний вираз для ентропії в загальному вигляді буде:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (7)$$

Знак “>” відноситься до необоротніх процесів, знак рівності до оборотніх.

Ентропія є функцією стану, оскільки розсіювання енергії залежить від стану системи. Відношення кількості теплоти (δQ) до температури процесу (T), тобто $\delta Q/T$ називають ще елементарною приведеною теплотою процесу, яка дорівнює повному диференціалу ентропії (dS). Оскільки ентропія є функцією стану, то її зміна ΔS не залежить від шляху процесу, а визначається лише початковим і кінцевим станами системи.

$$\Delta S = S_{кін} - S_{поч} = \int_{поч}^{кін} \frac{\delta Q}{T} \quad (8)$$

Оскільки ентропія є екстенсивною властивістю системи, то якщо масу системи збільшити в n раз при даній температурі, елементарна кількість теплоти, що підводиться до системи, також збільшиться в n разів. Таким чином, ентропія речовини залежить від її природи і маси, а також від температури. Розмірність ентропії Дж/(моль·К).

Підставляючи значення δQ з рівняння (7) в рівняння першого закону термодинаміки отримаємо рівняння:

$$TdS \geq dU + \delta W \quad (9)$$

Оскільки

$$\delta W = pdV + \delta W^*$$

де

pdV – робота розширення;

δW^* – корисна робота, до якої відноситься робота поверхневих сил, робота електричних сил, хімічна робота і ін.

Підставивши останнє рівняння у формулу (9), отримуємо:

$$TdS \geq dU + pdV + \delta W^* \quad (9 \text{ а})$$

Рівняння (9) та (9 а) математично об'єднують ПЗТ та ДЗТ і є одним із фундаментальних термодинамічних рівнянь Гіббса.

З рівняння (9) випливає, що ентропія є функцією U і V .

3. Залежність ентропії від температури. Третій закон термодинаміки. Абсолютна і стандартна ентропія речовини.

Якщо в рівнянні $dS = \delta Q/T$ замінити δQ на $C_p dT$, то одержимо $dS = C_p dT/T$.

Інтегрування цього виразу від абсолютного нуля до температури T приводить до виразів:

$$\int_0^T dS = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad (10 \text{ а})$$

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_p dT}{T}, \quad (10 \text{ б})$$

де

S_0 – ентропія при 0 К;

S_T – ентропія при T К.

Визначаючи ентропії речовин при різних температурах Нернст (1906) прийшов до висновку, що зміна ентропії багатьох процесів при температурах, близьких до абсолютного нуля, надзвичайно мала. Пізніше Планк (1912), Льюїс і Рендал (1923) висунули постулат, про те, що при абсолютному нулі ентропія S_0 чистої кристалічної речовини без дефектів в кристалічній решітці дорівнює нулю. Даний постулат називають *третьім законом* термодинаміки. Ентропію, знайдену відносно S_0 називають абсолютною ентропією. Вона завжди позитивна. В розрахунках використовують стандартну ентропію S_{298}^0 $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па.

Розраховують ентропію для 1 моль речовини при незмінному агрегатному стані за рівнянням:

$$S_T = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p dT}{T} \quad \text{або} \quad S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad (11)$$

4. Розрахунок зміни ентропії в деяких процесах.

4.1. Нагрівання або охолодження при постійному тиску.

Кількість теплоти, необхідної для зміни температури системи, виражають через теплоємність: $dQ_{об} = C_p dT$.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{об}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (12)$$

Якщо теплоємність не залежить від температури в інтервалі температур від T_1 до T_2 , то рівняння (13) можна проінтегрувати:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (13)$$

Якщо зміна температури відбувається при постійному об'ємі, то у формулах (13) і (14) C_p треба замінити на C_V .

4.2. Ізотермічне розширення або стиснення.

Для розрахунку ентропії в цьому випадку треба знати рівняння стану системи. Зокрема, для ізотермічного розширення ідеального газу ($p = nRT/V$)

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (14)$$

4.3. Фазові переходи.

При оборотному фазовому переході температура залишається постійною, а теплота фазового переходу при постійному тиску дорівнює $\Delta H_{\text{фп}}$, тому зміна ентропії дорівнює

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int \delta Q_{\text{фп}} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{T_{\text{фп}}}. \quad (15)$$

4.4. Змішування ідеальних газів при постійних температурі і тиску.

Якщо n_1 моль одного газу, що займає об'єм V_1 , змішуються з n_2 моль іншого газу, що займає об'єм V_2 , то загальний об'єм буде дорівнювати $V_1 + V_2$, причому гази розширюються незалежно один від одного і загальна зміна ентропії дорівнює сумі змін ентропії кожного газу:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = -(n_1 + n_2) R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (16)$$

де x_i – мольна частка i -го газу в отриманій газовій суміші.

Зміна ентропії (16) завжди позитивна, оскільки всі $\ln x_i < 0$, тому ідеальні гази завжди змішуються необоротно. Якщо за тих самих умов змішуються дві порції того самого газу, то рівняння (16) уже незастосовне. Ніяких змін у системі при змішуванні не відбувається, і $\Delta S = 0$. Проте, формула (176) не містить ніяких індивідуальних параметрів газів, тому, здавалося б, повинна бути застосовна і до змішування однакових газів. Цю суперечність називають *парадоксом Гіббса*.

6. Статистичний характер другого закону термодинаміки.

Припустимо, що в одній половині посудини, яка має перегородку знаходиться газ. Коли перегородку забрати, то газ займе весь об'єм посудини в результаті хаотичного руху молекул. Новий стан газу в порівнянні з початковим є менш впорядкованим, тому ентропія газу стає більшою. Ймовірність того, що через деякий час молекули газу самовільно займуть половину посудини дорівнює нулю. Отже, самовільне розширення газу є більш ймовірним, ніж стиснення газу. Кількісний зв'язок між ентропією S і термодинамічною ймовірністю W знаходження системи в даному стані виражають рівнянням Больцмана:

$$S = k \ln W, \quad (17)$$

де k – стала Больцмана.

З рівняння (17) випливає, що чим більша ентропія системи, тим більша ймовірність знаходження її в даному стані. Природна тенденція самовільної зміни стану системи спрямована до стану із більшою ентропією.

Збільшення ентропії в самовільних процесах вказує найбільш ймовірні шляхи їх здійснення в ізольованій системі. Тому ДЗТ можна розглядати як закон ймовірності, що стосується систем, які складаються з великого числа частинок. В цьому полягає статистичний характер ДЗТ. Тільки при великому числі частинок найбільш ймовірний напрямок процесу стає неминучим, тоді як в системах з малим числом частинок можливі іменш ймовірні процеси за рахунок флуктуацій.

Застосовуваність ДЗТ тільки до систем з великим числом частинок не означає, що його можна поширювати на Всесвіт. ДЗТ може застосовуватися лише до ізольованих систем обмежених об'ємів.

Лекція № 3

Тема: Термодинамічні потенціали .

План лекції

1. Енергія Гельмгольца і енергія Гіббса.
2. Повний і частинний диференціали термодинамічних потенціалів для закритих систем.
3. Рівняння Гіббса -Гельмгольца.
4. Мнемонічний квадрат.
5. Повний і частинний диференціали термодинамічних потенціалів для відкритих систем. Хімічний потенціал.
6. Хімічний потенціал реального газу. Фугітивність і активність.

1. Енергія Гельмгольца і енергія Гіббса.

Ентропія є функцією, яка визначає можливість протікання самовільного процесу в ізольованій системі. Для закритих систем аналогічними функціями є термодинамічні потенціали: енергія Гельмгольца F (ізохорно-ізоермічний потенціал) і енергія Гіббса G (ізобарно-ізоермічний потенціал). В хімії енергія Гіббса має ширше застосування, ніж енергія Гельмгольца, оскільки хімічні процеси частіше протікають при постійному тиску, а не при постійному об'ємі.

Енергія Гельмгольца і енергія Гіббса виражається такими рівняннями

$$F = U - TS \quad (1)$$

$$G = H - TS \quad (2)$$

Для того щоб зрозуміти фізичний зміст енергії Гельмгольца, проінтегруємо при постійному об'ємі і температурі рівняння об'єднаного (I і II) закону термодинаміки.

$$TdS \geq dU + pdV + \delta W^* \quad (3)$$

де

pdV – робота розширення;

δW^* – корисна робота, до якої відноситься робота поверхневих сил, робота електричних сил, хімічна робота і ін.

Оскільки $V = const$ і $T = const$ то

$$W^* \leq T(S_{кінц} - S_{поч}) - (U_{кінц} - U_{поч})$$

$$W^* \leq \underbrace{(U_{поч} - TS_{поч})}_{F_{поч}} - \underbrace{(U_{кінц} - TS_{кінц})}_{F_{кінц}}$$

$$W^* \leq F_{поч} - F_{кінц} \quad \text{або} \quad -(F_{кінц} - F_{поч}) \geq W^* \\ -\Delta F \geq W^* \quad (4)$$

де

= оборотні процеси;

< необоротні процеси.

Згідно з рівнянням (4) зменшення енергії Гельмгольца більше або дорівнює корисній роботі процесу W^* . Як видно, енергія Гельмгольца характеризує здатність системи виконувати роботу, тобто визначає ту частину енергії, яка в ізохорно-ізоермічному процесі перетворюється в роботу.

Енергію Гіббса можна виразити рівнянням через енергію Гельмгольца. Для цього в рівняння (2) замість H підставляють $U + pV$.

$$G = U + pV - TS$$

$$G = F + pV$$

Звідси зміна енергії Гіббса виразиться рівнянням:

$$-\Delta G = -\Delta F - p\Delta V$$

Врахуємо рівняння (4) ($-\Delta F \geq W^*$), тоді:

$$-\Delta G \geq W^* - p\Delta V$$

Оскільки енергія Гіббса є ізобарно-ізотермічним потенціалом ($p = const$ і $T = const$), то

$$-\Delta G \geq W^* \quad (5)$$

Зменшення енергії Гіббса більше або дорівнює максимальній корисній роботі процесу (W^*). Енергія Гіббса, як і енергія Гельмгольца характеризує здатність системи виконувати роботу, тобто визначає ту частину енергії, яка в ізобарно-ізотермічному процесі перетворюється в роботу. Енергію Гіббса і енергію Гельмгольца називають також вільною енергією.

Обидва розглянутих термодинамічних потенціалів є функціями стану, залежать від природи реагентів, їх маси і температури. Крім того, енергія Гіббса (G) залежить від тиску p , а енергія Гельмгольца (F) від об'єму (V). Абсолютні значення потенціалів не відомі, використовують їх зміну ΔG або ΔF .

2. Повний і частинний диференціали термодинамічних потенціалів для закритих систем.

Якщо система не виконує корисної роботи, то не відбувається обміну речовиною з оточуючим середовищем. Така система є закритою, корисна робота дорівнює нулю ($\delta W^* = 0$). Диференціювання функції Гельмгольца ($F = U - TS$) дає вираз:

$$dF = dU - TdS - SdT$$

Згідно рівняння, яке об'єднує ПЗТ та ДЗТ $TdS \geq dU + pdV$, $dU - TdS \leq -pdV$, тому повний диференціал функції Гельмгольца набуває виду

$$dF \leq -pdV - SdT \quad (6)$$

З рівняння (6) випливає, що енергія Гельмгольца залежить від параметрів стану V і T .

Оскільки термодинамічні потенціали є функціями стану і функціями своїх природних змінних, то їхні диференціали є повними і можуть бути записані сумою добутків частинних диференціалів цих функцій за природними змінними і повних диференціалів природних змінних у такому вигляді:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT \quad (7)$$

Проаналізуємо рівняння (6) та (7) для оборотних процесів.

$$T = const \quad \text{в рівнянні (6)} \quad dF = -pdV - SdT, \quad dF = -pdV$$

$$\text{в рівнянні (7)} \quad dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV$$

Прирівнявши ліві частини, отримаємо:

$$\begin{aligned}
 -pdV &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \\
 -p &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

$V = \text{const}$

в рівнянні (6) $dF = -pdV - SdT, \quad dF = -SdT$

в рівнянні (7) $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT$

Прирівнявши ліві частини, отримаємо:

$$\begin{aligned}
 -SdT &= \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT \\
 -S &= \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

Рівняння (8) і (9) показують, що при збільшенні об'єму на одиницю запас енергії Гельмгольца зменшується на p одиниць. Це можна пояснити тим, що з ростом об'єму при постійній температурі зменшується здатність системи виконувати роботу, оскільки збільшується неупорядкований рух молекул. При збільшенні температури на одиницю запас енергії Гельмгольца зменшується на S одиниць. Ріст температури при постійному об'ємі також приводить до збільшення хаотичного руху молекул і здатності системи виконувати роботу.

Продиференціюємо тепер функцію Гіббса $G = F + pV$:

$$dG = dF + pdV + Vdp$$

Підставляючи значення dF із рівняння (6) ($dF \leq -pdV - SdT$), одержуємо вираз для повного диференціалу енергії Гіббса:

$$\begin{aligned}
 dG &= -pdV - SdT + pdV + Vdp \\
 dG &\leq Vdp - SdT
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

Аналогічно, як і для функції Гельмгольца, запишемо вираз для повного диференціалу для функції Гіббса через частинні похідні.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \tag{11}$$

Проаналізуємо рівняння (10) та (11) для оборотних процесів.

$T = \text{const}$

в рівнянні (10) $dG = Vdp - SdT, \quad dG = Vdp$

в рівнянні (11) $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp$

Прирівнявши ліві частини, отримаємо:

$$\begin{aligned}
 Vdp &= \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \\
 V &= \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

$p = \text{const}$

$$\text{в рівнянні (10)} \quad dG = Vdp - SdT, \quad dG = -SdT$$

$$\text{в рівнянні (11)} \quad dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT$$

Прирівнявши ліві частини, отримаємо:

$$\begin{aligned} -SdT &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT \\ -S &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (13)$$

Згідно з рівняннями (12) і (13) при збільшенні тиску на одиницю запас енергії Гіббса зростає на V одиниць, при збільшенні температури на одиницю запас енергії Гіббса зменшується на S одиниць.

Якщо процес є ізохорно-ізотермічний ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$) то рівняння (6) набуває вигляду:

$$dF \leq 0 \quad (14)$$

Згідно з рівнянням (14) енергія Гельмгольца не змінюється при оборотному процесі і зменшується при необоротному.

Якщо процес є ізобарно-ізотермічний ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) то рівняння (10) набуває вигляду:

$$dG \leq 0 \quad (15)$$

Згідно рівняння (15) енергія Гіббса також не змінюється при оборотному процесі і зменшується при необоротному.

Таким чином по зміні величин F і G можна судити про напрямок протікання самовільних процесів при постійних V і T або постійних p і T . Межею протікання самовільних процесів в закритих системах служать співвідношення:

$$dF = 0 \quad \text{і} \quad F = \min \quad (16)$$

$$dG = 0 \quad \text{і} \quad G = \min \quad (17)$$

Тобто стан рівноваги характеризується мінімальним і постійним значенням термодинамічних потенціалів. Якщо розрахувати зміну термодинамічного потенціалу процесу, то за знаком ΔG або ΔF можна зробити висновок про можливість і напрямок його протікання.

3. Рівняння Гіббса -Гельмгольца.

Підставивши рівняння (9) в (1) і (13) в (2) можна одержати рівняння Гіббса -Гельмгольца.

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (18)$$

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (19)$$

Ці рівняння характеризують запас вільної енергії для даного стану системи в ізотермічних умовах. На основі рівнянь (18) і (19) можна одержати рівняння для зміни термодинамічних потенціалів

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V \quad (20)$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (21)$$

Рівняння (20) і (21) також називають рівняннями Гіббса-Гельмгольца.

Вони цікаві тим, що для ізотермічних процесів дають можливість зв'язати ΔG або ΔF з ΔH або ΔU .

Оскільки

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = -\Delta S \quad \text{і} \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S$$

То рівняння (20) і (21) можна представити у формі

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (22)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (23)$$

Ці два рівняння найчастіше використовують для розрахунку зміни функцій Гіббса і Гельмгольца при протіканні реакцій.

4. Мнемонічний квадрат.

Для запам'ятовування характеристичних функцій використовують так званий мнемонічний квадрат, на якому чотири функції розташовані на сторонах квадрату, а відповідні природні змінні розташовуються у вершинах. Стрілки дозволяють знайти значення і знаки частинних похідних, причому рух за стрілкою дає позитивне значення параметра, а в протилежному напрямку – негативне.

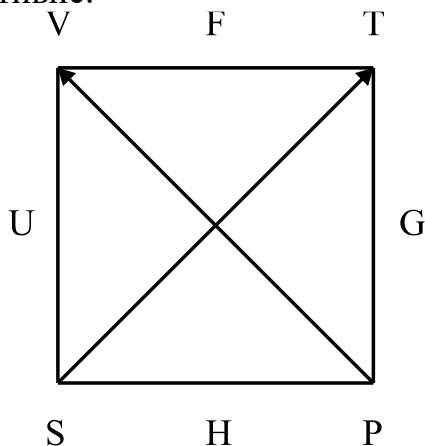


Рис. 1. Мнемонічний квадрат

Для запису повних диференціалів характеристичних функцій для рівноважних процесів потрібно параметр, що знаходиться у вершині протилежної сторони множити на повний диференціал природної змінної, що розташована по діагоналі на стороні, що відповідає характеристичній функції.

Так, повний диференціал ентальпії буде сумою добутків об'єму на диференціал тиску та температури на диференціал ентропії з додатними знаками, оскільки рух починаємо за стрілкою від основи – ентальпії.

У випадку внутрішньої енергії її повний диференціал буде сумою добутку температури і ентропії з додатнім знаком та добутку тиску і об'єму з від'ємним знаком. Аналогічно за цими ж правилами можна записати повні диференціали енергій Гельмгольца і Гіббса.

Повний диференціал енергії Гіббса буде сумою добутку ентропії і диференціалу температури з від'ємним знаком та додатнього добутку об'єму і диференціалу тиску. Повний диференціал енергії Гельмгольца буде сумою

добутку ентропії і диференціалу температури з від'ємним знаком та від'ємного добутку тиску і диференціалу об'єму. Одержані рівняння мають такий вигляд:

$$dU = TdS - PdV \quad (24)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (25)$$

$$dF = -SdT - PdV \quad (26)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (27)$$

З мнемонічного квадрату можна також записати вирази, що відповідають частинним диференціалам характеристичних функцій. Рух за стрілкою дає позитивне значення параметра, а в протилежному напрямку – негативне. Наприклад, частинна похідна вільної енергії F , взята за об'ємом при постійній температурі, знаходиться шляхом руху по діагоналі від V , і оскільки рух іде проти стрілки, то одержуваний параметр береться з протилежним знаком, тобто $-p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$. Аналогічно, для встановлення вигляду частинної похідної ентальпії

за ентропією при постійному тиску потрібно рухатися від ентропії, від якої діагональ починається, через тиск до температури, котра і буде частинною похідною з додатнім знаком, тобто $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$. Таким чином, частинна похідна

від кожної з наведених на мнемонічному квадраті характеристичної функції за однією з її природніх змінних при постійності іншої є параметром, розташованим по діагоналі від параметра, за яким проводять диференціювання зі знаком "+", коли рух по діагоналі йде за стрілкою, та зі знаком "-" коли рух по діагоналі йде в протилежному напрямку.

З усіх термодинамічних функцій на практиці найчастіше використовують три з них: ентальпію, ентропію та ізобарно-ізотермічний потенціал. Важливо також те, що ізохорно-ізотермічний і ізобарно-ізотермічний потенціали залежать тільки від параметрів, які можна виміряти безпосередньо (V і T або p і T), тоді як функції U і H залежать від ентропії, котру не можна безпосередньо виміряти і яка сама є термодинамічною функцією.

Характеристичні функції (термодинамічні потенціали) служать критеріями можливості протікання самочинних (необоротних) процесів та протікання оборотних (рівноважних) процесів. Зменшення термодинамічного потенціалу в умовах постійності його природніх змінних є критерієм протікання необоротних процесів, а завершення необоротного самочинного процесу в цих умовах характеризується досягненням мінімального значення термодинамічного потенціалу і встановленням термодинамічної рівноваги. Для закритих систем, у яких відсутній обмін речовиною, математично це записується так:

$$\left. \begin{aligned} (dU)_{S,V} &\leq 0; \\ (dH)_{S,P} &\leq 0; \\ (dF)_{V,T} &\leq 0; \\ (dG)_{P,T} &\leq 0. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

де

= оборотні процеси;

< необоротні процеси.

Умова мінімуму термодинамічних потенціалів записується так:

$$\left. \begin{aligned} (d^2U)_{S,V} &= 0; \\ (d^2H)_{S,P} &= 0; \\ (d^2F)_{V,T} &= 0; \\ (d^2G)_{P,T} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Таким чином стан термодинамічної рівноваги в закритій системі характеризується мінімальним і постійним значенням характеристичної функції, якщо процес проводиться при постійних значеннях двох природних змінних цієї функції. Найчастіше для встановлення можливості протікання необоротного процесу судять за знаком ΔG , тобто процес проводять в ізобарно-ізотермічних умовах.

5. Повний і частинний диференціали термодинамічних потенціалів для відкритих систем. Хімічний потенціал.

При протіканні хімічних реакцій у відкритих системах склад і маса кожного компонента змінюються, що впливає на енергетичний стан кожного учасника і всієї системи в цілому. Тому термодинамічні потенціали (F і G) для відкритих систем залежать не лише від зовнішніх параметрів, але і від кількості кожного реагента, тобто

$$F = f(T, V, n_1; n_2; n_3; \dots; n_i), \quad (30)$$

$$G = f(T, p, n_1; n_2; n_3; \dots; n_i), \quad (31)$$

де

$n_1; n_2; n_3; \dots; n_i$ – число молів кожного реагента.

Диференціюючи функції G та F по числу молів всіх реагентів і беручи до уваги рівняння $dF \leq -pdV - SdT$ (6) і $dG \leq Vdp - SdT$ (10), одержуємо:

$$dF \leq -pdV - SdT + \left(\frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{V,T,n_{i-1}} dn_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial n_2} \right)_{V,T,n_{i-1}} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_{i-1}} dn_i \quad (32)$$

$$dG \leq Vdp - SdT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_{i-1}} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_{i-1}} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{i-1}} dn_i \quad (33)$$

(індекси p, V, T, n_{i-1} – постійність тиску, об'єму, температури і числа всіх реагентів, крім одного).

Частинну похідну термодинамічного потенціалу всієї системи при зміні вмісту i -го реагенту на 1 моль і умові сталості вмісту всіх інших реагентів і зовнішніх параметрів називають парціальним молярним потенціалом \bar{F}_i або \bar{G}_i даного i -го реагенту або хімічним потенціалом μ_i . Отже

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_{i-1}} &= \bar{F}_i = \mu_i \\ \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{i-1}} &= \bar{G}_i = \mu_i \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Щоб зрозуміти фізичний зміст хімічного потенціалу (μ_i), слід розглядати кожен вид енергії як добуток двох величин: 1) фактора інтенсивності (інтенсивні властивості) і 2) фактора ємності (екстенсивної властивості).

Оскільки механічна енергія визначається величиною Fdl , тобто добутком сили на приріст шляху, “об’ємна” енергія pdV визначається добутком тиску на зміну об’єму. Аналогічно цьому хімічна енергія μdn визначається добутком хімічного потенціалу на зміну маси. Таким чином, хімічний потенціал (μ) є фактором інтенсивності хімічної енергії. Коли дві системи з різними потенціалами вступають у взаємодію, відбувається вирівнювання потенціалів за рахунок зміни фактора ємності (маси речовин), тобто хімічний потенціал служить рушійною силою при переході маси з однієї системи в іншу, що приводить до встановлення рівноваги. Згідно з рівняннями (32 – 34), повні диференціали термодинамічних потенціалів для відкритих систем набувають виду:

$$dF \leq -pdV - SdT + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (35)$$

$$dG \leq Vdp - SdT + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (36)$$

Для хімічних реакцій, які протікають при V і $T = const$ або p і $T = const$, рівняння (35) і (36) спрощуються:

$$dF \leq \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (37)$$

$$dG \leq \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (38)$$

Зміну числа молів реагента (dn_i) можна виразити через його стехіометричний коефіцієнт (ν_i) і ступінь протікання реакції (ξ), тобто:

$$dn_i = \nu_i d\xi_i \quad (39)$$

звідси

$$dF \leq \sum_1^i \mu_i \nu_i d\xi_i \quad (40)$$

$$dG \leq \sum_1^i \mu_i \nu_i d\xi_i \quad (41)$$

Якщо реакція самовільно протікає в прямому напрямку, то аналогічно $dF \leq 0$ і $dG \leq 0$, $\sum_1^i \mu_i \nu_i d\xi_i < 0$. Оскільки величина $d\xi_i$ в даному випадку не може бути меншою нуля, то можливість і межа протікання реакції визначається співвідношенням

$$\sum_1^i \mu_i \nu_i < 0 \quad (42)$$

При протіканні хімічної реакції концентрація одних спадає, а інших – росте, тому загальну суму $\sum_1^i \mu_i \nu_i$ слід представляти, як різницю відповідних величин для продуктів реакції і вихідних речовин, тобто

$$\Delta G = \sum_1^i \mu_i \nu_i = \sum_1^i (\nu_i \mu_i)_{\text{прод}} - \sum_1^u (\nu_i \mu_i)_{\text{вих}} \quad (43)$$

Наприклад, для реакції $2\text{CH}_3\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, яка протікає в газовій фазі при p і $T = \text{const}$: $\Delta G = 2\mu_{\text{H}_2\text{O}} + \mu_{\text{C}_2\text{H}_4} - 2\mu_{\text{CH}_3\text{OH}}$. Дана реакція проходить самовільно, при $\Delta G = 0$.

6. Хімічний потенціал реального газу. Фугітивність і активність.

Вираз $\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_{i-1}} = \bar{F}_i = \mu_i$; $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{i-1}} = \bar{G}_i = \mu_i$; показує, що хімічний потенціал

характеризує енергетичний стан речовини в багатокомпонентній системі на відміну від термодинамічних потенціалів, які характеризують енергетичний стан індивідуальної речовини. Величина хімічного потенціалу залежить від природи речовини, тиску, температури і концентрації. Для індивідуальних речовин поняття молярного термодинамічного і хімічного потенціалів ідентичні, тобто $\mu_i = G_i$ і $d\mu_i = dG_i$.

Вираз для хімічного потенціалу окремого i -го компонента суміші ідеальних газів має вигляд:

$$\mu_i = \mu_i^O + RT \ln \tilde{p}_i, \quad \text{де} \quad \tilde{p}_i = \frac{p_i}{p^O} \quad (1)$$

де

p_i – тиск i -го компонента;

p^O – стандартний тиск;

або

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^O + RT \ln p_i - RT \ln p^O \\ \mu_i &= \underbrace{\mu_i^O - RT \ln p^O}_{\mu_i^{O*}} + RT \ln p_i \\ \mu_i &= \mu_i^{O*} + RT \ln p_i \end{aligned} \quad (2)$$

Вираз для хімічного потенціалу i -го компонента реальної газової суміші має вигляд:

$$\mu_i = \mu_i^O + RT \ln \tilde{f}_i, \quad \text{де} \quad \tilde{f}_i = \frac{f_i}{p^O} \quad (3)$$

або

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^O + RT \ln f_i - RT \ln p^O = \underbrace{\mu_i^O - RT \ln p^O}_{\mu_i^{O*}} + RT \ln f_i \\ \mu_i &= \mu_i^{O*} + RT \ln f_i, \end{aligned} \quad (4)$$

де

\tilde{f}_i – відносна фугітивність i -го компонента газової суміші (замість тиску);

f_i – фугітивність (леткість) i -го газової суміші.

Фугітивність являє собою тиск реального газу, який при підстановці в рівняння для ідеального газу робить це рівняння застосовним для описання поведінки реальних газів. Іншими словами: **фугітивність** – це той тиск, який мав би реальний газ, якби він знаходився в ідеальних умовах. Фугітивність має розмірність тиску і при даній температурі пропорційна тиску:

$$f_i = \gamma_i \cdot p_i, \quad (5)$$

де

γ_i – коефіцієнт фугітивності i -го компонента газу

Цей коефіцієнт враховує відхилення властивостей реального газу від ідеального.

У випадку ідеальної поведінки речовин хімічний потенціал окремого компонента в суміші можна записати через його концентрацію.

1) Виразимо концентрацію компонента через його мольну частку:

$$x_i = \frac{p_i}{p} = \frac{\tilde{p}_i}{\tilde{p}} \quad \text{або} \quad \tilde{p}_i = x_i \tilde{p},$$

де

x_i – мольна частка компонента в суміші;

p_i – тиск i -го компонента суміші;

p – загальний тиск;

\tilde{p}_i – відносний тиск i -го компонента;

\tilde{p} – відносний загальний тиск.

Тоді

$$\mu_i = \mu_i^O + RT \ln \tilde{p}_i = \mu_i^O + RT \ln x_i + RT \ln \tilde{p}$$

або

$$\begin{aligned} \mu_i &= \underbrace{\mu_i^O + RT \ln \tilde{p}}_{\mu_i^{O'}} + RT \ln x_i \\ \mu_i &= \mu_i^{O'} + RT \ln x_i \end{aligned} \quad (6)$$

2) Виразимо концентрацію компонента через одиниці молярності:

$$c_i = \frac{p_i}{RT}, \quad p_i = RTc_i, \quad \tilde{p}_i = \frac{RT}{p^O} c_i$$

тоді

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^O + RT \ln \tilde{p}_i = \underbrace{\mu_i^O + RT \ln \frac{RT}{p^O}}_{\tilde{\mu}_i^O} + RT \ln c_i \\ \mu_i &= \tilde{\mu}_i^O + RT \ln c_i \end{aligned} \quad (7)$$

У випадку реальних рідких розчинів чи газових сумішей можна застосовувати поняття активності:

$$a_i = \gamma_{\chi_i} \cdot x_i \quad \text{або} \quad a_i = \gamma_{c_i} \cdot c_i \quad (8)$$

де

$\gamma_{\chi i}$ – раціональний коефіцієнт активності;

γ_{ci} – практичний молярний коефіцієнт активності;

Коефіцієнти активності є безрозмірними величинами, тоді як активності мають розмірність концентрації.

Вираз для хімічного потенціалу реального розчину має вид:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ'} + RT \ln a_i, \quad (9)$$

або

$$\mu_i = \tilde{\mu}_i^{\circ} + RT \ln a_i, \quad (10)$$

де $\mu_i^{\circ'}$ – стандартний хімічний потенціал, коли концентрація виражається через мольну частку, $\tilde{\mu}_i^{\circ}$ – стандартний хімічний потенціал, коли концентрація виражається через одиниці молярності.

Лекція № 4

Тема: Застосування другого закону термодинаміки

План лекції

1. Фазові переходи. Рівняння Клаузіуса –Клапейрона.
2. Леткість. Методи розрахунку леткості.

1. Фазові переходи. Рівняння Клаузіуса –Клапейрона.

Розглянемо систему, в якій заходяться в рівновазі рідина і її пара при постійному тиску і температурі. Якщо випарувати рівноважно певну кількість (наприклад 1 моль), то зміна внутрішньої енергії буде дорівнювати:

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V$$

або

$$U_{\Pi} - U_p = T(S_{\Pi} - S_p) - p(V_{\Pi} - V_p)$$

$$\underbrace{U_{\Pi} + pV_{\Pi} - TS_{\Pi}}_{G_{\Pi}} = \underbrace{U_p + pV_p - TS_p}_{G_p}$$

$$G_{\Pi} = G_p, \quad (1)$$

де Π – індекс, що відповідає пароподібному стану речовини;

p – індекс, що відповідає рідкому стану речовини.

Рисочками внизу прийнято відмічати, що мова йде про однакову кількість речовини в різних фазах, наприклад, про 1 моль. Величину G віднесено до одного грама або одного моля речовини, називають питомим або мольним значенням ізобарного потенціалу. Таким чином, при рівновазі (при постійних p і T) мольні ізобарні потенціали в двох фазах рівні між собою. Ізобарні потенціали рідини і пари можуть і не бути рівними, оскільки енергія Гіббса є екстенсивною величиною і залежить від кількості речовини.

Якщо змінити тиск і температуру системи, то мольні ізобарні потенціали теж зміняться і стануть дорівнювати:

$$G_{\Pi} + dG_{\Pi}, \quad G_p + dG_p$$

Проведемо зміни тиску і температури так, щоб система в новому стані знову знаходилась в рівновазі. Тоді

$$G_{\Pi} + dG_{\Pi} = G_p + dG_p \quad (2)$$

З рівнянь (1) і (2) випливає, що

$$dG_{\Pi} = dG_p,$$

тобто, при зміні тиску і температури рівновага не порушиться, зміна мольного ізобарного потенціалу пари повинна дорівнювати зміні мольного ізобарного потенціалу для рідини.

Використовуючи вираз для диференціалу ізобарного потенціалу, одержимо:

$$-S_{\Pi}dT + V_{\Pi}dp = -S_pdT + V_pdp$$

$$\text{або} \quad (V_{\Pi} - V_p)dp = (S_{\Pi} - S_p)dT \quad (3)$$

Враховуючи, що випаровування проводиться при постійній температурі, приріст ентропії при переході від рідини до пари можна виразити через теплоту випаровування $\lambda_{\text{вип}}$.

$$S_{\Pi} - S_{\text{P}} = \frac{\lambda_{\text{вип}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{T}$$

Тоді підставляючи цей вираз в рівняння (3), одержимо:

$$\lambda_{\text{вип}} = \Delta H_{\text{вип}} = T(V_{\Pi} - V_{\text{P}}) \frac{dp}{dT} \quad (4)$$

Рівняння (4) називається рівнянням Клаузіуса-Клапейрона. В цьому рівнянні теплота випаровування ($\Delta H_{\text{вип}}$) і об'єм (V) відносяться до одного моля речовини; їх також можна віднести до до будь-якої іншої одиниці маси речовини, наприклад, до одного грама.

Рівняння (4) можна застосовувати і до інших фазових переходів. Так для процесу возгонки (сублімації) можна записати:

$$\Delta H_{\text{субл}} = T(V_{\Pi} - V_{\text{ТВ}}) \frac{dp}{dT}$$

Для процесу плавлення:

$$\Delta H_{\text{пл}} = T(V_{\Pi} - V_{\text{ТВ}}) \frac{dp}{dT}$$

В загальному випадку фазового переходу можна записати:

$$\Delta H_{\text{ф.п.}} = T(V_2 - V_1) \frac{dp}{dT} \quad (5)$$

де $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – питома або мольна теплота фазового переходу;

V_2 і V_1 – питомі або мольні об'єми речовини в двох фазах, причому V_2 відноситься до фази, в якій речовина має більшу енергію.

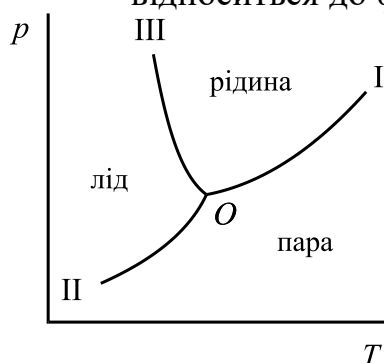


Рис. 1. Діаграма стану води.

Рівняння Клаузіуса-Клапейрона дає залежність тиску пари над рідиною або твердим тілом від температури, або залежність температури плавлення від тиску. Ці залежності звичайно виражають у вигляді діаграм стану. Прикладом такої діаграми є діаграма стану води (рис. 1). Звернемо увагу на залежність температури плавлення від тиску, яка визначається знаком похідної dp/dT .

Для більшості речовин ця величина більша нуля, що відповідає нахилу кривої III вправо. Для води

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T(V_{\text{P}} - V_{\text{ТВ}})} < 0, \text{ оскільки } V_{\text{P}} < V_{\text{ТВ}}.$$

Це означає, що температура плавлення льоду знижується з ростом тиску (лінія III на діаграмі стану води нахилена вліво).

Для процесів випаровування або сублімації можна написати формулу Клаузіуса-Клапейрона в найпростішому виді, якщо зробити наступні наближення:

- 1) пару вважати ідеальним газом;
- 2) знехтувати об'ємами рідини або твердого тіла порівняно з паром.

Тоді можна наближено записати:

$$\Delta H_{\text{ф.п.}} = TV_{\Pi} \frac{dp}{dT}$$

Для одного моля ідеального газу $V = RT/p$, тоді

$$\Delta H_{\text{ф.п.}} = \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{dT}$$

або
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT^2} \quad (6)$$

Цей вираз можна проінтегрувати. Для початку будемо вважати, що теплота фазового переходу не залежить від температури. Тоді $\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT} + \text{const.}$

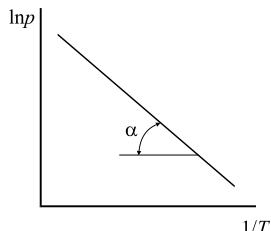


Рис. 2. Залежність $\ln p = f(T)$

З останнього рівняння видно, що логарифм тиску пари лінійно залежить від температури. Тангенс кута α нахилу прямої дорівнює величині $\Delta H_{\text{ф.п.}}/R$. Звідси можна розрахувати теплоту випаровування або теплоту сублімації.

Якщо $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ залежить від температури, то за рівнянням Кірхгофа:

$$\Delta H_{\text{ф.п.}} = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT \quad (7)$$

де

ΔC_p – різниця теплоємностей пари і рідини або пари і твердого тіла.

Підставивши рівняння (7) в (6) отримаємо:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{1}{RT^2} \left(\Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT \right)$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{1}{RT} \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T^2} dt + j \quad (8)$$

Кінцеве інтегрування можна провести, задаючись конкретною залежністю ΔC_p від температури. Константу інтегрування j називають істинною хімічною константою. Її значення раніше використовували для розрахунку хімічних рівноваг. Зараз цей метод застосовується рідко. Розрахунки констант рівноваги проводять через абсолютні ентропії.

2. Леткість. Методи розрахунку леткості.

Поведінка реального газу (пари) відрізняється від поведінки ідеального газу. Для реальних газів умови рівноваги є аналогічними до умов рівноваги ідеальних газів, тобто $\mu_1 = \mu_2$ або $G_1 = G_2$. Однак μ і G не будуть такими простими функціями тиску, як для ідеального газу.

Для розрахунку G реального газу є два шляхи. Перший шлях полягає в тому, що застосовується рівняння стану для реальних газів. Такі рівняння виведені емпірично і є придатними в досить вузьких областях зміни параметрів і є дуже складними. Другий шлях запропонований американським фізико-хіміком Льюїсом. Він полягає в тому, що величина тиску реального газу

виправляється так, щоб термодинамічні співвідношення, які справедливі для ідеальних газів, зберігали свою силу і для реальних газів. В основі розрахунку береться рівняння для визначення зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу з тиском:

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (8)$$

Для розрахунків в останнє рівняння замість тиску підставляють леткість або фугітивність, тобто:

$$\Delta G = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (9)$$

Розраховуючи зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу від стану з $f_1 = 1$ і опускаючи індекс біля f_2 можна записати:

$$\Delta G = RT \ln f \quad (10)$$

Останнє рівняння можна переписати в диференціальній формі:

$$dG = RT d \ln f \quad (11)$$

Оскільки

$$dG = -SdT + Vdp, \text{ при } T = \text{const} \quad dG = Vdp$$

Тоді

$$Vdp = RT d \ln f$$

Або

$$d \ln f = \frac{V}{RT} dp \quad (12)$$

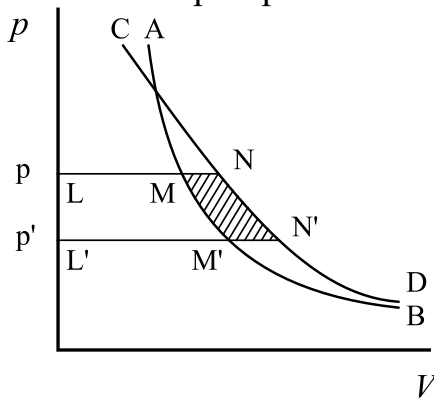
Рівняння (12) є основою для розрахунку леткості. В інтегральній формі для ізотермічного процесу це рівняння має вигляд:

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (13)$$

Розрізняють графічні та наближені методи розрахунку леткості.

2.1. Графічні методи розрахунку.

1) Побудуємо ізотерми реального і ідеальних газів. Нехай AB – ізотерма реального газу, CD – ідеального, тоді:



$$\int_{p'}^p V dp = \text{площа } LMM'L' = RT \ln \frac{f}{f'};$$

$$\text{площа } LNN'L' = RT \ln \frac{p}{p'}$$

$$\text{площа } LMM'L' =$$

$$\text{площа } LNN'L' - \text{площа } MNN'M'$$

$$\text{площа } MNN'M' = A \text{ (заштрихована площа)}$$

Тоді

$$RT \ln \frac{f}{f'} = RT \ln \frac{p}{p'} - A$$

Якщо зменшувати тиск p' до нуля ($V \rightarrow \infty$), то $f' \rightarrow p'$, тоді

$$RT \ln f = RT \ln p - A^*, \quad (14)$$

де A^* – площа між кривими AB і CD , якщо їх продовжувати до безмежності.

Отже A^* характеризує відхилення реального газу від ідеального. Величина A^* може бути негативною, якщо ізотерма реального газу проходить вище від ізотерми ідеального газу, це спостерігається для водню і гелію, а також для всіх газів при високих тисках.

2) У деяких випадках на графіку зручніше відкладати не самі об'єми а різницю об'ємів реального та ідеального газів. Дослід показує, що ця різниця при $p \rightarrow 0$ залишається кінцевою, тому полегшується екстраполяція і розрахунок. Позначимо різницю між об'ємами ідеального і реального газів через α :

$$\alpha = V_{i0} - V = \frac{RT}{p} - V,$$

Де V – об'єм реального газу.

Звідси

$$V = \frac{RT}{p} - \alpha \quad (15)$$

Підставивши цей вираз в рівняння (13)т отримаємо:

$$RT \ln \frac{f_2}{f_1} = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{RT}{p} - \alpha \right) dp$$

або

$$RT \ln \frac{f_2}{f_1} = RT \ln \frac{p_2}{p_1} - \int_{p_1}^{p_2} \alpha dp$$

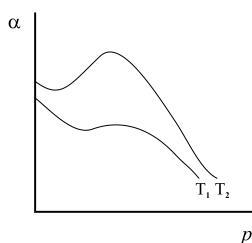


Рис. 4. Залежність $\alpha = f(p)$

такої залежності показаний на рис. 4. При високих тисках α може бути негативним.

2.2. Наближені методи розрахунку леткості.

1) При невеликих тисках можна вважати α постійною величиною, що не залежить від p . В цьому випадку з рівняння (16) отримаємо:

$$\ln f = \ln p - \frac{\alpha p}{RT}$$

Цей вираз можна переписати у вигляді

$$\frac{f}{p} = e^{-\frac{\alpha p}{RT}} \quad (17)$$

Відношення $f/p = \gamma$ називають коефіцієнтом леткості або коефіцієнтом активності. Розкладемо експоненту в ряд, і візьмемо лише перші два доданки:

$$\gamma = 1 - \frac{\alpha p}{RT} = \frac{p}{RT} \underbrace{\left(\frac{RT}{p} - \alpha \right)}_V$$

$$\gamma = \frac{pV}{RT} = \frac{p}{p_{i0}}$$

де p_{i0} – тиск, який би мав ідеальний газ при об'ємі, що займає реальний газ.

Враховуючи визначення коефіцієнта активності, маємо:

$$\frac{f}{p} = \frac{p}{p_{i0}} \quad p = \sqrt{f \cdot p_{i0}} \quad (18)$$

тобто тиск реального газу знаходиться між тиском ідеального газу і леткістю, і є середнім геометричним із цих величин.

2) Приблизно леткість визначають використовуючи принцип відповідних станів (**метод Ньютона**). Згідно з цим принципом ряд властивостей різних реальних газів однаково залежить від приведених змінних, наприклад тиску і температури.

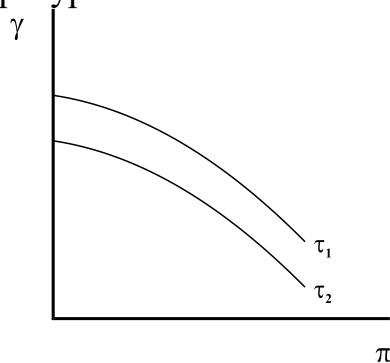


Рис. 5. Залежність коефіцієнта активності від приведенного тиску.

Приведені змінні – це відношення даної змінної до її значення в критичному стані, наприклад, $\tau = T/T_{кр}$, $\pi = p/p_{кр}$ і т.д. Коефіцієнт леткості різних газів також однаково залежить від величин τ і π . Тому якщо побудувати графік залежності $\gamma = f(\pi)$ при $\tau = const$, то для всіх газів одержиться одна і та ж крива. Знаходячи на цій кривій значення γ для даних π і τ , можна знайти γ для будь-якого газу.

2.3. Розрахунок леткості за рівнянням стану реального газу.

Для реальних газів справедливим є рівняння Ван-дер-Ваальса.

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = RT \quad (19)$$

Знайдемо із цього рівняння величину p .

$$pV - pb + \frac{aV}{V^2} - \frac{ab}{V^2} = RT \quad p(V - b) + \frac{aV - ab}{V^2} = RT$$

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

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

Продиференціюємо останнє рівняння:

$$dp = -\frac{RTdV}{(V - b)^2} + \frac{2adV}{V^3}$$

Звідки

$$\int_{p_1}^{p_2} V dp = -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{V \cdot dV}{(V - b)^2} + 2a \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2}$$

Проінтегруємо

$$\int_{p_1}^{p_2} V dp = RT \ln \frac{V_1 - \epsilon}{V_2 - \epsilon} + \frac{RT\epsilon}{V_2 - \epsilon} - \frac{RT\epsilon}{V_1 - \epsilon} - \frac{2a}{V_2} + \frac{2a}{V_1}$$

Оскільки

$$\int_{p_1}^{p_2} V dp = RT \ln \frac{f_2}{f_1}$$

то

$$RT \ln \frac{f_2}{f_1} = RT \left(\ln \frac{V_1 - \epsilon}{V_2 - \epsilon} + \frac{\epsilon}{V_2 - \epsilon} - \frac{\epsilon}{V_1 - \epsilon} \right) - 2a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

Вважаючи p_1 дуже малим і позначаючи його через p^* маємо $f^* = p^*$; і крім того в цьому випадку $V_1 \rightarrow V_\infty$. Тому знехтуємо величиною b порівняно з V_∞ отримаємо:

$$\ln \frac{f_2}{f^*} = \ln V_\infty - \ln(V_2 - \epsilon) + \frac{\epsilon}{V_2 - \epsilon} - \frac{2a}{RTV_2}$$

При $p \rightarrow 0$ газ наближається до ідеального, тому

$$\ln V_\infty = \ln \frac{RT}{p^*}$$

$$\ln \frac{f_2}{f^*} = \ln \frac{RT}{p^*} - \ln(V_2 - \epsilon) + \frac{\epsilon}{V_2 - \epsilon} - \frac{2a}{RTV_2}$$

$$\ln f_2 - \ln f^* = \ln RT - \ln p^* - \ln(V_2 - \epsilon) + \frac{\epsilon}{V_2 - \epsilon} - \frac{2a}{RTV_2}$$

Далі врахуємо, що $\ln f^* = \ln p^*$ і відкинувши індекс 2, одержимо

$$\ln f = \ln RT - \ln(V - \epsilon) + \frac{\epsilon}{V - \epsilon} - \frac{2a}{RTV}$$

$$\ln f = \ln \frac{RT}{V - \epsilon} + \frac{\epsilon}{V - \epsilon} - \frac{2a}{RTV} \quad (20)$$

Об'єм реального газу розраховують із рівняння Ван-дер-Вальса.

Лекція № 5

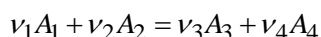
Тема: Хімічна рівновага

План лекції

1. Загальні умови хімічної рівноваги.
2. Закон діючих мас. Константа рівноваги для газофазних реакцій.
3. Рівняння ізотерми реакції.
4. Вплив температури на хімічну рівновагу. Рівняння ізобари та ізохори реакції.
5. Хімічна рівновага в гетерогенних системах.

1. Загальні умови хімічної рівноваги.

Розглянемо в загальному вигляді деяку газофазну реакцію при p і $T = const$:



Припустимо, що у момент приготування реакційної суміші є всі реагуючі речовини тобто вихідні речовини і продукти. Позначимо кількості речовини (моль) в системі у цей момент часу для реагентів A_1 , A_2 , A_3 і A_4 через n_{01} , n_{02} , n_{03} і n_{04} , а в процесі реакції – відповідно через n_1 , n_2 , n_3 і n_4 . При протіканні реакції зліва направо кількості початкових речовин зменшуватимуться, а кількості продуктів реакції – збільшуватимуться. Зміна кількостей реагуючих речовин в процесі реакції $\Delta n_1 = n_1 - n_{01}$, $\Delta n_2 = n_2 - n_{02}$, $\Delta n_3 = n_3 - n_{03}$, $\Delta n_4 = n_4 - n_{04}$ зв'язані між собою співвідношенням

$$-\frac{\Delta n_1}{v_1} = -\frac{\Delta n_2}{v_2} = \frac{\Delta n_3}{v_3} = \frac{\Delta n_4}{v_4} = \xi \quad (1)$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta n_1 = -v_1\xi, \\ \Delta n_2 = -v_2\xi, \\ \Delta n_3 = v_3\xi, \\ \Delta n_4 = v_4\xi. \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} n_1 - n_{01} = -v_1\xi, \\ n_2 - n_{02} = -v_2\xi, \\ n_3 - n_{03} = v_3\xi, \\ n_4 - n_{04} = v_4\xi. \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} n_1 = n_{01} - v_1\xi, \\ n_2 = n_{02} - v_2\xi, \\ n_3 = n_{03} + v_3\xi, \\ n_4 = n_{04} + v_4\xi. \end{array} \right\} \quad (2)$$

Співвідношення

$$\pm \frac{\Delta n_i}{v_i} = \xi \quad (3)$$

називається *хімічною змінною* (або числом пробігів реакції, ступенем протікання реакції, ступенем просування реакції). Хімічну змінну приймають рівній нулю, якщо реакція ще не протікала, тобто у момент змішування реагентів, і рівній одиниці, коли v_1 і v_2 моль відповідно початкових речовин перетворилося на v_3 і v_4 моль продуктів реакції. Отже, в межах одного пробігу реакції хімічна змінна може приймати значення від 0 до 1. *Наприклад*, якщо при синтезі аміаку $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ за деякий проміжок часу прореагує 3 моль водню і 1 моль азоту, то $\xi = 1$ (один пробіг реакції), якщо ж прореагує 1,5 моль водню і 0,5 моль азоту, то $\xi = 0,5$.

Продиференціювавши співвідношення (2) отримаємо: $dn_1 = -v_1d\xi$, $dn_2 = -v_2d\xi$, $dn_3 = v_3d\xi$ і $dn_4 = v_4d\xi$ або в загальному випадку

$$dn_i = \pm v_i d\xi \quad (4)$$

Використовуючи вираз повного диференціалу енергії Гіббса для хімічної реакції яка протікає при p і $T = const$ отримаємо:

$$(dG)_{p,T} = \pm \sum \mu_i dn_i \quad (5)$$

$$(dG)_{p,T} = \pm (\sum \mu_i \nu_i) d\xi \quad (5 a)$$

При встановленні в системі хімічної рівноваги $(dG)_{p,T} = 0$, а отже

$$\pm (\sum \mu_i \nu_i) d\xi = 0 \quad (6)$$

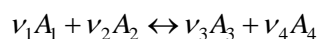
Для довільної реакції можна записати $d\xi \neq 0$, тоді загальна умова хімічної рівноваги матиме вигляд:

$$\sum \mu_i \nu_i = 0 \quad (7)$$

В рівняннях (4) – (7) знак “–” записується у випадку вихідних речовин, знак “+” записується у випадку продуктів реакції.

2. Закон діючих мас. Константа рівноваги для газофазних реакцій.

Нехай між газоподібними речовинами A_1 , A_2 , A_3 і A_4 протікає хімічно оборотна реакція за рівнянням:



Хімічна реакція буде протікати самовільно до тих пір, поки не настане хімічна рівновага. Хімічна рівновага є динамічною рівновагою при якій швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної.

Стан хімічної рівноваги визначається двома ознаками:

1) якщо система знаходиться в стані рівноваги, то її склад при постійних зовнішніх умовах не змінюється з часом;

2) якщо система, що знаходиться в рівновазі, буде виведена з цього стану внаслідок зовнішнього впливу, то із припиненням цього впливу система повернеться до попереднього стану.

При встановленні хімічної рівноваги згідно з рівняннями

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \tilde{P}_i \quad (8)$$

$$\sum \mu_i \nu_i = 0 \quad (9)$$

можна записати

$$\sum \mu_i \nu_i = \sum (\mu_i^o + RT \ln \tilde{P}_i) \nu_i = 0, \quad (10)$$

де

\tilde{P}_i – відносний парціальний тиск i -тої індивідуальної речовини в системі в момент встановлення рівноваги.

Звідси

$$\begin{aligned} \sum (\mu_i^o + RT \ln \tilde{P}_i) \nu_i = 0 & \quad - \sum \mu_i^o \nu_i = RT \sum \ln \tilde{P}_i^{\nu_i} \\ - \frac{\sum \mu_i^o \nu_i}{RT} & = \sum \ln \tilde{P}_i^{\nu_i} \end{aligned} \quad (11)$$

У виразі для суми доданки для вихідних речовин повинні бути взяті зі знаком “–”, а для продуктів реакції – зі знаком “+”. В результаті потенціювання рівняння (11) отримаємо:

$$e^{-\sum \mu_i^0 \nu_i / RT} = \frac{\tilde{p}_3^{\nu_3} \tilde{p}_4^{\nu_4}}{\tilde{p}_1^{\nu_1} \tilde{p}_2^{\nu_2}} \quad (12)$$

Оскільки стандартний хімічний потенціал (μ_i^0) залежить тільки від природи i -тої індивідуальної речовини і температури то ліва частина рівняння (12) при $T = const$ є сталою величиною і називається стандартною константою хімічної рівноваги:

$$e^{-\sum \mu_i^0 \nu_i / RT} = K^0 \quad (13)$$

Стандартна константа рівноваги є безрозмірною величиною. Якщо компоненти реакційної суміші підчиняються законам ідеального газу то рівняння (12) можна записати в такому вигляді:

$$K^0 = \frac{\tilde{p}_3^{\nu_3} \tilde{p}_4^{\nu_4}}{\tilde{p}_1^{\nu_1} \tilde{p}_2^{\nu_2}} \quad (14)$$

Рівняння (14) є математичним записом закону діючих мас. Це рівняння можна використовувати для розрахунку хімічної рівноваги в реальних газоподібних системах лише при невисоких тисках.

Якщо будемо виходити з рівнянь

$$\mu_i = \mu_i^{0'} + RT \ln x_i \quad \text{і} \quad \sum \mu_i \nu_i = 0$$

можна одержати рівняння закону діючих мас в такому вигляді:

$$K_x = \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}}, \quad (15)$$

де

K_x – константа рівноваги, виражена через мольні частки у момент рівноваги.

Оскільки величина $\mu_i^{0'}$ залежить від температури і тиску то $K_x = f(T, p)$. Закон діючих мас був виведений вперше із кінетичних уявлень Гульдбергом і Вааге (1867), а термодинамічний висновок його був даний Вант-Гоффом (1885). Закон діючих мас нерідко записується ще в двох формах для газоподібних реакцій:

$$K_p = \frac{p_3^{\nu_3} p_4^{\nu_4}}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2}} \quad \text{або} \quad K_c = \frac{c_3^{\nu_3} c_4^{\nu_4}}{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2}} \quad (16) \text{ і } (17)$$

де

p_i – парціальний тиск;

c_i – концентрація i -того реагента в момент рівноваги, моль/л.

Якщо константи рівноваги K^0 і K_x є безрозмірними величинами, то K_p і K_c мають такі одиниці розмірності:

$$K_p = [\text{тиск}]^{\Delta \nu} \quad \text{і} \quad K_c = [\text{молярність}]^{\Delta \nu}$$

де

$$\Delta \nu = (\nu_3 + \nu_4) - (\nu_1 + \nu_2)$$

Всі чотири записи закону діючих мас можуть бути використані при

розрахунку складу рівноважної суміші, але тільки одна з них K^O обчислюється за відповідними значеннями ΔG^O або ΔH^O і ΔS^O .

Величини K_x , K_p і K_c можна знайти використовуючи значення стандартної константи рівноваги:

$$K_x = K^O (\tilde{P})^{-\Delta\nu} \quad (18)$$

$$K_p = K^O (p^O)^{\Delta\nu} \quad (19)$$

$$K_c = K^O \left(\frac{RT}{p^O} \right)^{-\Delta\nu} \quad (20)$$

Для в'яснення впливу тиску на склад рівноважної суміші прологарифмуємо при $T = const$ рівняння (18):

$$\frac{\partial \ln K_x}{\partial \ln \tilde{P}} = -\Delta\nu \quad (21)$$

Из уравнения (8.133) вытекает:

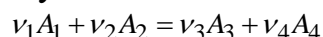
якщо $\Delta\nu < 0$, то константа рівноваги K_x збільшуватиметься із зростанням загального тиску. Звідси хімічна рівновага зміщуватиметься у бік продуктів реакції;

при $\Delta\nu > 0$ K_x зменшуватиметься із зростанням тиску і хімічна рівновага зміщуватиметься у бік початкових речовин;

якщо $\Delta\nu = 0$, то в цьому випадку на склад рівноважної суміші тиск впливати не буде.

3. Рівняння ізотерми реакції.

Припустимо, що в суміші ідеальних газів протікає реакція:



Припустимо, що в момент приготування реакційної суміші є всі реагенти (вихідні речовини і продукти). Позначимо відносні парціальні тиски реагентів в момент змішування через \tilde{P}_1' , \tilde{P}_2' , \tilde{P}_3' і \tilde{P}_4' . Якщо реакція здійснила один пробіг $\xi = 1$ при $p = const$ і $T = const$, то згідно рівнянь:

$$(dG)_{p,T} = \sum \mu_i dv_i \quad \text{і} \quad \mu_i = \mu_i^O + RT \ln \tilde{P}_i'$$

отримаємо

$$(\Delta G)_{p,T} = \sum (\mu_i^O + RT \ln \tilde{P}_i') \nu_i \quad (22 a)$$

або

$$(\Delta G)_{p,T} = \sum \mu_i^O \nu_i + RT \sum \ln \tilde{P}_i'^{\nu_i} \quad (22 б)$$

Оскільки

$$\sum \mu_i^O \nu_i = -RT \ln K^O$$

то

$$(\Delta G)_{p,T} = -RT \ln K^O + RT \sum \ln \tilde{P}_i'^{\nu_i} \quad (23 a)$$

або

$$(\Delta G)_{p,T} = -RT \ln K^o + RT \ln \frac{\tilde{p}_3^{v_3} \tilde{p}_4^{v_4}}{\tilde{p}_1^{v_1} \tilde{p}_2^{v_2}} \quad (23 \text{ б})$$

Рівняння (23) вперше були виведені Вант-Гоффом (1886) і називаються рівняннями ізотерми хімічної реакції. Величину $(\Delta G)_{p,T}$ називають мірою хімічної спорідненості взаємодіючих в реакції речовин або просто спорідненістю. Рівняння (23) дозволяють обчислити зміну енергії Гіббса, а також передбачити напрям протікання реакції за заданих умов, якщо відомий відносний парціальний тиск реагуючих речовин у момент їх змішування і стандартна константа рівноваги. Константа рівноваги K^o може бути обчислена на підставі рівноважного складу реакційної суміші або за третім законом термодинаміки.

Розглянемо граничні випадки:

- 1) $\ln K > \frac{\tilde{p}_3^{v_3} \tilde{p}_4^{v_4}}{\tilde{p}_1^{v_1} \tilde{p}_2^{v_2}}$, $\Delta G < 0$ – реакція самочинно протікає в сторону утворення продуктів реакції;
- 2) $\ln K < \frac{\tilde{p}_3^{v_3} \tilde{p}_4^{v_4}}{\tilde{p}_1^{v_1} \tilde{p}_2^{v_2}}$, $\Delta G > 0$ – реакція самочинно протікає в сторону утворення вихідних речовин;
- 3) $\ln K = \frac{\tilde{p}_3^{v_3} \tilde{p}_4^{v_4}}{\tilde{p}_1^{v_1} \tilde{p}_2^{v_2}}$, $\Delta G = 0$ – стан хімічної рівноваги.

Якщо у момент змішування вихідних реагентів відносний парціальний тиск кожного реагенту рівний одиниці то рівняння (23) набуде вигляду:

$$(\Delta G)_{p,T} = -RT \ln K^o \quad (24)$$

Рівняння (24) називають рівнянням стандартної (нормальної) спорідненості. Оскільки $(\Delta G)_{p,T} = \Delta_r H^o - T \Delta_r S^o$ то рівняння (24) можна записати в такому вигляді:

$$-RT \ln K^o = \Delta_r H^o - T \Delta_r S^o \quad (25)$$

Якщо при термодинамічних розрахунках використовується емпірична константа рівноваги K_p то

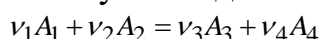
$$(\Delta G)_{p,T} = \Delta v RT \ln P^o - RT \ln K_p \quad (26)$$

де

P^o – стандартний тиск.

4. Вплив температури на хімічну рівновагу. Рівняння ізобари та ізохори реакції.

Розглянемо в загальному вигляді газову хімічну реакцію:



Згідно закону діючих мас

$$K^o = \frac{\tilde{p}_3^{v_3} \tilde{p}_4^{v_4}}{\tilde{p}_1^{v_1} \tilde{p}_2^{v_2}} \quad (1)$$

де

\tilde{p}_i – відносний парціальний тиск i -го компонента системи в стані рівноваги.

Константа рівноваги для реакції в суміші ідеальних газів залежить тільки від температури і не залежить від тиску. Для визначення залежності K^o від температури в диференціальній формі скористаємося рівнянням Гіббса – Гельмгольца: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Спочатку дещо видозмінимо це рівняння.

Оскільки

$$\Delta S = -\frac{d\Delta G}{dT} \quad \text{то} \quad \Delta G = \Delta H + T\frac{d\Delta G}{dT}$$

Помножимо ліву і праву частину останнього рівняння на dT і поділимо на T^2 .

$$\begin{aligned} -\Delta H dT &= -\Delta G dT + T \frac{d\Delta G}{dT} dT \\ -\frac{\Delta H dT}{T^2} &= -\frac{\Delta G dT}{T^2} + T \frac{d\Delta G}{T^2} \quad \text{або} \\ \text{або} \quad -\frac{\Delta H}{T^2} dT &= -\frac{\Delta G}{T^2} dT + \frac{d\Delta G}{T} \end{aligned} \quad (1 \text{ a})$$

Згідно визначення похідної

$$\begin{aligned} \left(\frac{a}{b}\right)' &= \frac{a'b + ab'}{b^2} \\ \left(\frac{\Delta G}{T}\right)' &= \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G}{T}\right) = \frac{Td\Delta G - \Delta G dT}{T^2} = \frac{d\Delta G}{T} - \frac{\Delta G dT}{T^2} \\ \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G}{T}\right) &= \frac{d\Delta G}{T} - \frac{\Delta G}{T^2} dT \end{aligned} \quad (1 \text{ б})$$

Співставивши ліві частини рівнянь (1 а) та (1 б) для стандартних умов отримаємо:

$$\frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta G_r^\circ(T)}{T} \right] = -\frac{\Delta H_r^\circ(T)}{T^2} \quad (2)$$

Комбінуючи рівняння (2) і вираз

$$(\Delta G)_{p,T} = -RT \ln K^o \quad (3)$$

отримаємо рівняння:

$$\frac{d \ln K^o}{dT} = \frac{\Delta H_r^\circ(T)}{RT^2} \quad (4)$$

Рівняння (4) називається рівнянням Вант-Гоффа або рівнянням ізобари реакції (процес здійснюється при $p = const$). Згідно цього рівняння вплив температури на константу рівноваги обумовлюється знаком теплового ефекту.

Розглянемо три випадки:

1. $\Delta H_r^\circ(T) > 0$ (ендотермічний процес), $d \ln K^o / dT > 0$ – з підвищенням температури константа рівноваги збільшуватиметься, тобто хімічна рівновага зміщуватиметься у бік утворення продуктів реакції;
2. $\Delta H_r^\circ(T) < 0$ (екзотермічний процес), $d \ln K^o / dT < 0$ – з підвищенням температури константа рівноваги зменшуватиметься, тобто хімічна рівновага зміщуватиметься у бік утворення вихідних речовин;

3. $\Delta H_r^\circ(T) = 0$ – константа рівноваги не залежить від температури.

Такі ж самі висновки про вплив температури на хімічну рівновагу можуть бути отримані із загального принципу зсуву рівноваги, сформульованого Ле Шательє і Брауном: **якщо на систему, що знаходиться в стані рівноваги, подіяти ззовні, (змінити яку-небудь з умов, що визначають стан рівноваги, наприклад температуру), то в системі посиляться той з напрямів процесу, протікання якого послабить вплив зовнішньої дії.**

Рівняння (4) іноді записують в такому вигляді:

$$\frac{d \ln K^o}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_r^\circ(T)}{R} \quad (5)$$

Рівняння (5) використовують для знаходження теплового ефекту хімічної реакції графічним способом ($\Delta H_r^\circ = R \operatorname{tg} \alpha$).

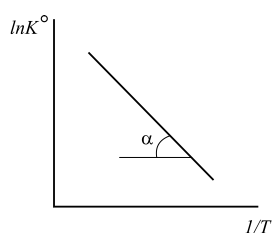


Рис. 1. Залежність $\ln K^o = f(1/T)$.

Якщо константу рівноваги виразити через мольні концентрації реагуючих компонентів, то залежність константи рівноваги від температури матиме вигляд:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U_r^\circ(T)}{RT^2} \quad (6)$$

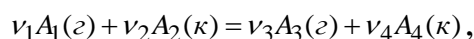
де

$\Delta U_r^\circ(T)$ – стандартна зміна внутрішньої енергії хімічної реакції.

Рівняння (6) називається рівнянням ізохори хімічної реакції.

5. Хімічна рівновага в гетерогенних системах.

Хімічні реакції, в яких реагуючі речовини знаходяться в різних фазах, називаються гетерогенними. Припустимо, що між речовинами A_1 , A_2 , A_3 і A_4 протікає гетерогенна реакція при постійному тиску і постійній температурі:



де

індекс – газоподібна фаза;

“г”

індекс – конденсована (тверда або рідка) фаза.

“к”

Згідно загальної умови рівноваги маємо:

$$\sum v_i \mu_i = (v_3 \mu_3 + v_4 \mu_4) - (v_1 \mu_1 + v_2 \mu_2) = 0 \quad (1)$$

Якщо газоподібні речовини A_1 і A_3 підкоряються законам ідеальних газів, то їх хімічні потенціали можна записати у вигляді

$$\mu_1 = \mu_1^o + RT \ln \tilde{p}_1 \quad (2 \text{ а})$$

$$\mu_3 = \mu_3^o + RT \ln \tilde{p}_3, \quad (2 \text{ б})$$

де

\tilde{p}_1 – відносний парціальний тиск компонента A_1 в стані хімічної

рівноваги;

\tilde{p}_3 – відносний парціальний тиск компонента A_3 в стані хімічної рівноваги.

Підставимо рівняння (2) в рівняння (1).

$$\begin{aligned}
 v_3(\mu_3^o + RT \ln \tilde{p}_3) + v_4\mu_4 - v_1(\mu_1^o + RT \ln \tilde{p}_1) - v_2\mu_2 &= 0 \\
 v_3\mu_3^o + v_3RT \ln \tilde{p}_3 + v_4\mu_4 - v_1\mu_1^o - v_1RT \ln \tilde{p}_1 - v_2\mu_2 &= 0 \\
 v_3\mu_3^o + v_4\mu_4 - v_1\mu_1^o - v_2\mu_2 = v_1RT \ln \tilde{p}_1 - v_3RT \ln \tilde{p}_3 \\
 -\frac{1}{RT}[(v_3\mu_3^o + v_4\mu_4) - (v_1\mu_1^o + v_2\mu_2)] = v_3 \ln \tilde{p}_3 - v_1 \ln \tilde{p}_1 = \frac{\ln \tilde{p}_3^{v_3}}{\ln \tilde{p}_1^{v_1}} \\
 -\frac{1}{RT}[(v_3\mu_3^o + v_4\mu_4) - (v_1\mu_1^o + v_2\mu_2)] = \frac{\ln \tilde{p}_3^{v_3}}{\ln \tilde{p}_1^{v_1}} \tag{3}
 \end{aligned}$$

Всі члени в лівій частині останнього рівняння при $T = const$ є постійними величинами, а отже постійною величиною повинно бути відношення $\tilde{p}_3^{v_3} / \tilde{p}_1^{v_1}$ в правій частині цього рівняння. За визначенням

$$e^{-\sum \mu_i^o v_i / RT} = K^o$$

тобто

$$\tilde{p}_3^{v_3} / \tilde{p}_1^{v_1} = K^o = f(T)$$

Величина K^o називається стандартною константою хімічної рівноваги для гетерогенної системи. В константу рівноваги для гетерогенної реакції входять лише парціальні тиски газоподібних речовин A_1 і A_3 . Прикладами гетерогенних реакцій можуть служити процеси:

- $C + CO_2 = 2CO$, $K^o = \tilde{p}_{CO}^2 / \tilde{p}_{CO_2}$
- $MgCO_3 = MgO + CO_2$, $K^o = \tilde{p}_{CO_2}$.

Незважаючи на те, що константа рівноваги гетерогенної реакції в загальному випадку виражається лише через парціальні тиски газоподібних реагентів (A_1 і A_3), величина K^o залежатиме від властивостей всіх учасників реакції (A_1 , A_2 , A_3 і A_4). Цей висновок безпосередньо витікає з рівняння (3), оскільки ліва частина його містить суму $[(v_3\mu_3^o + v_4\mu_4) - (v_1\mu_1^o + v_2\mu_2)]$ хімічних потенціалів всіх реагуючих речовин.

Так, при термічній дисоціації $MgCO_3$ і $CaCO_3$ вираз для константи рівноваги один і той же – $K^o = \tilde{p}_{CO_2}$, але величина її різна, оскільки хімічні потенціали $MgCO_3$ і MgO відрізняються від хімічних потенціалів $CaCO_3$ і CaO .

Лекція № 6

Тема: Розрахунок складу рівноважної суміші і методи обчислення константи хімічної рівноваги

План лекції

1. Використання закону діючих мас для розрахунку складу рівноважної суміші.
2. Розрахунок зміни стандартної енергії Гіббса і константи рівноваги методом Тьомкіна-Шварцмана.
3. Розрахунок зміни стандартної енергії Гіббса і константи рівноваги за допомогою функцій приведенної енергії Гіббса.

1. Використання закону діючих мас для розрахунку складу рівноважної суміші.

1.1. Реакції без зміни числа молекул.

Найпростіші рівняння для розрахунку рівноважного складу реакційної суміші одержують тоді, коли суми стехіометричних коефіцієнтів в лівій і в правій частинах хімічного рівняння будуть однакові, тобто $\Delta v = 0$. **Наприклад:** $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$; $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$; $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$. Для цього типу реакцій

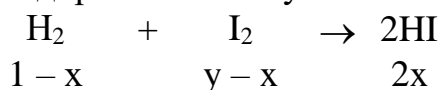
$$K^o = K_p = K_C = K_x \quad (1)$$

Звідси слідує, що у вираз закону діючих мас замість концентрацій або тиску можна підставити величини, які їм пропорційні, наприклад кількість речовини в молях, об'ємні відсотки і ін.

Обчислення рівноважного складу і виходу продукту реакції розглянемо на прикладі синтезу йодиду водню. Нехай вихідна суміш містить y моль газоподібного йоду на 1 моль водню. Загальне число моль речовини в початковій суміші буде:

$$\sum n_i = 1 + y \quad (2)$$

Кількість йодиду водню, яка утворилася, на момент настання рівноваги позначимо через $2x$ моль. Тоді рівноважна суміш міститиме



Загальна кількість речовини в системі в момент рівноваги буде

$$\sum n_i = 1 - x + y - x + 2x = 1 + y \quad (3)$$

тобто залишається незмінною в результаті протікання реакції. Оскільки $\Delta v = 0$, то у вираз для константи рівноваги K^o підставимо замість відносних парціальних тисків відповідні кількості речовини:

$$K^o = \frac{\tilde{p}_{\text{HI}}^2}{\tilde{p}_{\text{H}_2} \cdot \tilde{p}_{\text{I}_2}} = \frac{(2x)^2}{(1-x)(y-x)} \quad (4)$$

При умові $y=1$ (реагуючі речовини змішані в стехіометричних співвідношеннях) рівняння можна перетворити до рівняння першого ступеня:

$$\sqrt{K^o} = \frac{2x}{1-x} \quad (5)$$

При 718 K константа рівноваги розглядуваної реакції становить $K^o = 45,7$. З рівняння (5) знаходимо $x = 0,722$. Результати розрахунку за рівнянням (5)

складу рівноважної суміші при різних значеннях y зведено в таблицю.

Число моль I ₂ на 1 моль H ₂ у вихідній газовій суміші	Вміст реагентів у газовій суміші, %		
	H ₂	I ₂	HI
0,5	25,4	12,6	62
0,8	13,9	11,4	65
1	11,4	11,4	77,2
1,5	11,6	17,4	71
2,0	12,6	25,4	62

Порівнюючи табличні дані між собою видно, що максимальний вихід йодиду водню в системі при рівновазі спостерігається у тому випадку, коли початкові речовини змішані в стехіометричних співвідношеннях ($\nu_1 \div \nu_2 = 1 \div 1$).

1.2. Реакції із зміною числа молекул.

Розглянемо декілька типів таких реакцій:

а) реакції, в яких $\Delta\nu = \pm 2$.

Приклад $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$, ($\Delta\nu = -2$)
реакції:

Для такого типу реакцій можна показати, що при $\Delta\nu < 0$ збільшення тиску призводить до збільшення виходу продукту реакції, а при $\Delta\nu > 0$ збільшення тиску призводить до зменшення виходу продукту реакції.

б) реакції, в яких $\Delta\nu = \pm 1$.

Приклад $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$, ($\Delta\nu = -1$)
реакції:

Вихід продукту реакції із підвищенням тиску буде зростати при $\Delta\nu < 0$ і зменшуватиметься, якщо $\Delta\nu > 0$.

2. Розрахунок зміни стандартної енергії Гіббса і константи рівноваги методом Тьомкіна-Шварцмана.

Розглянемо функціональну залежність $\Delta G_r^\circ = f(T)$. Для цього проінтегруємо рівняння Гіббса-Гельмгольца у формі

$$\frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta G_r^\circ(T)}{T} \right] = -\frac{\Delta H_r^\circ(T)}{T^2} \quad (1 \text{ а})$$

$$d \left[\frac{\Delta G_r^\circ(T)}{T} \right] = -\frac{\Delta H_r^\circ(T)}{T^2} dT \quad (1 \text{ б})$$

в межах зміни температури від 298,15 до T К.

$$\frac{\Delta G_r^\circ(T)}{T} - \frac{\Delta G_r^\circ(298)}{298} = -\int_{298}^T \frac{\Delta H_r^\circ(T)}{T^2} dT \quad (2 \text{ а})$$

$$\Delta G_r^\circ(T) = T \cdot \left[\frac{\Delta G_r^\circ(298)}{298} - \int_{298}^T \frac{\Delta H_r^\circ(T)}{T^2} dT \right] \quad (2 \text{ б})$$

Згідно рівняння Кірхгофа

$$\Delta H_r^\circ(T) = \Delta H_r^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (3)$$

Підставивши $\Delta H_r^\circ(T)$ із рівняння (3) в рівняння (2 б), отримаємо:

$$\Delta G_r^\circ(T) = T \cdot \left[\frac{\Delta G_r^\circ(298)}{298} - \int_{298}^T \frac{\Delta H_r^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta C_p dT}{T^2} dT \right]$$

$$\Delta G_r^\circ(T) = T \cdot \left[\frac{\Delta G_r^\circ(298)}{298} + \frac{\Delta H_r^\circ(298)}{T} - \frac{\Delta H_r^\circ(298)}{298} - \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \right] \quad (4)$$

Оскільки

$$\Delta G_r^\circ(298) = \Delta H_r^\circ(298) - 298\Delta S_r^\circ(298) \quad (5)$$

то підставивши рівняння (5) в рівняння (4) отримаємо:

$$\Delta G_r^\circ(T) = T \cdot \left[\frac{\Delta H_r^\circ(298) - 298\Delta S_r^\circ(298)}{298} + \frac{\Delta H_r^\circ(298)}{T} - \frac{\Delta H_r^\circ(298)}{298} - \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \right]$$

$$\Delta G_r^\circ(T) = T \cdot \left[\frac{\Delta H_r^\circ(298)}{298} - \frac{298\Delta S_r^\circ(298)}{298} + \frac{\Delta H_r^\circ(298)}{T} - \frac{\Delta H_r^\circ(298)}{298} - \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \right]$$

$$\Delta G_r^\circ(T) = T \cdot \left[\frac{\Delta H_r^\circ(298)}{T} - \Delta S_r^\circ(298) - \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \right] \quad (6)$$

Якщо залежність істинних мольних теплоемкостей від температури для однієї частини компонентів реакції виражена степеневими рядами виду:

$$c_p = a + bT + c'T^{-2} \quad (\text{для неорганічних речовин}) \quad (7)$$

а для іншої частини – рядами:

$$c_p = a + bT + cT^2 \quad (\text{для органічних речовин}) \quad (8)$$

то зміна теплоємності системи в результаті реакції буде рівна

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2} \quad (9)$$

Підставивши отриманий степеневий ряд для полученный степенной ряд для Δc_p в рівняння (6) і ввівши позначення

$$M_n = \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T T^n dT, \quad (10)$$

отримаємо

$$\Delta G_r^\circ(T) = T \cdot \left[\frac{\Delta H_r^\circ(298)}{T} - \Delta S_r^\circ(298) - \Delta aM_0 - \Delta bM_1 - \Delta cM_2 - \Delta c'M_{-2} \right] \quad (11)$$

Оскільки

$$\Delta G_r^\circ(T) = -RT \ln K^\circ = -2.3RT \lg K^\circ \quad (12)$$

то

$$\ln K^\circ = \frac{1}{R} \left[-\frac{\Delta H_r^\circ(298)}{T} + \Delta S_r^\circ(298) + \Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2} \right] \quad (13 \text{ а})$$

$$\lg K^\circ = \frac{1}{2.3R} \left[-\frac{\Delta H_r^\circ(298)}{T} + \Delta S_r^\circ(298) + \Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2} \right] \quad (13 \text{ б})$$

Для спрощення розрахунків величини $\Delta G_r^\circ(T)$ за рівнянням (12) і $\ln K^\circ$ або $\lg K^\circ$ за рівняннями (13) Тьомкіним і Шварцманом були обчислені інтеграли M_0 , M_1 , M_2 і M_{-2} при різних температурах.

Отже, при обчисленні зміни стандартної енергії Гіббса за рівнянням (1) і константи рівноваги за рівняннями (13) необхідно знати для кожного реагенту:

- 1) температурну залежність теплоємності $c_p = f(T)$;
- 2) стандартні теплоти утворення реагуючих речовин $\Delta H_r^\circ(298)$;
- 3) стандартні ентропії реагуючих речовин $S_r^\circ(298)$.

Приклад. Обчислити K° при 773 К для реакції $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$.

Розв'язок. Використовуючи табличні дані знаходимо:

- 1) $\Delta H_r^\circ(298) = \Delta H_r^\circ(298)_{\text{NH}_3} = 2 \cdot (-46,19) = -92,38$ кДж/моль;
- 2) $\Delta S_r^\circ(298) = 2 \cdot \Delta S_r^\circ(298)_{\text{NH}_3} - 3 \cdot \Delta S_r^\circ(298)_{\text{H}_2} - 2 \cdot \Delta S_r^\circ(298)_{\text{N}_2} = 2 \cdot (192,5) - 3 \cdot (130,6) - 191,5 = -198,3$ Дж/(моль·К);
- 3) $(c_p)_{\text{NH}_3} = 29,8 + 25,48 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,67 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$;
- 4) $(c_p)_{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,502 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$;
- 5) $(c_p)_{\text{N}_2} = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot T$;
- 6) $\Delta a = 29,8 \cdot 2 - 27,28 \cdot 3 - 27,8 = -50,11$ Дж/(моль·К);
- 7) аналогічно $\Delta b = 36,91$ Дж/(моль·К);
- 8) аналогічно $\Delta c' = -4,85$ Дж/(моль·К).
- 9) із таблиць знаходимо, що при температурі 773 К величини M_n мають наступні значення: $M_0 = 0,3385$; $M_1 = 0,1450 \cdot 10^3$; $M_{-2} = 0,2123 \cdot 10^{-5}$.
- 10) Підставивши всі ці значення в рівняння (13 б) отримаємо: $(\lg K^\circ)_{773} = -5,23$; $(K^\circ)_{773} = 1,7 \cdot 10^{-5}$.

3. Розрахунок зміни стандартної енергії Гіббса і константи рівноваги за допомогою функцій приведенної енергії Гіббса.

Стандартним приведеним термодинамічним потенціалом (приведеною енергією Гіббса) називають функцію:

$$\Phi^\circ(T) = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(T)}{T} \quad \text{або} \quad (1 \text{ а})$$

$$\Phi^\circ(T) = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(298)}{T}, \quad (1 \text{ б})$$

де

$G^\circ(T)$ – стандартне значення енергії Гіббса при температурі T ;

$H^\circ(T)$ – стандартне значення ентальпії при 0 К;

$H^\circ(298)$ – стандартне значення ентальпії при 298 К.

Із співвідношення $G^\circ(T) = H^\circ(T) - T \cdot S^\circ(T)$ слідує, що при $T = 0 \text{ К}$ $G^\circ(0) = H^\circ(0)$. Числові значення $G^\circ(0)$ і $H^\circ(0)$ є невідомими. На практиці як правило використовують різницю $G^\circ(T) - G^\circ(0) = G^\circ(T) - H^\circ(0)$, яку можна знайти експериментальним шляхом.

Для кристалічних речовин, які підкоряються третьому закону термодинаміки, розрахунок Φ° ґрунтується на використанні експериментальних даних для теплоємності c_p° . Функцію Φ° розраховують за рівнянням:

$$\begin{aligned} \Phi^\circ(T) &= -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T} = -\frac{(H^\circ(T) - T \cdot S^\circ(T)) - H^\circ(0)}{T} \\ \Phi^\circ(T) &= -\frac{H^\circ(T) - H^\circ(0)}{T} + S^\circ(T) \end{aligned} \quad (2)$$

Оскільки

$$H^\circ(T) - H^\circ(0) = \int_0^T c_p^\circ dT \quad (3)$$

$$S^\circ(T) = \int_0^T \frac{c_p^\circ dT}{T} \quad (4)$$

Отримаємо:

$$\Phi^\circ(T) = -\frac{1}{T} \int_0^T c_p^\circ dT + \int_0^T \frac{c_p^\circ dT}{T} \quad (5)$$

Значення $\Phi^\circ(T)$ обчислені для багатьох температур і їх можна знайти в спеціальних таблицях. Зв'язок між приведеним термодинамічним потенціалом учасників реакції і зміною стандартної енергії Гіббса знаходять наступним чином:

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ(T) &= \Delta G_r^\circ(T) - \Delta H_r^\circ(0) + \Delta H_r^\circ(0) \\ \Delta G_r^\circ(T) &= T \cdot \Delta_r \frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T} + \Delta H_r^\circ(0) \\ \Delta G_r^\circ(T) &= -T \cdot \Delta_r \Phi^\circ(T) + \Delta H_r^\circ(0) \end{aligned} \quad (6)$$

де

$\Delta H_r^\circ(0)$ – стандартний тепловий ефект реакції при 0 К.

Оскільки

$$\Delta G_r^\circ(T) = -2.3RT \lg K^\circ$$

то для константи рівноваги отримаємо:

$$\lg K^\circ = \frac{1}{2.3 \cdot R} \left[\Delta_r \Phi^\circ(T) - \frac{\Delta H_r^\circ(0)}{T} \right] \quad (7)$$

Для розрахунку $\Delta G_r^\circ(T)$ за рівнянням (6) і $\lg K^\circ$ за рівнянням (7) необхідно знати приведений термодинамічний потенціал Φ° для кожного реагента при даній температурі і величину стандартного теплового ефекту реакції при 0 К ($\Delta H_r^\circ(0)$). Стандартний тепловий ефект реакції при 0 К можна визначати із другого наслідку закону Гесса.

Якщо в якості базисної температури вибрати не 0 К а 298 К, то рівняння

(6) та (7) матимуть вигляд:

$$\Delta G_r^\circ(T) = -T \cdot \Delta_r \Phi^\circ(T) + \Delta H_r^\circ(298) \quad (8)$$

$$\lg K^\circ = \frac{1}{2.3 \cdot R} \left[\Delta_r \Phi^\circ(T) - \frac{\Delta H_r^\circ(298)}{T} \right] \quad (9)$$

Розрахунок рівноваги реакцій за допомогою приведених термодинамічних потенціалів Φ° і Φ° широко використовується на практиці.

Лекція № 7

Тема: Термодинаміка розчинів.

План лекції

1. Загальна характеристика розчинів. Парціальні мольні величини і їх значення для розчинів.
2. Залежність рівноважних властивостей розчину від хімічного потенціалу і інших парціальних молярних величин.
3. Ідеальні, гранично-розведені та неідеальні розчини.
4. Тиск насиченої пари компонента над розчином. Рівняння Рауля і Генрі. Розчинність газів.
5. Колігативні властивості розчинів.

1. Загальна характеристика розчинів. Парціальні мольні величини і їх значення для розчинів.

Істинним розчином називається однофазна гомогенна система, утворена не менш ніж двома компонентами. Розчини можуть бути в трьох агрегатних станах: газоподібному (суміш газів), твердому (тверді розчини) і рідкому.

В рідких розчинах розрізняють розчинник і розчинену речовину. Розчинником називають рідкий компонент, який є в надлишку відносно інших компонентів. Інші компоненти, які знаходяться в розчині в меншій кількості, називаються розчиненими речовинами. Розчинені речовини можуть бути в твердому, рідкому і газоподібному стані.

Рідини і рідкі розчини володіють елементами кристалічної структури, вони мають проміжну структуру між газом і твердою речовиною. В рідинах зберігається ближній порядок розташування молекул, який має статичний характер.

В процесі розчинення іонної кристалічної речовини в воді відбувається зближення іонів з дипольними молекулами води, потенціальна енергія при цьому зменшується і виділяється теплота. Розчинення супроводжується стисненням, яке розглядається як ущільнення розчинника навколо іонів і утворення навколо кожного іону шару тісно зв'язаних з іоном молекул розчинника. Взаємодія між молекулами розчинника і розчиненої речовини – сольватація. Коли розчинник – вода, то сольватація називається гідратацією. Сукупність молекул розчинника, які оточують іон, являють собою сольватну оболонку. Первинною сольватною оболонкою називають вплив іона на найближчі молекули розчинника, які при цьому втрачають незалежний рух і переміщуються разом з іоном. Вплив молекули на більш віддалені молекули розчинника, що впливає на структуру розчинника в цілому і на мікроскопічні властивості розчину, називається вторинною сольватною оболонкою.

Основне питання термодинамічної теорії розчинів є встановлення залежності рівноважних властивостей від складу і властивостей його компонентів. Ця теорія в загальній формі не залежить від молекулярної структури розчинів і від природи молекулярних взаємодій між компонентами розчинів.

Парціальні молярні величини і їх значення для розчинів.

Для встановлення залежності рівноважних властивостей розчинів від складу і властивостей компонентів користуються парціальними молярними величинами.

Розглядають екстенсивну властивість розчину $X_{заг.}$. До екстенсивних термодинамічних властивостей відносять енергію Гіббса $G_{заг.}$, ентальпію $H_{заг.}$, ентропію $S_{заг.}$, об'єм $V_{заг.}$, теплоємність $c_{p заг.}$.

Для двохкомпонентного розчину, який складається із розчинника і розчиненої речовини, екстенсивна властивість $Z_{заг.}$ залежить від числа молів n_1 розчинника, числа молів n_2 розчиненої речовини, тиску p і температури T :

$$Z_{заг.} = f(p, T, n_1, n_2) \quad (1)$$

Оскільки $Z_{заг.}$ є функцією стану, візьмемо повний диференціал від цього виразу при постійних p і T :

$$dZ_{заг.} = \left(\frac{\partial Z_{заг.}}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial Z_{заг.}}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} dn_2 \quad (2)$$

Позначимо за $\bar{Z} = \left(\frac{\partial Z_{заг.}}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}$, тоді

$$dZ_{заг.} = \bar{Z}_1 dn_1 + \bar{Z}_2 dn_2, \quad (3)$$

де

\bar{Z}_i – парціальна молярна величина або властивість i -го компоненту в розчині.

Парціальною молярною величиною i -того компоненту розчину називається відношення безмежно малої зміни властивості розчину при добавлянні до нього безмежно малої кількості i -того компоненту при сталості тиску, температури і числа молів n_j інших компонентів.

Парціальна молярна величина i -того компоненту розчину – це зміна даної екстенсивної властивості розчину при додаванні одного моля i -того компоненту до великої кількості розчину при постійності тиску і температури.

Для чистої речовини парціальна молярна величина дорівнює властивості чистої речовини:

$$\bar{Z}_i = \bar{Z}_i^o \quad (4)$$

Термодинамічним властивостям розчину $G_{заг.}$, $H_{заг.}$, $S_{заг.}$, $V_{заг.}$ і т.п. відповідають парціальні молярні величини i -того компоненту: \bar{G}_i , \bar{H}_i , \bar{S}_i , \bar{V}_i .

Практичне значення парціальних молярних величин полягає в тому, що між ними зберігаються ті ж термодинамічні співвідношення, що й між звичайними термодинамічними величинами, тобто

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad (5)$$

або

$$\mu_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i \quad (\mu_i \equiv \bar{G}_i) \quad (6)$$

Через термодинамічні рівняння виражаються будь-які властивості розчину.

Для виводу співвідношень між парціальними молярними величинами компонентів розчину проінтегруємо рівняння (3) при постійності складу розчину. Ця умова означає, що обидва компонента додаються до розчину невеликими порціями і в такому співвідношенні, щоб склад розчину не змінювався. Тоді парціальні мольні величини будуть залишатися постійними. При цьому

$$Z_{заг.} = \bar{Z}_1 n_1 + \bar{Z}_2 n_2 \quad (7)$$

Продиференціюємо рівняння (7), вважаючи що n_1 , n_2 , \bar{Z}_1 і \bar{Z}_2 – змінні величини:

$$dZ_{заг.} = (\bar{Z}_1 dn_1 + \bar{Z}_2 dn_2) + (n_1 d\bar{Z}_1 + n_2 d\bar{Z}_2) \quad (8)$$

Якщо порівняти останнє рівняння з рівнянням (3), то одержимо:

$$n_1 d\bar{Z}_1 + n_2 d\bar{Z}_2 = 0 \quad (9)$$

Розділивши останні рівняння на суму $(n_1 + n_2)$, одержимо:

$$Z = x_1 \bar{Z}_1 + x_2 \bar{Z}_2, \quad (10 а)$$

$$x_1 d\bar{Z}_1 + x_2 d\bar{Z}_2 = 0, \quad (10 б)$$

де

$x_1 = n_1 / (n_1 + n_2)$ – мольна частка першого компонента;

$x_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$ – мольна частка другого компонента;

$Z = Z_{заг.} / (n_1 + n_2)$ – властивість одного моля розчину.

Для розчину із i компонентів можна записати :

$$Z = \sum x_i \bar{Z}_i, \quad (11 а)$$

$$\sum x_i d\bar{Z}_i = 0 \quad (11 б)$$

Рівняння (10 б) і (11 б) називаються рівняннями Гіббса-Дюгема.

З цих рівнянь можна визначити парціальну молярну величину одного компонента, знаючи парціальну молярну величину іншого:

$$d\bar{Z}_2 = -\frac{x_1}{x_2} d\bar{Z}_1$$

$$\bar{Z}_2'' = \bar{Z}_2' - \int \frac{x_1}{\bar{Z}_1' x_2} d\bar{Z}_1 \quad (12)$$

Особливо важливе значення має рівняння Гіббса-Дюгема, коли парціальною молярною величиною є хімічний потенціал:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (13)$$

Властивість одного моля розчину називається адитивною $Z_{ад}$, якщо вона складається із властивостей Z_1^o і Z_2^o компонентів пропорційно їх вмісту в розчині, тобто

$$Z_{ад} = x_1 Z_1^o + x_2 Z_2^o \quad (14)$$

де

Z_1^o – властивість одного моля розчинника;

Z_2^o – властивість одного моля розчиненої речовини.

Замість x_1 , в рівняння (14) підставляємо $x_1 = 1 - x_2$, тоді

$$Z_{ад} = (1 - x_2) Z_1^o + x_2 Z_2^o$$

$$Z_{ad} = Z_1^o + (Z_2^o - Z_1^o)x_2 \quad (15 a)$$

З останнього рівняння видно, що залежність $Z_{ad} = f(x_2)$ є лінійною:

$$Z_{ad} = \underbrace{Z_1^o}_b + \underbrace{(Z_2^o - Z_1^o)}_k \underbrace{x_2}_x \quad (15 б)$$

В рівнянні $Z = x_1 \bar{Z}_1 + x_2 \bar{Z}_2$ залежність $Z = f(x_2)$ від x_2 – нелінійна, оскільки коефіцієнти \bar{Z}_1 і \bar{Z}_2 змінюються від складу розчину. Тому властивість розчину в загальному випадку являє собою неадитивну величину.

Відхилення властивості розчину від адитивності **називається зміною властивості розчину**.

$$\Delta Z = x_1 \Delta \bar{Z}_1 + x_2 \Delta \bar{Z}_2, \quad (16)$$

де

ΔZ – зміна властивості складу розчину;

$\Delta \bar{Z}_1$ – зміна парціальної властивості розчинника;

$\Delta \bar{Z}_2$ – зміна парціальної молярної властивості розчиненої речовини.

Парціальні молярні величини можна визначити графічно. Для визначення парціальних молярних величин методом відрізків будують графік в координатах Z, x_2 .

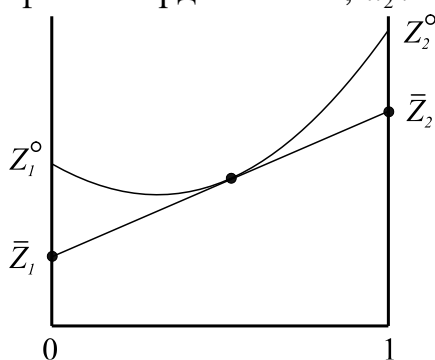


Рис. 1. Залежність $Z = f(x_2)$

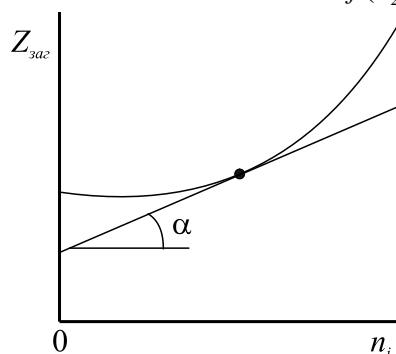


Рис. 2. Залежність $Z_{zag} = f(n_i)$

Потім при заданому складі проводять дотичну до кривої (рис. 1), перетин цієї дотичної з осями ординат при $x_2 = 0$ і $x_2 = 1$ дає значення парціальних молярних першого та другого компонента в розчині \bar{Z}_1 і \bar{Z}_2 відповідно. Z_1^o і Z_2^o – парціальні молярні величини чистих компонентів розчину.

Парціальні молярні величини можна визначити також по залежності властивості розчину Z від числа молів i -того компонента при сталості тиску і температури $tg \alpha = \bar{Z}_i$

2. Залежність рівноважних властивостей розчину від хімічного потенціалу і інших парціальних молярних величин.

2.1 Тиск пари компонента над розчином.

Умова рівноваги i -того компонента в розчині і в парі виражається рівністю хімічних потенціалів:

$$\mu_i = \mu_i^i, \quad (1)$$

де μ_i – хімічний потенціал компонента в розчині;

μ_i' – хімічний потенціал компоненту в парі над розчином.

Якщо пара i -того компоненту підчиняється законам ідеальних газів, то

$$d\mu_i' = d\mu_i = RT d \ln p_i, \quad (2)$$

Звідси одержується вираз для залежності парціальних тисків компонентів від хімічного потенціалу:

$$d \ln p_1 = \frac{d\mu_1}{RT}, \quad d \ln p_2 = \frac{d\mu_2}{RT} \quad (3)$$

де

p_1 – парціальний тиск пари розчинника над розчином;

p_2 – парціальний тиск пари розчиненої речовини над розчином.

2.2 Зменшення температури замерзання розчину.

При температурі замерзання (плавлення) розчинник в розчині знаходиться в рівновазі з чистим твердим розчинником. Ця рівновага характеризується рівністю хімічних потенціалів:

$$\mu_i = \mu_i^*, \quad (4)$$

де

μ_i – хімічний потенціал розчинника в розчині;

μ_i' – хімічний потенціал чистого твердого розчинника.

При цьому хімічний потенціал розчинника в розчині при постійному тиску є функцією температури замерзання і складу розчину, а хімічний потенціал твердого розчинника є функцією температури замерзання:

$$\mu_1(x_1, T_{зам}) = \mu_1^*(T_{зам}) \quad (4)$$

Знайдемо повний диференціал від обох частин цієї рівності:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} dx_1 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T_{зам}} \right) dT_{зам} = \left(\frac{\partial \mu_1^*}{\partial T_{зам}} \right) dT_{зам}. \quad (5)$$

Оскільки:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T_{зам}} \right) = -\bar{S}_1 \quad \text{і} \quad \left(\frac{\partial \mu_1^*}{\partial T_{зам}} \right) = -S_1^*, \quad (6)$$

де

\bar{S}_1 – парціальна молярна ентропія розчинника в розчині даного складу.

S_1^* – ентропія одного моля чистого розчинника.

Одержимо:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} dx_1 = \Delta \bar{S}_1 dT_{зам} \quad (7)$$

де

$\Delta \bar{S}_1 = \bar{S}_1 - S_1^*$ – зміна парціальної молярної ентропії розчинника при утворенні розчину.

Оскільки

$$\Delta S = \Delta H / T \quad (8)$$

то у відповідності з рівнянням:

$$\Delta \bar{S}_1 = \frac{\Delta \bar{H}_{розч,1}}{T_{зам}}, \quad (9)$$

де

$\Delta \bar{H}_{розч,1} = \bar{H}_1 - \bar{H}_1^*(T)$ – зміна парціальної молярної ентальпії розчинника при утворенні розчину з твердого розчинника або диференціальна теплота розчинення твердого розчинника в розчині даного складу при температурі замерзання.

одержимо:

$$\frac{dT_{зам}}{dx_1} = \frac{T_{зам}}{\Delta H_{розч,1}} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} \quad (10)$$

2.3 Підвищення температури кипіння розчину.

Розглянемо випадок, коли розчинник перебуває у рівновазі з чистою парою розчинника при його тиску ($1,013 \cdot 10^5$ Па) і розчинена речовина є нелеткою. Ця рівновага виражається рівністю:

$$\mu_1(x_1, T_{кин}) = \mu_1''(T_{кин}), \quad (11)$$

де

μ_1 – хімічний потенціал розчинника в розчині;

μ_1'' – хімічний потенціал пари розчинника при температурі кипіння.

Аналогічно до рівняння (10) можна записати:

$$\frac{dT_{кин}}{dx_1} = \frac{T_{кин}}{\Delta H_{конд,1}} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p}, \quad (12)$$

де

$\Delta \bar{H}_{конд,1}$ – зміна парціальної молярної ентальпії розчинника при утворенні пари розчинника в розчині даного складу при температурі кипіння.

2.4 Розчинність.

Рівновага твердої розчиненої речовини з розчином при даній температурі (і постійному тиску) характеризується рівністю хімічного потенціалу розчиненої речовини в розчині і хімічного потенціалу чистої розчиненої речовини:

$$\mu_2(x_2, T) = \mu_2'''(T), \quad (13)$$

де

μ_2 – хімічний потенціал розчиненої речовини в розчині;

μ_2''' – хімічний потенціал чистої розчиненої речовини.

Аналогічно до рівняння (12) можна записати:

$$\frac{dx_2}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{розч,2}}{T \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T,p}}, \quad (14)$$

де $\Delta \bar{H}_{розч,2}$ – диференціальна теплота розчинення твердої речовини в розчині даного складу.

2.5 Осмотичний тиск.

Осмоз – це самовільне проникнення розчинника в розчин, відділений від нього напівпроникливою мембраною, перегородкою, через яку може поступати розчинник, але не може проходити розчинена речовина. Осмотичний тиск Π дорівнює надлишковому зовнішньому тиску, який необхідно прикласти до розчину, щоб припинився осмос і в системі відновилась рівновага.

Розчин і розчинник розділені напівпроникливою перегородкою, можна розглядати як дві фази. Рівновага розчинника по обидві сторони від перегородки виражається рівністю хімічного потенціалу μ_1 в розчині і хімічного потенціалу чистого розчинника μ_1^* :

$$\mu_1(x_1, \Pi) = \mu_1^{**}, \quad (15)$$

де

μ_1 – хімічний потенціал розчинника в розчині;

μ_1^{**} – хімічний потенціал чистого розчинника.

Знайдемо повний диференціал від обох частин останньої рівності:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{\Pi, T} dx_1 + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \Pi} \right)_{x_1, T}}_{\bar{V}_1} d\Pi = 0, \quad (16 a)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{\Pi, T} dx_1 + \bar{V}_1 d\Pi = 0, \quad (16 б)$$

$$\frac{d\Pi}{dx_1} = -\frac{1}{\bar{V}_1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{\Pi, T}, \quad (16 в)$$

де

\bar{V}_1 – парціальний молярний об'єм розчинника.

2.6 Розподіл розчиненої речовини між двома розчинниками, які не змішуються.

Рівність потенціалів розчиненої речовини в обох розчинниках:

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)}$$

3. Ідеальні, гранично-розведені та неідеальні розчини.

Розрізняють ідеальні, гранично-розведені та неідеальні розчини.

Ідеальним називається розчин, утворення якого з компонентів, взятих в одному агрегатному стані в будь-яких співвідношеннях, не супроводжується тепловим ефектом і зміною об'єму, а зміна ентропії дорівнює ентропії при

змішуванні ідеальних газів:

$$\left. \begin{aligned} \Delta H &= 0 \\ \Delta V &= 0 \\ \Delta S &= \Delta S_{id} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Термодинамічні властивості ідеального розчину виражаються через парціальні молярні величини. Зміна властивостей ΔH , ΔV і ΔS_{id} одного розчину зв'язані із змінами відповідних парціальних мольних величин.

$$\Delta H = x_1 \Delta \bar{H}_1 + x_2 \Delta \bar{H}_2 \quad (2)$$

$$\Delta V = x_1 \Delta \bar{V}_1 + x_2 \Delta \bar{V}_2 \quad (3)$$

$$\Delta S_{id} = x_1 \Delta \bar{S}_{id,1} + x_2 \Delta \bar{S}_{id,2} \quad (4)$$

Зміна ентропії при утворенні одного моля ідеального розчину (ентропія змішування) виражається рівнянням:

$$\Delta S_{id} = x_1 RT \ln x_1 - x_2 RT \ln x_2 \quad (5)$$

Таким чином із рівнянь (1) – (5) отримуємо:

$$\left. \begin{aligned} \Delta \bar{H}_1 &= 0 \\ \Delta \bar{V}_1 &= 0 \\ \Delta \bar{S}_{id,1} &= -RT \ln x_1 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta \bar{H}_2 &= 0 \\ \Delta \bar{V}_2 &= 0 \\ \Delta \bar{S}_{id,2} &= -RT \ln x_2 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

В ідеальному розчині енергія взаємодії різних молекул дорівнює енергії взаємодії однорідних молекул, а об'єми молекул всіх компонентів рівні між собою. Таким чином в ідеальному розчині на відміну від ідеального газу між молекулами існує взаємодія.

Фізичні властивості розчину залежать від його термодинамічних властивостей. Оскільки енергія взаємодії всіх молекул в розчині однакова, то розподіл їх в просторі буде рівномірним, тому зміна ентропії при змішуванні компонентів ідеального розчину не відрізняється від ентропії змішування ідеальних газів. Внаслідок цього і тепловий ефект утворення ідеального розчину із рідких компонентів буде дорівнювати нулю. При утворенні ідеального розчину його об'єм не змінюється, оскільки об'єм молекул всіх компонентів однаковий.

Розчини близькі за своїми властивостями до ідеальних, існують в дійсності. Вони утворюються із речовин, близьких за своєю природою: суміші ізотопів, суміші ізомерів, суміші сусідніх гомологів в рядах органічних сполук, суміші органічних речовин з різними замісниками і т.п.

Одержимо співвідношення, які зв'язують хімічний потенціал компонента ідеального розчину і його склад. Для зміни хімічного потенціалу компонента при утворенні розчину можна написати:

$$\Delta \mu_i = \Delta \bar{H}_i - T \Delta \bar{S}_i \quad (8)$$

Для ідеального розчину, враховуючи рівняння (6) і (7) із рівняння (8) отримаємо:

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1 \quad (9 \text{ a})$$

$$d\mu_1 = RTd \ln x_1 \quad (9 \text{ б})$$

$$\left(\frac{d\mu_1}{\partial x_1} \right)_{p,T} = \frac{RT}{x_1} \quad (10)$$

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln x_2 \quad (11 \text{ а})$$

$$d\mu_2 = RTd \ln x_2 \quad (11 \text{ б})$$

$$\left(\frac{d\mu_2}{\partial x_2} \right)_{p,T} = \frac{RT}{x_2} \quad (12)$$

де

μ_1^* – хімічний потенціал чистого розчинника;

μ_2^* – хімічний потенціал чистої розчиненої речовини.

Якщо компонент розчину – рідка речовина, то її теплота розчинення в ідеальному розчині дорівнює нулю.

Якщо компонент розчину – тверда речовина, то теплота її розчинення буде дорівнювати теплоті плавлення, оскільки згідно закону Гесса розчинення твердої речовини можна представити процесом, який складається з двох стадій: плавлення твердого тіла і розчинення одержаної рідкої речовини в ідеальному розчині.

При розчиненні газоподібної речовини в ідеальному розчині теплота розчинення дорівнює теплоті випаровування або її теплоті конденсації з оберненим знаком:

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{\text{розч},1} &= \Delta H_{\text{пл},1}^* \\ \Delta \bar{H}_{\text{конд},1} &= -\Delta H_{\text{вип},1}^* \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{\text{розч},2} &= \Delta H_{\text{пл},2}^* \\ \Delta \bar{H}_{\text{конд},2} &= -\Delta H_{\text{вип},2}^* \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

де

$\Delta H_{\text{пл},1}^*$ – теплота плавлення розчинника;

$\Delta H_{\text{пл},2}^*$ – теплота плавлення розчиненої речовини;

$\Delta H_{\text{вип},1}^*$ – теплота випаровування розчинника;

$\Delta H_{\text{вип},2}^*$ – теплота випаровування розчиненої речовини.

Гранично розведеним називається розчин, в якому концентрація розчиненої речовини безмежно мала.

Гранично розведений розчин володіє такими термодинамічними властивостями:

1. в будь-якому неідеальному гранично розбавленому розчині розчинник підкоряється законам ідеальних розчинів;
2. розчинена речовина не підкоряється законам ідеальних розчинів.

Звідси випливає, що в гранично розведених розчинах для розчинника можна користуватися всіма рівняннями, які справедливі для ідеальних розчинів.

Всі розчини, які не підкоряються термодинамічним закономірностям

ідеальних і гранично розведених розчинів, об'єднуються під загальною назвою – неідеальні розчини.

Рівноважні властивості неідеальних розчинів визначають термодинамічним шляхом при допомозі емпіричного методу активності, запропонованого Льюїсом.

Хімічні потенціали компонентів розчину пов'язані з їх активностями співвідношеннями

$$\mu_1 = \mu_1^o + RT \ln a_1 \quad (15 \text{ а})$$

$$d\mu_1 = RT d \ln a_1 \quad (15 \text{ б})$$

$$\mu_2 = \mu_2^o + RT \ln a_2 \quad (16 \text{ а})$$

$$d\mu_2 = RT d \ln a_2 \quad (16 \text{ б})$$

де

μ_1^o – хімічний потенціал першого компонента розчину;

μ_2^o – хімічний потенціал другого компонента розчину.

При обчисленні хімічних потенціалів компонентів розчину вибирають один з двох стандартних станів в залежності від властивостей компонентів. Якщо компоненти взаємно розчиняються при будь-яких співвідношеннях, то за стандартний стан компонентів вибирають чисті компоненти – перший стандартний стан. Активність і коефіцієнт активності в цьому стані приймаються рівними одиниці. Концентрацію компонентів при цьому виражають в молярних частках. Підставляючи значення $a_1 = 1$ і $a_2 = 1$, одержимо:

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^{oI} \\ \mu_2 &= \mu_2^{oI} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

де індекс I означає перший стандартний стан.

Якщо один з компонентів обмежено розчинений в іншому, що часто є при розчиненні в рідинах (розчинниках) твердих і газоподібних речовин, то для розчинника за стандартний стан приймається чистий розчинник (перший стандартний стан). За стандартний стан розчиненої речовини приймається гіпотетичний розчин з концентрацією цієї речовини, що рівна одиниці, і з властивостями гранично розведеного розчину (другий стандартний стан). Значення коефіцієнта активності в цьому стані приймається за одиницю. При цьому активність дорівнює концентрації, тобто теж одиниці. При $a_2 = c = 1$ маємо $\mu_2 = \mu_2^{oII}$, тобто хімічний потенціал другого компонента μ_2 дорівнює стандартному хімічному потенціалу цього компонента в другому стандартному стані.

Серед неідеальних розчинів виділяють регулярні і атермальні розчини.

Регулярні – реальні розчини, у яких при змішуванні компонентів, взятих в однаковому агрегатному стані, зміна ентальпії і об'єму не дорівнюють нулю, але зміна ентропії така ж, як при змішуванні ідеальних газів. Такими властивостями володіють розчини, які складаються із неполярних неасоційованих рідин, до яких відносяться C_6H_6 і C_6H_{12} ; C_6H_{12} і CCl_4 ; C_6H_6 і CCl_4 і ін. Невеликі відмінності в енергіях взаємодії однорідних і неоднорідних молекул не викликають помітного збільшення числа однорідних (або

різномірних) молекулярних пар в порівнянні з середнім статистичним.

Молекулярною парою називається поєднання двох сусідніх молекул А - А, В - В або А - В компонентів розчину, зв'язаних між собою звичайними міжмолекулярними силами. Поєднання молекул здійснюється безперервно, тобто розподіл молекул в розчині має статистичний характер.

Атермальними називаються реальні розчини, теплота утворення яких дорівнює нулю. Це характерно для ідеальних розчинів, в зв'язку з чим їх можна розглядати як ідеальні за своїми енергетичними властивостями, але вони складаються з компонентів, які володіють значною відмінністю в величинах молекул і відповідно значною відмінністю в молекулярних об'ємах. Близькі до атермальних розчини високомолекулярних речовин в звичайних низькомолекулярних розчинниках. В цих розчинах молекули розчинених речовин в сотні і тисячі разів більші молекул розчинника.

4. Тиск насиченої пари компонента над розчином. Рівняння Рауля і Генрі. Розчинність газів.

Графічно ця залежність показана на рис.1. Пряма $p_1^0 p_2^0$ дає загальний тиск пари залежно від складу рідини.

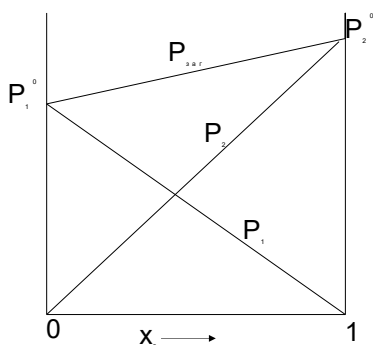


Рис.1. Залежність повного і парціального тисків від складу розчину.

P_1 – залежність тиску пари розчинника над розчином.

P_2 – залежність тиску пари розчиненої речовини над розчином.

P_1^0 – над чистим розчинником.

P_2^0 – над чистою розчиненою речовиною.

X – вищий компонент в розчині.

Наведені формулювання закону Рауля справедливі, якщо пару над розчином вважати ідеальним газом. Інакше замість тисків береться леткість.

Розчини, які підкоряються закону Рауля називаються ідеальними. Пара над розчином може бути не ідеальною, а розчин – ідеальним.

Можна показати, застосовуючи рівняння Гібса-Дюгема, що якщо в бінарному розчині один компонент підкоряється закону Рауля, то і інший також.

Загальний тиск пари над розчином є лінійною функцією мольної долі будь-якого з компонентів. Наприклад, для x_1 загальний тиск $p = p_1 + p_2$ дорівнює:

$$p = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2 = x_1(p_1^0 - p_2^0) + p_2^0 = x_2(p_2^0 - p_1^0) + p_1^0 \quad (22)$$

Інша залежність буде, якщо розглядати загальний тиск як функцію складу пари. Розглянемо це питання детальніше. Позначимо мольну долю в парі через y , тоді для другого компонента

$$y_2 = \frac{P_2}{P} = \frac{P_2^0 x_2}{P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0)x_2}$$

Залежність складу компоненту в пароподібному стані не буде лінійною функцією від складу його компоненту в розчині. Позначити відносний парціальний тиск через a .

$$\frac{P_2^0}{P_1^0} = a$$

Тоді

$$y_2 = \frac{ax_2}{1 + (a-1)x_2} \quad (23)$$

Ми прийшли до висновку про те, що склад пари і склад рідини в загальному випадку не співпадає. Тільки якщо $a=1$ (тобто при $p_1^0 = p_2^0$), $y=x$. На рис.2 зображена залежність складу пари (y_2) від складу рідини (x_2) для різних величин a .

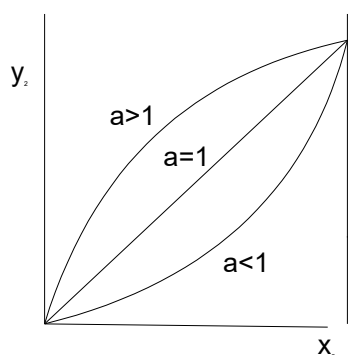


Рис.2. Залежність складу пари від складу рідини.

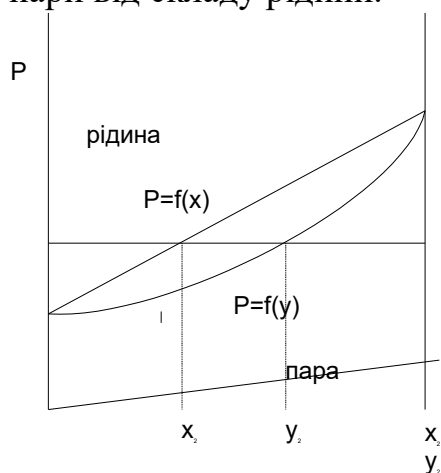


Рис.3. Залежність тиску пари від складу рідини і пари.

Розв'язавши рівняння (23) відносно x_2 і підставивши цю величину в вираз для загального тиску (22), одержимо залежність загального тиску від складу пари:

$$p = p_1^0 + \frac{(p_2^0 - p_1^0)y_2}{a - (a-1)y_2} \quad (24)$$

Таким чином рівняння (22) і (24) дають залежність загального тиску пари над розчином залежно від складу рідини або пари.

На рис.3 показані обидві ці залежності. На осі ординат відкладено загальний тиск пари, на осі абсцис склад рідини або пари. Лінія $p = f(x)$ – лінія рідини; $p = f(y)$ – лінія пари.

Вище лінії рідини лежить область рідини. Нижче лінії пари лежить область пари. Посередині – гетерогенна область: рідина + пара. Якщо перетнути цю залежність ізобарою, то ми отримаємо склади рідини і пари, які знаходяться в рівновазі при даному тиску.

Відхилення від закону Рауля. Закон Генрі.

Реальні розчини в більшій чи меншій мірі відхиляються від ідеальних розчинів. Можна показати, що при утворенні ідеального розчину не відбувається зміни об'єму і не спостерігається теплових ефектів. В реальних розчинів спостерігаються позитивні або негативні відхилення від ідеальності.

При позитивних відхиленнях криві тиску пари ідуть вище прямих, властивих ідеальним розчинам. При негативних відхиленнях спостерігається зворотня картина.

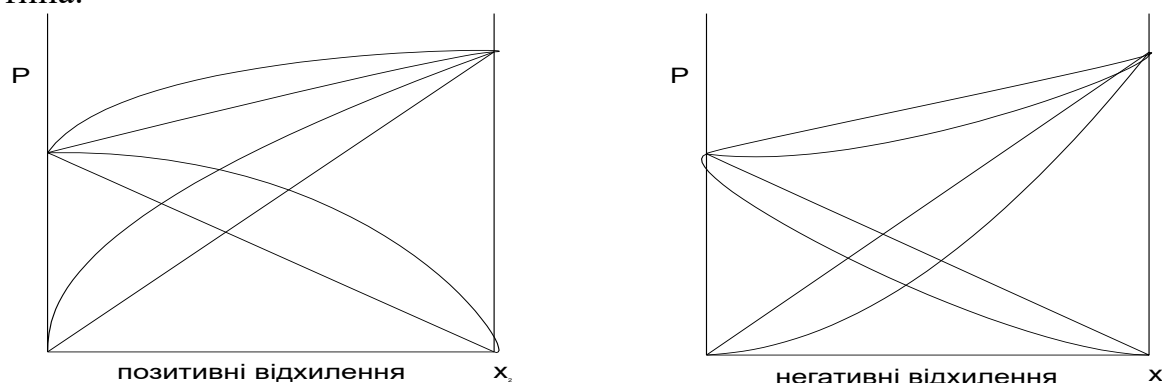


Рис.4. Відхилення від закону Рауля

Крім того, утворення реальних розчинів супроводжується зміною об'єму і поглинанням або виділенням тепла.

Відхилення зв'язані з багатьма причинами. Найважливіша з них – зміни в міжмолекулярній взаємодії при утворенні розчину. Позначимо молекули одного компонента через А, іншого – через В. До утворення розчину були тільки взаємодії А-А, В-В. При утворенні розчину частина з них замінюється на взаємодію А-В.

Якщо енергія взаємодії різних молекул за абсолютною величиною менша за енергію взаємодії однакових молекул, то на утворення розчину затрачається тепло, тобто буде поглинатися теплота. Об'єм розчину збільшується і буде спостерігатися позитивне відхилення.

Навпаки, якщо енергія взаємодії різних молекул більша, ніж енергія взаємодії однакових молекул, то на утворення розчину тепло буде виділятися, тобто буде поглинатися теплота. Об'єм розчину зменшується і буде спостерігатися негативне відхилення.

Більш детально розглянемо криву тиску пари компонента над реальним розчином. На рис.5 показані парціальні тиски пари і розчинника і розчиненої речовини залежно від складу розчину.

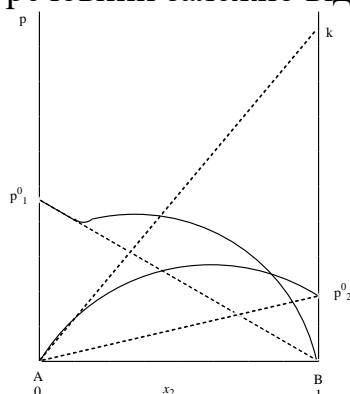


Рис.5. До пояснення закону Генрі

Точка В відповідає чистій розчиненій речовині ($x_2=1$), точка А – чистому розчиннику ($x_1=1$). В області малих концентрацій другого компонента (розведений розчин) крива парціального тиску першого компонента близька до прямої для ідеального розчину, тобто такий гранично підкоряється закону Рауля і є ніби ідеальним розчином. Тому такі розчини інколи називають ідеально розведеними розчинами.

Для другого компонента в тій же області концентрацій криву можна також апроксимувати прямою лінією, однак вона має інший нахил, ніж це впливає з закону Рауля. Згідно цьому для тиску пари

другого компонента маємо:

$$p_2 = kx_2$$

Це співвідношення називається закон Генрі. Константа пропорційності (константа Генрі) не дорівнює тиску пари чистого компонента, як в законі Рауля. На рис.5 область виконання закону Генрі відмічена вертикальною рисою.

Таким чином у гранично розведених розчинах залежність тиску пари розчинника підпорядковується рівнянню Рауля, а залежність тиску пари розчиненої речовини – рівнянню Генрі.

Лекція № 8

Тема: Фазові рівноваги. Правило фаз Гіббса

План лекції

1. Основні поняття та термодинаміка фазових рівноваг.
2. Умови фазової рівноваги. Правило фаз Гіббса.
3. Фазовий стан речовин, фазові переходи.
4. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса. Правила Трютонна та Гільдербранда.

1. Основні поняття та термодинаміка фазових рівноваг.

Для розуміння фазових рівноваг у фізико-хімічних системах важливе значення мають такі поняття: *система*, *стан системи*, *параметри стану*, *фаза*, *компонент* та інші. Розглянемо основні з них.

Матеріальна система – частина простору, фізично або уявно виділена з тих, чи інших причин із загального простору і заповнена речовиною або речовинами.

Термодинамічна система – система, між окремими частинами якої можливий обмін енергією.

Фізико-хімічна система – система, між частинами якої відбувається обмін енергією і речовиною.

У залежності від наявності або відсутності в системі поверхні розділу між її окремими частинами системи поділяються на гомогенні і гетерогенні.

Гомогенною (однорідною) – називається система, в якій немає поверхні розділу. Гомогенна система характеризується сталими інтенсивними властивостями.

Гетерогенною – називається система, окремі частини якої розрізняються за властивостями та роз'єднані одна від одної поверхнею розділу.

Система може знаходитись у стаціонарному і рівноважному стані.

Стаціонарний стан системи – це стан, який не змінюється з часом.

Термодинамічно рівноважним називається такий стан, який не змінюється з часом, і ця незмінність не зумовлена перебігом якого-небудь зовнішнього щодо системи процесу. Якщо при стаціонарному процесі тиск і температура постійні, то при рівноважному стані не тільки постійні, але й однакові у всіх точках системи.

Величини, які характеризують стан системи, називаються *параметрами стану* (температура, тиск, концентрація, об'єм і т.д.).

Фаза – сукупність відокремлених одна від одної поверхнями розділу гомогенних частин системи, які знаходяться між собою в термодинамічній рівновазі. Гомогенні системи складаються тільки із одної фази. Рівноважна гетерогенна система складається із кількох фаз (мінімум двох).

Наприклад: Суміш газоподібних водню, азоту та аміаку $H_{2(g)} - N_{2(g)} - NH_{3(g)}$, рівновага в якій описується рівнянням $3H_{2(g)} + N_{2(g)} \Leftrightarrow 2NH_{3(g)}$, є гомогенною системою, що складається з одної газоподібної фази.

Системи $C_{(к)} - O_{2(g)} - CO_{2(g)}$ і $CaCO_{3(к)} - CaO_{(к)} - CO_{2(g)}$, які містять кристалічні та

газоподібні речовини, рівноваги в яких описуються рівняннями $C_{(к)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons CO_{2(г)}$ і $CaCO_{3(к)} \rightleftharpoons CaO_{(к)} + CO_{2(г)}$, є гетерогенними системами. Перша з цих систем – двофазна, що складається з одної твердої і одної газової фази. Друга – трифазна, що складається з двох твердих і одної газової фази.

Складові частини системи – прості речовини або хімічні сполуки, що входять до складу системи, які можуть бути відокремлені та існувати в ізольованому вигляді. **Наприклад:** складовими частинами розчину хлориду натрію є вода і $NaCl$, але не іони Na^+ та Cl^- , оскільки вони не можуть бути виділені в хімічних реакціях і не можуть існувати ізольовано.

Компоненти – це індивідуальні речовини, які, будучи взяті в найменшій кількості, достатні для побудови всієї системи, що знаходиться в рівновазі. Або *компоненти* – це незалежні складові частини системи, рівноважні концентрації яких можна змінювати довільно (у певних межах), не викликаючи зміни числа і вигляду фаз в системі. Наприклад, система, що складається із води і солі. Обидві складові частини є компонентами, оскільки їх кількості можна змінювати незалежно одну від іншої, і обидві речовини необхідні для побудови системи. Система $CaCO_{3(к)} - CaO_{(к)} - CO_{2(г)}$, частини якої зв'язані між собою наступним рівнянням реакції: $CaCO_{3(к)} \rightleftharpoons CaO_{(к)} + CO_{2(г)}$ – є двокомпонентною. Число компонентів у цій системі менше за число складових частин.

Якщо в системі хімічні реакції не можуть проходити, то число компонентів дорівнює числу складових частин. Така система називається *фізичною* або *системою першого класу*. Якщо ж у системі проходять хімічні процеси, то число компонентів рівне числу складових частин зменшеному на число незалежних хімічних реакцій, які відбуваються в системі. Така система називається *хімічною* або *системою другого класу*.

Число незалежних компонентів – це найменше число складових частин системи мінус найменше число рівноваг, що характеризують всі хімічні взаємодії в системі, мінус число рівнянь, які необхідні для розрахунку концентрацій всіх речовин у системі. За числом компонентів системи поділяються на однокомпонентні, двокомпонентні, трикомпонентні і т.д.

2. Умови фазової рівноваги. Правило фаз Гіббса.

Будь-яка замкнута система, що знаходиться в рівновазі при постійних тиску і температурі, характеризується співвідношенням $(dG)_{p,T} = 0$. Для системи змінного складу можна записати $(dG)_{p,T} = \sum \mu_i dn_i$. Отже, при $p = const$ і $T = const$ для рівноважної системи:

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (1)$$

Рівновага в системі, що складається з двох або більшого числа фаз, називається *гетерогенною* або *фазовою*. Якщо при постійних p і T із фази (I) переходить у фазу (II) dn_i моль i -того компонента, то

$$\sum \mu_i dn_i = \mu_i^I dn_i^I + \mu_i^{II} dn_i^{II} = 0 \quad (2)$$

Оскільки кількість даного компонента у фазі (I) зменшується, а у фазі (II) збільшується, то $-dn_i^I = dn_i^{II}$. Отже

$$\mu_i^I dn_i^I + \mu_i^{II} dn_i^{II} = -\mu_i^I dn_i^I + \mu_i^{II} dn_i^{II} = 0 \quad (3)$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (4)$$

Звідси витікає, що при рівновазі хімічний потенціал i -того компонента у фазі (I) рівний його хімічному потенціалу у фазі (II). Поширюючи цей висновок на всі фази і на всі компоненти гетерогенної системи, одержуємо:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\phi \quad (5)$$

Таким чином, в гетерогенній системі при постійних p і T рівновага характеризується рівністю хімічних потенціалів кожного компонента у всіх фазах.

В основі виведення правила фаз лежить положення про те, що в системі при рівновазі хімічний потенціал кожного компонента повинен бути однаковим у всіх фазах. Стан будь-якої системи характеризується термодинамічними параметрами (температура, тиск, склад фаз). Якщо дано конкретну систему, то не всі її параметри можна вибрати довільно. Довільно можна задати тільки певну кількість параметрів, значення інших буде визначатись у залежності від вибраних нами параметрів. Тобто стан системи характеризується ступенем вільності.

Ступінь вільності (C) – це кількість незалежних параметрів системи, що перебуває у термодинамічній рівновазі, які можна змінювати в певному інтервалі без зміни числа фаз у системі.

У стані рівноваги температура і тиск у всіх точках системи однакові. Нехай система містить K компонентів та складається з Φ фаз. Склад однієї фази можна виразити через вміст в ній $K-1$ компонента (значення останнього знаходимо як різницю між одиницею і сумою заданих $K-1$ вагових частин). Таким чином, незалежними змінними, які визначають стан системи, є температура, тиск і для кожної фази $K-1$ незалежних концентрацій. Оскільки число фаз дорівнює Φ , то для всіх фаз число незалежних концентрацій становить $\Phi(K-1)$. Враховуючи незалежні змінні – T і p , число незалежних змінних дорівнює $\Phi(K-1)+2$. Проте ці дані не є незалежними один від одного, оскільки при рівновазі розподіл кожного компонента між різними фазами повинен додатково відповідати вимозі рівності хімічного потенціалу даного компонента у всіх фазах.

Складемо можливі рівняння рівності хімічних потенціалів компонентів K у всіх фазах Φ :

$$\left. \begin{array}{l} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = \dots = \mu_1^{(\Phi)} \\ \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} = \dots = \mu_2^{(\Phi)} \\ \dots = \dots = \dots = \dots = \dots \\ \mu_K^{(1)} = \mu_K^{(2)} = \mu_K^{(3)} = \dots = \mu_K^{(\Phi)} \end{array} \right\} K \quad (6)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\Phi-1}$

Оскільки хімічні потенціали є функціями температури, тиску і концентрацій, то ці рівності є рівняннями, які зв'язують незалежні параметри, що характеризують стан даної системи. У кожному рядку маємо $\Phi-1$ рівнянь, а всього рядків – K . Тоді загальна кількість рівнянь, що описує рівність хімічних

потенціалів компонентів у всіх фазах складає $K(\Phi - 1)$. Із математичного аналізу відомо, що число рівнянь може бути меншим або дорівнювати числу незалежних змінних. Дана різниця може бути лише додатною і в правилі фаз Гіббса вона складає число ступенів вільності (C):

$$C = \Phi(K - 1) + 2 - K(\Phi - 1) = K - \Phi + 2 \quad (7)$$

Правило фаз Гіббса: число ступенів вільності ізольованої рівноважної термодинамічної системи, дорівнює числу компонентів зменшеному на число фаз і збільшеному на число факторів p і T , що впливають на рівновагу.

Число ступенів вільності визначає максимальне число факторів, які можна змінювати в певному інтервалі незалежно один від одного без відповідної зміни числа і вигляду фаз.

Правило фаз Гіббса дозволяє прогнозувати поведінку системи при зміні однієї, двох і більше зовнішніх умов за числом ступенів вільності і розраховувати максимальне число фаз, які будуть перебувати в стані рівноваги при даних умовах. За допомогою правила фаз можна прогнозувати термодинамічне можливе (або неможливе) існування системи, що вивчається.

У конденсованих системах, де тиск приймається за сталу величину, правило фаз має вигляд:

$$C = K - \Phi + 1 \quad (8)$$

Нонваріантній рівновазі у системі відповідає такий стан, при якому ступінь вільності дорівнює нулю ($C = 0$), моноваріантній – 1, диваріантній – 2. Для конденсованих систем варіантність є умовою.

3. Фазовий стан речовин, фазові переходи.

Серед різновидів агрегатних станів найбільш типовими та дослідженими є твердий (кристалічний, аморфний або склоподібний), рідкий, газоподібний (пароподібний).

Відповідно до класичного визначення, гази не мають власної поверхні і власного об'єму, мають необмежену здатність до розширення при підвищенні температури і зниженні тиску. Відстані між молекулами в газах у багато разів більші розмірів самих молекул, а міжмолекулярні взаємодії слабкі й молекули рухаються практично незалежно одні від одних. Розташування частинок у газовій системі майже цілком хаотичне, а тому ентропія газу набагато вища ентропії речовин в інших станах.

Для рідин характерні властивості газоподібного і кристалічного станів. Вони мають поверхню і власний об'єм, легко змінюють свою форму. Молекули рідкої речовини пов'язані між собою міцнішими міжмолекулярними силами, і упорядкованість у розташуванні частинок рідкої системи набагато вища, ніж у газів. У деяких рідинах (вода) окремі, дуже невеликі її області, мають упорядкованість, близьку до кристалічної.

Тверді речовини мають власну поверхню і об'єм, що не змінюються в гравітаційному полі. Відстані між частинками значно менші, ніж у газах, а міжмолекулярна і міжатомна взаємодії набагато сильніші, ніж у газах і рідинах. Частинки у твердій речовині розподіляються в дещо закономірному порядку,

утворюючи кристалічну ґратку. Частинки, що складають кристалічну ґратку, міцно закріплені на своїх місцях і здійснюють коливальні рухи біля деяких положень, що називаються вузлами кристалічної ґратки. Ентропія речовини в кристалічному стані нижча ентропії рідини і газу.

Існування речовини у тому або іншому фазовому стані залежить від температури і тиску. Підвищення температури призводить до переходу *тверда речовина* \rightarrow *рідина* \rightarrow *газ* і зростанню ступеня хаосу в системі (збільшенню ентропії). Збільшення тиску на речовину має зворотний вплив. Фазові переходи супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти і значною зміною ентропії. Якщо фазовий перехід речовини відбувається при підвищенні температури (плавлення, випаровування, сублімація), то він супроводжується поглинанням теплоти, і для нього характерне збільшення ентальпії ($\Delta H > 0$). Ентропія речовини у результаті цього процесу зростає ($\Delta S > 0$)

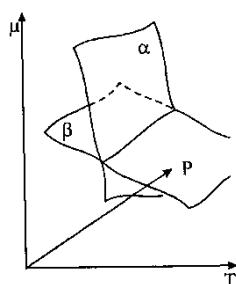


Якщо перехід відбувається при зниженні температури (кристалізація, конденсація), то він супроводжується виділенням теплоти, і для нього характерне ($\Delta H < 0$). Ентропія речовини при цьому переході знижується ($\Delta S < 0$). Тверді (кристалічні) стани однієї і тієї ж речовини можуть відрізнятися за властивостями і будовою, і тоді говорять, що дана речовина існує в різних модифікаціях.

Явище існування кількох, відмінних за симетрією і властивостями, кристалічних модифікацій даної речовини називається **поліморфізмом**, а перехід із одної модифікації в іншу – **поліморфним перетворенням**.

Нехай система певного складу знаходиться у стані термодинамічної рівноваги. При зміні температури або тиску рівновага в системі може порушитися. Наприклад, система, що знаходиться в однофазному стані α , може перейти в інший однофазний рівноважний стан β . При цьому відбувається так зване фазове перетворення, або фазовий перехід.

У просторі змінних p , T , і μ побудуємо залежність хімічних потенціалів μ_α і μ_β від температури і тиску: $\mu_\alpha(p, T)$ і $\mu_\beta(p, T)$ для двох різних фаз. Більшою стійкістю володіє фаза з меншим значенням хімічного потенціалу, яка буде рівноважною фазою при даних зовнішніх умовах (p і T).



Крива перетину поверхонь $\mu = \mu_\alpha(p, T)$ і $\mu = \mu_\beta(p, T)$ є лінією фазової рівноваги, що відділяє області існування цих фаз. Зміною параметрів p і T систему можна перевести з однієї області в іншу, внаслідок чого при перетині лінії фазової рівноваги відбувається фазовий перехід.

Розрізняють фазові переходи першого та другого роду.

а) Фазові переходи I роду є переходами, при яких похідні хімічних потенціалів μ_α і μ_β за температурою або за тиском не рівні одна одній:

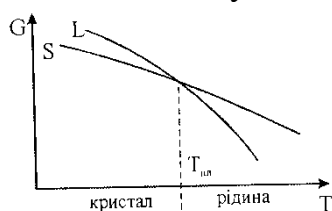
$$\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T} \neq \frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}; \quad (9)$$

$$\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial p} \neq \frac{\partial \mu_\beta}{\partial p} \quad (10)$$

Прикладами переходів I роду можуть служити процеси, пов'язані зі зміною агрегатного стану речовини (плавлення, випаровування, сублімація, конденсація, кристалізація), алотропні перетворення в твердому стані, упорядкування атомно-кристалічної структури в ряді сплавів і ін.

Розглянемо детальніше плавлення кристалічної речовини.

Плавлення чистого елемента протікає при певній температурі; при цьому багато характеристик речовини (густина, об'єм, теплоємність, електроопір і ін.) змінюються стрибкоподібно. При температурі плавлення T_m тверда і рідка фази знаходяться у рівновазі, якій відповідає точка перетину гілок кривих хімічного або термодинамічного потенціалів для кристалічного $G_S(T)$ і рідкого $G_L(T)$ станів. Криві G_S і G_L існують по обидві сторони від точки плавлення $T_{пл}$, монотонно зменшуючись із температурою.



Оскільки більш стійкою є фаза з меншим значенням термодинамічного потенціалу, вище за $T_{пл}$ рідка фаза буде рівноважною, тверда – метастабільною; нижче за $T_{пл}$ рівноважною є тверда фаза, а метастабільною – рідка.

Область, в якій фаза знаходиться у стійкій рівновазі, називають областю *стабільності фази*. Якщо у присутності іншої фази дана фаза нестійка, то вона називається *метастабільною*. Метастабільним станам відповідає перегрітий кристал або переохолоджена рідина.

б) Фазові переходи II роду являють собою переходи, при яких хімічні потенціали μ_α і μ_β двох фаз та їх перші похідні за температурою або тиском відповідно рівні одна одній, а похідні більш високих порядків відрізняються:

$$\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T} = \frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}, \quad \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial p} = \frac{\partial \mu_\beta}{\partial p} \quad (11)$$

$$\frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial T^2} \neq \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial T^2} \quad \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial p^2} \neq \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial p^2} \quad \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial p \partial T} \neq \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial p \partial T} \quad (12)$$

4. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса. Правила Труттона та Гільдербранда.

Розглянемо рівноважні процеси, які проходять на лініях моноваріантних рівноваг. Для цього запишемо рівняння ізобарно-ізотермічного потенціалу (G) для двох фаз:

$$dG_1 = V_1 dp - S_1 dT \quad (1)$$

$$dG_2 = V_2 dp - S_2 dT \quad (2)$$

Оскільки дві фази знаходяться в рівновазі, то зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу дорівнює нулю ($\Delta G = 0$):

$$V_1 dp - S_1 dT = V_2 dp - S_2 dT \quad (3)$$

$$(S_2 - S_1) dT = (V_2 - V_1) dp \quad (4)$$

$$\frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{dp}{dT} \quad (5)$$

Для оборотніх ізотермічних процесів можна записати:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}, \quad (6)$$

де

Q – прихована теплота переходу однієї фази в іншу;

T – температура фазового переходу.

Підставляючи вираз (6) у (5) одержуємо:

$$\frac{Q}{T \Delta V} = \frac{dp}{dT}, \quad \text{або} \quad (7)$$

$$Q = T \frac{dp}{dT} \Delta V \quad (8)$$

Коли розглядати рівновагу двох фаз, одна з яких газоподібна (випаровування або сублімація), то об'ємом рідкої або твердої фаз можна знехтувати в порівнянні з об'ємом газоподібної фази, тоді $\Delta V = V_2$, де V_2 – об'єм одного моля газу. Оскільки $pV_2 = RT$, тоді $V_2 = RT/p$

Підставивши останню рівність в рівняння (8) отримаємо:

$$Q = T \frac{dp}{dT} \frac{RT}{p} = RT^2 \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} \quad (9)$$

Оскільки: $\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{d \ln p}{dT}$, то

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (\text{рівняння Клаузіуса-Клапейрона}) \quad (10)$$

4.1. Криві випаровування і сублімації.

Вважаючи, що в певному інтервалі температур прихована мольна теплота процесу постійна, то виходячи із рівняння (10) можна записати:

$$\ln p = -\frac{Q}{RT} + \text{const} \quad (11)$$

Перейшовши до десяткових логарифмів, отримаємо:

$$\lg p = -\frac{Q}{2,303 \cdot RT} + A, \quad (12)$$

де

$$A = \text{const}/2,303$$

Ввівши позначення $B = Q/2,303 \cdot R$ одержуємо рівняння залежності тиску від температури:

$$\lg p = A - \left(\frac{B}{T} \right), \quad (13)$$

Запишемо рівняння (11) для двох різних температур.

$$\ln p_1 = -\frac{Q}{RT_1} + const, \quad (14 a)$$

$$\ln p_2 = -\frac{Q}{RT_2} + const \quad (14 б)$$

Відніmemo від рівняння (14 б) рівняння (14 а). Отримаємо:

$$\ln p_2 - \ln p_1 = -\frac{Q}{RT_2} + const + \frac{Q}{RT_1} - const$$

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (15)$$

Перейдемо до десяткових логарифмів. Одержимо:

$$\lg\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{Q}{2,303R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (15)$$

Оскільки $B = Q/2,303 \cdot R$, то

$$\lg\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = B\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \quad (16)$$

де

p_1 – тиск насиченої пари при температурі T_1 ;

p_2 – тиск насиченої пари при температурі T_2 .

Рівняння (16) дає можливість визначити тиск насичених парів при температурі T_2 , знаючи його значення при температурі T_1 , і побудувати лінію моноваріантної рівноваги. При цьому інтервал температур $T_2 - T_1$ повинен бути невеликим, і таким щоб теплоту випаровування і сублімації можна було вважати постійною.

Визначимо із рівняння Клаузіуса-Клапейрона ($Q = T \frac{dp}{dT} \Delta V$) величину $\left(\frac{dp}{dT}\right)$

для процесів сублімації і випаровування:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{вип}} = \frac{Q_{\text{вип}}}{T(\Delta V)_{\text{вип}}} \quad (17)$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{субл}} = \frac{Q_{\text{субл}}}{T(\Delta V)_{\text{субл}}}, \quad (18)$$

де

$Q_{\text{вип}}$ – прихована теплота випаровування;

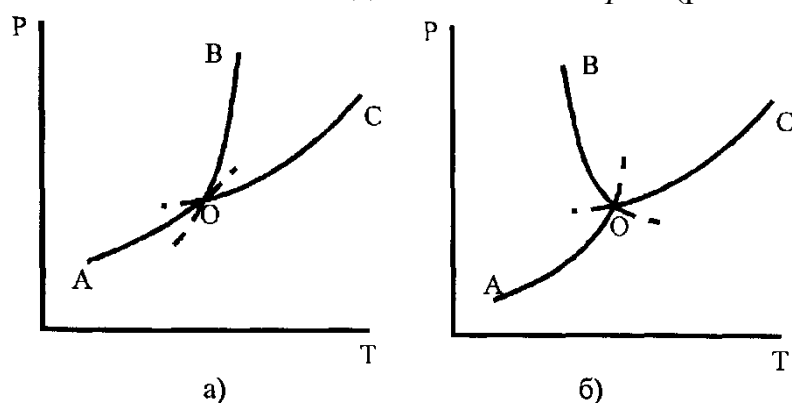
$Q_{\text{субл}}$ – прихована теплота сублімації.

Значення dp/dT буде більшим там, де більший чисельник, оскільки зміна об'єму однакова при одній і тій же температурі. Із закону Гесса відомо, що прихована теплота сублімації дорівнює сумі прихованих теплот плавлення і випаровування: $Q_{\text{субл}} = Q_{\text{пл}} + Q_{\text{вип}}$.

А отже $Q_{\text{субл}} > Q_{\text{вип}}$. Тому при одній і тій же температурі крива сублімації іде більш круто, ніж крива випаровування.

4.2. Крива плавлення (ОВ).

Вплив тиску на температуру плавлення є незначним, але в одних випадках при підвищенні тиску температура плавлення понижується (наприклад H_2O), а в інших – підвищується (наприклад сірка). Із виразу: $\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta V}{Q_{\text{пл}}}$, де $Q_{\text{пл}}$ – прихована теплота плавлення, видно, що пониження або підвищення температури плавлення при зміні тиску, залежить від знаку $\Delta V = V_{\text{рід}} - V_{\text{тв}}$. Якщо при плавленні об'єм зменшується, то значення $\frac{dT}{dp}$ буде від'ємне і при підвищенні тиску температура плавлення понижується. Якщо ж при плавленні об'єм збільшується, то $\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta V}{Q_{\text{пл}}}$ буде додатнім і при підвищенні тиску температура підвищується. Виходячи із вище сказаного, p - T діаграми однокомпонентних систем ділять на *тип сірки* (рис. 3 а) та *тип води* (рис.3 б).



4.3. Ентропія випаровування.

Мольна ентропія випаровування $\Delta S_{\text{вип}} = \Delta H_{\text{вип}} / T_{\text{кин}}$ рівна різниці $S_{\text{пару}} - S_{\text{рідини}}$. Оскільки $S_{\text{пару}} \gg S_{\text{рідини}}$, то можна вважати що $\Delta S_{\text{вип}} \approx S_{\text{пару}}$. Наступне допущення полягає в тому, що пару вважають ідеальним газом. Звідси витікає приблизна постійність мольної ентропії випаровування рідини при температурі кипіння, яка називається правилом Трутона.

Правило Трутона: Мольна ентропія випаровування будь-якої рідини складає величину порядку 88 Дж/(моль·К) за мольного об'єму 22,4 л/моль.

Правило Трутона дозволяє визначити ентальпію випаровування рідини по відомій температурі кипіння, а потім за рівнянням Клаузіуса-Клапейрона визначити положення лінії моноваріантної рівноваги рідина – пара на фазовій діаграмі.

Правило Гільдебранта (1915), аналогічне правилу Трутона, виконується більш точно.

Правило Гільдебранта: Мольна ентропія випаровування будь-якої рідини складає величину порядку 88 Дж/(моль·К) за мольного об'єму 49 л/моль.

різного компонентного складу.

В правій частині рисунку представлено діаграму стану двохкомпонентної системи, яка побудована за кривими охолодження.

Розглянемо більш детально криві охолодження. Ці криві, як видно із рисунка характеризуються наявністю чітко виражених “зупинок” – a , b , c , d , e , f і g .

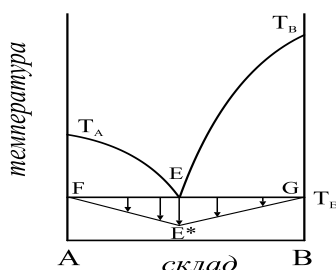


Рис. 2. Побудова трикутника Таммана

Тривалість цих зупинок тим більша, чим ближче склад суміші до евтектичного складу (точка E). Відкладаємо перпендикулярно до евтектичної лінії FG відрізки, довжина яких пропорційна тривалості “зупинок”. Сполучаємо відкладені відрізки лініями і отримуємо трикутник FGE^* , який називають трикутником. За допомогою трикутника Таммана можна точно встановити склад евтектичного сплаву.

2. Діаграми стану конденсованих двохкомпонентних систем із необмеженою взаємною розчинністю компонентів в рідкому і твердому стані. Правило важеля.

Взаємодія між компонентами у багатокомпонентних системах має складний характер. Зупинимось на трьох основних типах фазових станів при взаємодії різнорідних компонентів:

1. Сполуки. Ознакою того, що дана фаза відноситься до хімічних сполук, є наявність хімічного зв'язку між складовими компонентами і відмінність її кристалічної ґратки від ґраток елементів, з яких вона утворена.

2. Тверді розчини. Ознакою утворення твердого розчину є збереження типу кристалічної ґратки компонента розчинника, але з іншими розмірами елементарної комірки. Звідси випливає, що необмежена розчинність можлива тільки в тому випадку, коли вихідні компоненти мають ґратку одного або спорідненого типів (*ізоморфні*).

Компоненти можуть утворювати розчини необмеженої та обмеженої розчинності з різним ступенем цього обмеження і різною температурною залежністю межі насичення розчину. На основі розчинника (хімічного елементу) можливі два типи твердих розчинів.

а) Розчини заміщення: атоми розчиненого елементу займають позиції атомів розчинника у вузлах кристалічної ґратки, тобто заміщують їх.

б) Розчини включення: атоми розчиненого елементу займають міжвузлові позиції (пустоти) у ґратці розчинника, включаючись між атомами останнього. У цьому випадку атоми, що розчиняються, повинні бути значно меншими від атомів розчинника.

Необмежена розчинність можлива тільки у розчинах заміщення.

Якщо твердий розчин утворюється на основі сполуки, то до вказаних двох можливих типів твердих розчинів додається третій:

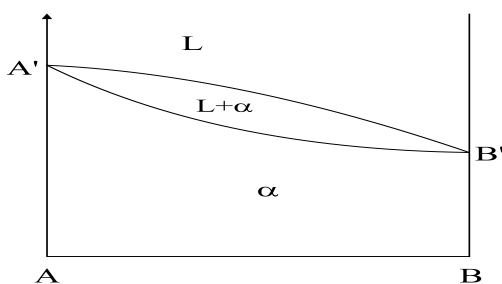
в) *Розчини віднімання*: один з елементів, що утворює сполуку, присутній у кількості, що перевищує формульну (ніби розчинений у сполуці стехіометричного складу), але при цьому займає у кристалічній ґратці сполуки властиві йому позиції, а відповідна частина позицій другого елементу залишається незайнятою (вакантною).

Тверді розчини всіх типів можуть бути *упорядкованими і неупорядкованими*.

3. Механічні суміші утворюються з двох (або більше) фаз. Фазами, що утворюють суміш, можуть бути елементи або сполуки, а також тверді розчини на їх основі. Утворення сумішей відбувається або за рахунок виділення другої фази із пересичених розчинів, або шляхом евтектичних і перитектичних перетворень.

Серед систем із необмеженою взаємною розчинністю компонентів в рідкому і твердому стані можна виділити дві групи діаграм стану.

2.1 Діаграма стану з плавними кривими початку і закінчення кристалізації компонентів.



Лінія $A'B'$ (верхня частина) називається ліквідусом системи, або кривою початку кристалізації рідкого розчину L . Вище цієї кривої всі сплави, які утворені компонентами A і B є однофазними, і знаходяться в рідкому стані. Крива ліквідуса показує як змінюється температура початку кристалізації сплавів в залежності від їх хімічного складу.

Лінія $A'B'$ (нижня частина) називається солідусом системи, або кривою закінчення кристалізації твердого α -розчину.

Рис. 3. Діаграма стану з утворенням твердих розчинів (1-й тип за Розебомом).

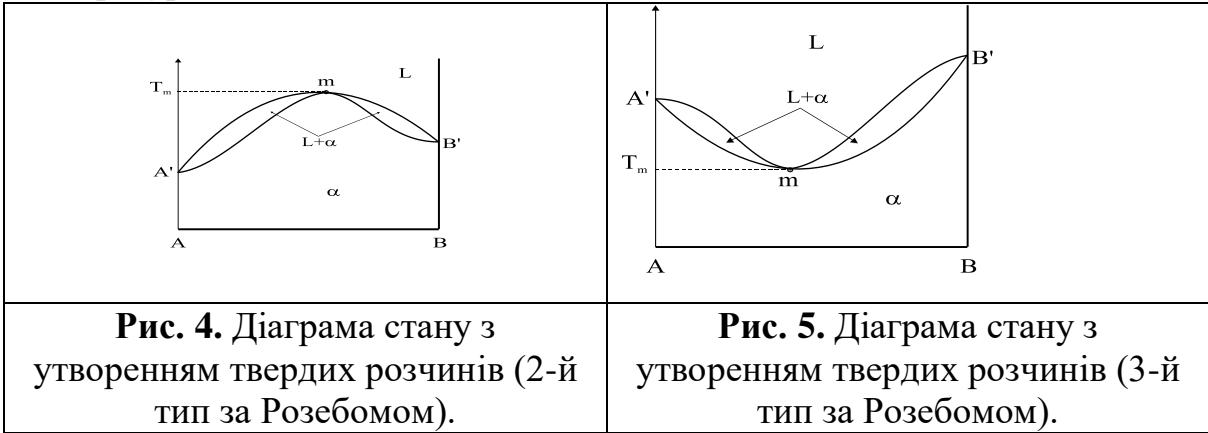
При температурах нижче цієї кривої всі сплави також однофазні, але знаходяться в твердому стані. В інтервалі температур між кривими ліквідуса і солідуса, який називається інтервалом кристалізації, всі сплави складаються із двох фаз – рідини L і кристалів α -твердого розчину. Криві ліквідуса і солідуса відображають склади насичених один відносно одного рідких L і твердих α -розчинів. В межах однофазних областей рідкі L і тверді α -розчини є насиченими.

Діаграму стану з плавними кривими початку і закінчення кристалізації компонентів іноді називають діаграмою із неперервним рядом твердих розчинів.

2.2 Діаграми стану з екстремальними точками на кривих початку і закінчення кристалізації компонентів.

При утворенні неперервних рядів твердих розчинів на кривих ліквідуса і солідуса спостерігається точка максимуму або мінімуму. В цих точках криві

ліквідуса і солідуса дотикаються одна до одної і до них можна провести спільну дотичну лінію. Сплав, який відповідає на діаграмі точці m має нульовий інтервал кристалізації, а також однакові склади рідини і кристалів при температурі T_m .



2.3 Правило важеля.

За допомогою правила важеля можна визначити відносні кількості рівноважних фаз в будь-якому сплаві при будь-якій температурі в інтервалі кристалізації.

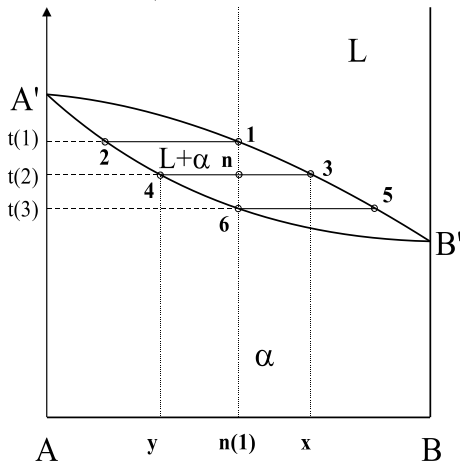


Рис. 6. Правило важеля.

Визначимо в сплаві n_1 при температурі t_2 частку α_4 кристалів і частку рідини L_3 , а також кількісне співвідношення між ними.

Вміст компонента А в α_4 - кристалах визначається довжиною відрізка B_y , а в рідині L_3 – довжиною відрізка B_x . Нехай маса α_4 -кристалів дорівнює m_α , а маса рідини L_3 дорівнює m_L , тоді кількість компонента А в α_4 -кристалах визначається добутком $B_y \cdot m_\alpha$, а в рідині L_3 – добутком – $B_x \cdot m_L$.

Загальний вміст компонента А в сплаві n_1 визначається сумою: $B_y m_\alpha + B_x m_L$.

Вміст компонента А в сплаві n_1 можна визначити через довжину відрізка B_{n_1} , тоді

$$B_{n_1} = B_y m_\alpha + B_x m_L \tag{1}$$

де $m_\alpha + m_L = 1$ або $m_L = 1 - m_\alpha$

Тоді

$$\begin{aligned} B_{n_1} &= B_y m_\alpha + B_x (1 - m_\alpha) \\ B_{n_1} &= B_y m_\alpha + B_x - B_x m_\alpha \end{aligned} \tag{2}$$

Із рисунка видно, що

$$B_y - B_x = x \tag{3}$$

$$B_y - B_x = y \tag{4}$$

Підставивши рівняння (4) та (5) в рівняння (2) отримаємо:

$$n_1 x = m_\alpha \cdot y_1$$

$$m_\alpha = \frac{n_1 x}{y_1} - \text{маса } \square\text{-кристалів} \quad (5)$$

Підставивши у вираз $m_L = 1 - m_\alpha$ рівняння (5) отримаємо:

$$m_L = \frac{n_1 y}{y_1} - \text{маса рідини} \quad (6)$$

Поділимо рівняння (5) на рівняння (6).

$$\frac{m_\alpha}{m_L} = \frac{\frac{n_1 x}{y_1}}{\frac{n_1 y}{y_1}} = \frac{n_1 x}{n_1 y} \cdot \frac{y_1}{y_1} \quad (7)$$

Останню формулу можна переписати в такому вигляді:

$$m_\alpha = \frac{n_3}{34} \quad m_L = \frac{n_4}{34}$$

$$\frac{m_\alpha}{m_L} = \frac{n_3}{n_4} - \text{правило важеля.} \quad (8)$$

Якщо відношення відрізків $n_3/34$ і $n_4/34$ домножити на 100 %, то замість часток рівноважних фаз отримаємо їх відносні кількості виражені у відсотках. Відносні кількості рівноважних фаз обернено пропорційні довжинам відрізків, на які ділить фігуративна точка сплаву коноду при даній температурі.

3. Діаграми стану конденсованих двохкомпонентних систем із необмеженою взаємною розчинністю компонентів в рідкому стані і обмеженою розчинністю в твердому стані.

3.1 Діаграма стану перитектичного типу.

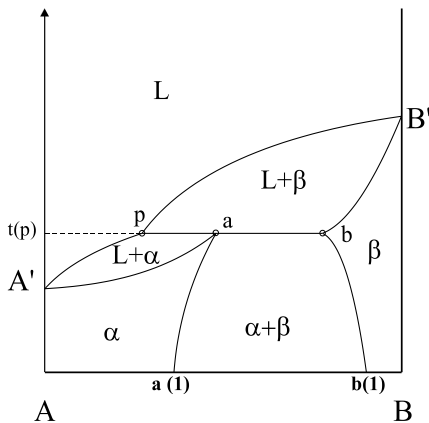
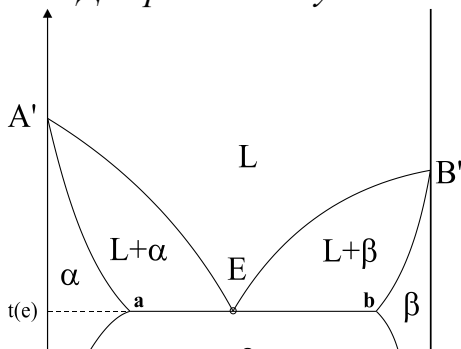


Рис. 7. Діаграма стану перитектичного типу (4-й тип за Розебомом).

- 1) Ліквідус системи – $A'p$, pB' ;
- 2) солідус системи – $A'a$, bB' ;
- 3) сольвус системи – $aa(1)$, $bb(1)$;
- 4) P – перитектична точка;
- 5) pb – перитектична горизонталь;
- 6) $L + \alpha \rightleftharpoons \beta$ – перитектична рівновага;
- 7) L – рідина;
- 8) α – твердий розчин на основі компонента A ;
- 9) β – твердий розчин на основі компонента B .

3.2 Діаграма стану евтектичного типу.



- 10) Ліквідус системи – $A'E$, EB' ;
- 11) солідус системи – $A'a$, bB' ;
- 12) сольвус системи – $aa(1)$, $bb(1)$;
- 13) E – евтектична точка;

- 14) ab – перитектична горизонталь;
 15) $L \rightleftharpoons \beta + \alpha$ – евтектична рівновага;
 16) L – рідина;
 17) α – твердий розчин на основі компонента A ;
 18) β – твердий розчин на основі компонента B .

Рис. 8. Діаграма стану евтектичного типу (5-й тип за Розебомом).

4. Діаграми стану конденсованих двохкомпонентних систем із утворенням сполук. Бертоліди і дальтоніди.

4.1 Діаграма стану з конгруентною сполукою.

Сполука називається конгруентною, якщо при її плавленні склад твердої і рідкої фаз є однаковим. Діаграми, на яких сполука плавиться конгруентно називаються діаграмами із відкритим максимумом (рис. 9). Діаграму стану з конгруентною сполукою можна розглядати як комбіновану, тобто таку яка складається із двох діаграм евтектичного типу.

Діаграма стану з інконгруентною сполукою.

Сполука називається інконгруентною, якщо при її плавленні склад твердої і рідкої фаз є різним. Діаграми, на яких сполука плавиться інконгруентно, називаються діаграмами із відкритим максимумом (рис. 10).

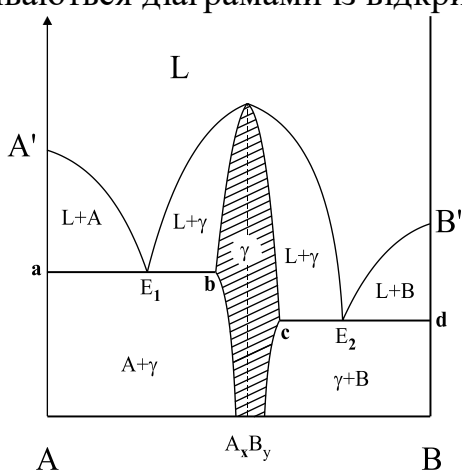


Рис. 9. Діаграма стану з конгруентною сполукою.

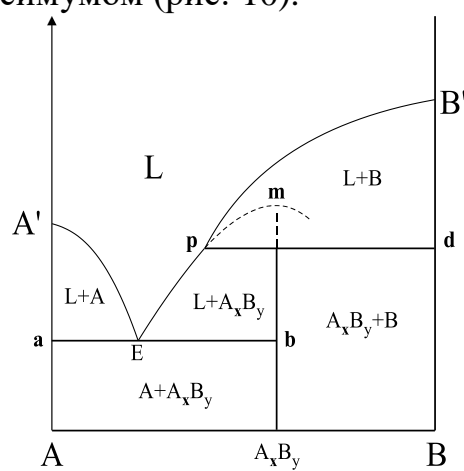


Рис. 10. Діаграма стану з інконгруентною сполукою.

4.3 Бертоліди і дальтоніди.

Якщо хімічна сполука A_xB_y практично не дисоціює при плавленні, то криві ліквідусу і солідусу γ -розчину на основі сполуки A_xB_y перетинаються під кутом, утворюючи максимум у *дистектичній* точці з гострою вершиною (рис. 11 а). Тоді до кривих ліквідусу і солідусу у дистектичній точці m' можна провести дві дотичні. Чим менше дисоціює хімічна сполука при плавленні, тим більш гострими вершинами характеризуються криві солідусу і ліквідусу біля дистектичної точки. Такі сполуки називаються дальтонідами.

Якщо хімічна сполука стійка у твердому стані, але помітно дисоціює у рідкому стані (при плавленні), то криві солідусу залишаються з гострою вершиною, а крива ліквідусу має плавний характер (рис. 11 б). У цьому випадку до кривих ліквідусу і солідусу можна провести спільну дотичну. Такі сполуки називаються *бертолідами*.

При дисоціації хімічної сполуки у твердому і рідкому стані, максимум на кривих ліквідусу і солідусу стає пологим. Криві ліквідусу і солідусу дотикаються одна до одної у дистектичній точці і мають спільну дотичну (рис. 11 в).

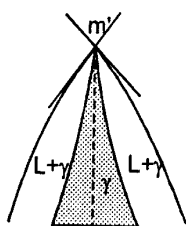


Рис. 11 а. Сполука дальтонідного складу

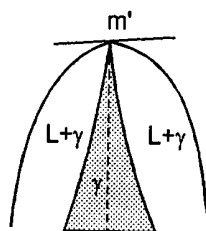


Рис. 11 б. Сполука бертолідного складу.

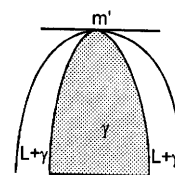


Рис. 11 в. Сполука бертолідного складу.

Лекція № 10

Тема: Фазові рівноваги. Трикомпонентні системи

План лекції

1. Методи зображення складу трикомпонентних систем.
2. Об'ємна діаграма температура-склад для найпростішої трикомпонентної системи. Ізотермічні перерізи. Проекція поверхні ліквідуса.
3. Об'ємна та плоска діаграми системи з утворенням подвійної сполуки з конгруентною точкою плавлення. Ізотермічні перерізи.

1. Методи зображення складу трикомпонентних систем.

Правило фаз Гіббса для трикомпонентних конденсованих систем записується у вигляді:

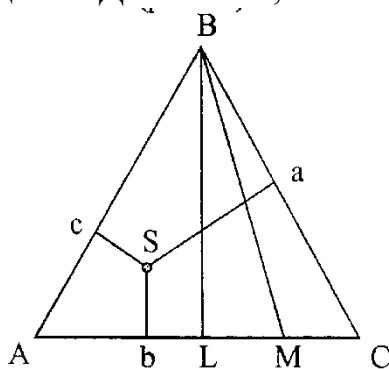
$$C = K - \Phi + 1 = 3 - \Phi + 1 = 4 - \Phi.$$

Варіантність системи в залежності від числа фаз має такі значення:

$\Phi = 1$	$C = 3$	—	триваріантна рівновага;
$\Phi = 2$	$C = 2$	—	диваріантна рівновага;
$\Phi = 3$	$C = 1$	—	моноваріантна рівновага;
$\Phi = 4$	$C = 0$	—	нонваріантна рівновага.

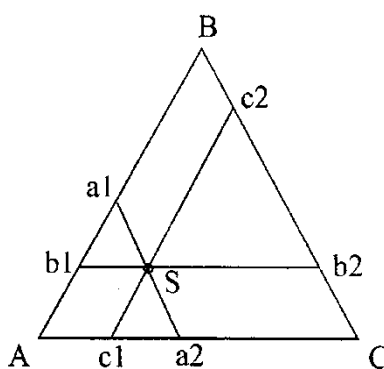
Як бачимо, максимальне число фаз, що перебувають у рівновазі в трикомпонентних конденсованих системах, дорівнює чотирьом.

Для зображення складу систем із трьох компонентів (А, В, С) потрібно використовувати площину. Геометричною фігурою, на площині якої зображують склад потрійних сплавів, служить рівносторонній концентраційний трикутник, введений Д. Гіббсом, К. Стоксом і Г. Розебумом.



(рис. 1 а)

Трикутник Гіббса



(рис. 1 б)

Трикутник
Розебума

У вершинах трикутника знаходяться компоненти А, В, С, три рівні сторони А – В, В – С, А – С зображують відповідні подвійні системи, а площа, обмежена сторонами трикутника, використовується для зображення потрійних сплавів системи А – В – С. Склад сплавів виражають у частках або процентах

(вагових, мольних, атомних).

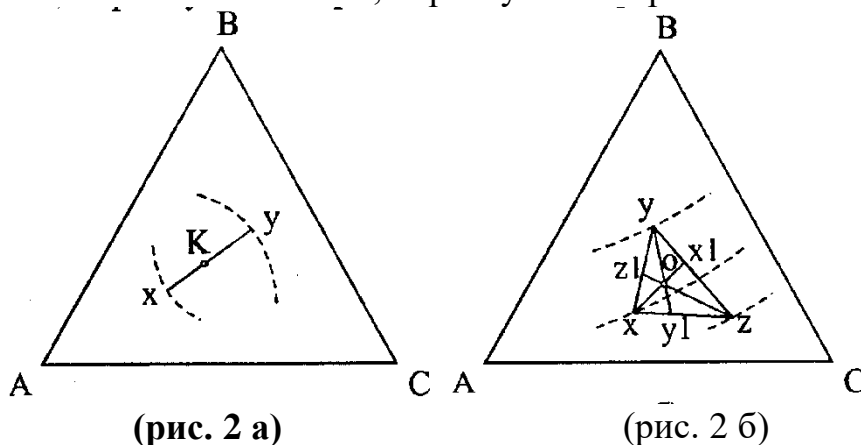
При вираженні складу сплавів **методом Гіббса** використовується положення про те, що сума довжин перпендикулярів (aS , bS , cS), які опущені із точки (S), що знаходиться всередині рівностороннього трикутника, на його сторони, є величина стала і дорівнює його висоті (BL). Якщо висоту BL прийняти рівною за одиницю (1) або (100%), то перпендикуляри aS , bS і cS вказують на вміст відповідних компонентів A , B , C у даній точці.

При побудові трикутної діаграми за **методом Розебума** сторону рівностороннього трикутника приймають за одиницю, або 100%. Через точку потрібного сплаву проводяться прямі, паралельні сторонам трикутника (a_1a_2 , b_1b_2 , c_1c_2). Вміст компонентів у потрібному сплаві визначається відрізками: a_1B або a_2C (вміст компонента A), b_1A або b_2C (компонента B), c_1A або c_2B (компонента C).

Із властивостей концентраційного трикутника випливає:

1. Сплави, які знаходяться на прямій, що паралельна одній із сторін концентраційного трикутника, мають постійний вміст того компонента, який знаходиться у вершині трикутника, розташованій навпроти цієї прямої. Так, у сплавах прямої b_1b_2 буде постійний вміст компонента B (рис. б).
2. Всі сплави прямої, яка проходить через одну із вершин концентраційного трикутника, характеризуються постійним співвідношенням компонентів, що знаходяться у вершинах, розташованих по обидві сторони від цієї прямої. Наприклад, сплави прямої BM мають постійне співвідношення компонентів A і C (рис. а).
3. Сплави, які розташовані на висоті концентраційного трикутника (BL , рис. а), характеризуються однаковим вмістом тих компонентів, що знаходяться у вершинах концентраційного трикутника по обидві сторони від висоти (A і C для висоти BL).

Правило важеля і центра тяжіння трикутника. В залежності від зовнішніх умов і характеру діаграми стану, потрібний сплав може бути одно-, дво-, три- або чотирифазним. Відносні кількості рівноважних фаз у двофазних потрібних сплавах можна визначити, користуючись правилом важеля



Визначення складу рівноважних фаз за правилом важеля (а) і центра тяжіння трикутника (б)

Геометричним зображенням рівноваги між двома фазами є лінія, у нашому випадку конода x_y , яка проходить через фігуративну точку сплаву K і з'єднує фази x і y . Правило важеля для знаходження відносних кількостей фаз у двофазних потрійних сплавах таке саме, як і для двофазних сплавів двокомпонентних систем. Відносна кількість фази x визначається відношенням відрізків K_y/x_y , а фази y – відношенням відрізків Kx/x_y .

Якщо потрійний сплав за даних умов складається із трьох рівноважних фаз x , y , z (рис. б), то для визначення їх відносних кількостей користуються правилом центра тяжіння трикутника. З'єднавши рівноважні фази конодами x_y , yz , xz , одержимо конодний трикутник x_yz , який є геометричним зображенням рівноваги трьох фаз. Через вершини цього трикутника і фігуративну точку сплаву O проведемо прямі xx_1 , yy_1 , zz_1 . Відносні кількості рівноважних фаз x , y , z виражаються співвідношеннями відрізків: $x = ox_1/xx_1$, $y = oy_1/yy_1$, $z = oz_1/zz_1$. Фігуративна точка сплаву O , який складається із трьох фаз x , y і z завжди буде знаходитись всередині конодного трикутника x_yz . Якщо фігуративна точка сплаву O при зміні умов перейде на якусь зі сторін конодного трикутника, то сплав цієї точки буде двофазним.

2. Об'ємна діаграма температура-склад для найпростішої трикомпонентної системи. Ізотермічні перерізи. Проекція поверхні ліквідуса.

Розглянемо де-яку потрійну систему $A - B - C$, яка утворена трьома компонентами A , B і C , які необмежене розчинні в рідкому стані, а в твердому стані не утворюють твердих розчинів. Склад такої системи будемо зображати методом Гіббса-Розебума за допомогою тригранної призми. Якщо в такій системі взяти розплавлену суміш із трьох компонентів з довільним їх вмістом, то при охолодженні такої суміші спочатку, як правило, буде викристалізовуватись один із компонентів. При охолодженні сплавів певного компонентного складу із розплаву може викристалізовуватись два або три компоненти. Процес при якому викристалізовується лише один компонент (A , B або C) називається первинною кристалізацією. Після процесу первинної кристалізації із того ж самого сплаву проходить процес вторинної кристалізації (викристалізовується два компоненти $A + B$, $B + C$ або $A + C$).

За вторинною кристалізацією завжди слідує процес третинної кристалізації ($A + B + C$). Розглянемо будову проекції поверхні ліквідусу такої потрійної системи.

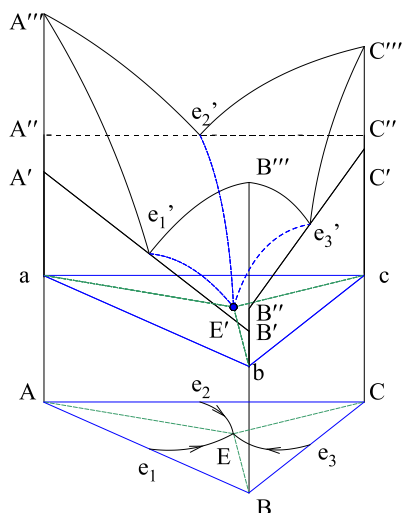


Рис. 3. Об'ємна діаграма найпростішої трикомпонентної системи.

Поверхнею ліквідуса називається така поверхня, при досягненні якої фігуративною точкою розплавленої системи, при охолодженні останньої розпочинається процес кристалізації. Поверхня ліквідуса даної системи проходить через точки A' , B' і C' , які відповідають температурам плавлення чистих компонентів, а також через лінії ліквідусу $A'e_1B'$, $B'e_3C'$ і $C'e_2A'$ бінарних систем $A - B$, $B - A$ і $C - A$ відповідно. В цілому поверхня ліквідуса складається із трьох частин $A'e_2E'e_1$, $B'e_1E'e_3$ і $C'e_3E'e_2$, які називаються полями первинної кристалізації.

Ці поля попарно перетинаються по кривих $e_1'E'$, $e_3'E'$ і $e_2'E'$, які відповідають кристалізації подвійних евтектик $A + B$, $B + C$ і $C + A$ і називаються лініями вторинної кристалізації.

Три поля первинної кристалізації і три лінії вторинної кристалізації перетинаються в одній спільній точці E' , для якої притаманними є такі властивості:

1. ця точка є самою низькою точкою ліквідуса і тому відповідає самому низькоплавкому сплаву системи;
2. точка E' зображує третинну кристалізацію і називається потрійною евтектичною точкою. Сплав і температура, які відповідають цій точці, називаються евтектичними.

Для зображення поверхні ліквідусу потрійної системи на площині, використовують її ортогональну проекцію на площину концентраційного трикутника, яку називають проекцією поверхні ліквідусу. На цьому трикутнику точки A , B і C відповідають чистим компонентам; відрізки $A-B$, $A-C$ і $B-C$ відповідають подвійним системам; точки e_1' , e_2' і e_3' відповідають подвійним евтектикам; площини Ae_2Ee_1 , Be_1Ee_3 і Ce_3Ee_2 відповідають проекціям полів первинної кристалізації; криві Ee_1 , Ee_2 і Ee_3 – проекції ліній вторинної кристалізації, точка E – проекція евтектичної точки E' .

Солідус даної потрійної системи зображений площиною рівностороннього трикутника abc , який проходить через точку потрійної евтектики E' паралельно до площини концентраційного трикутника ABC . Площину рівностороннього трикутника abc називають площиною закінчення кристалізації сплавів даної

потрійної системи.

Досить часто, для характеристики процесів, які проходять у потрійній системі використовують так звані ізотермічні перерізи (при $T = const$). На рисунку 4 зображено деякі характерні ізотермічні перерізи найпростішої трикомпонентної системи евтектичного типу.

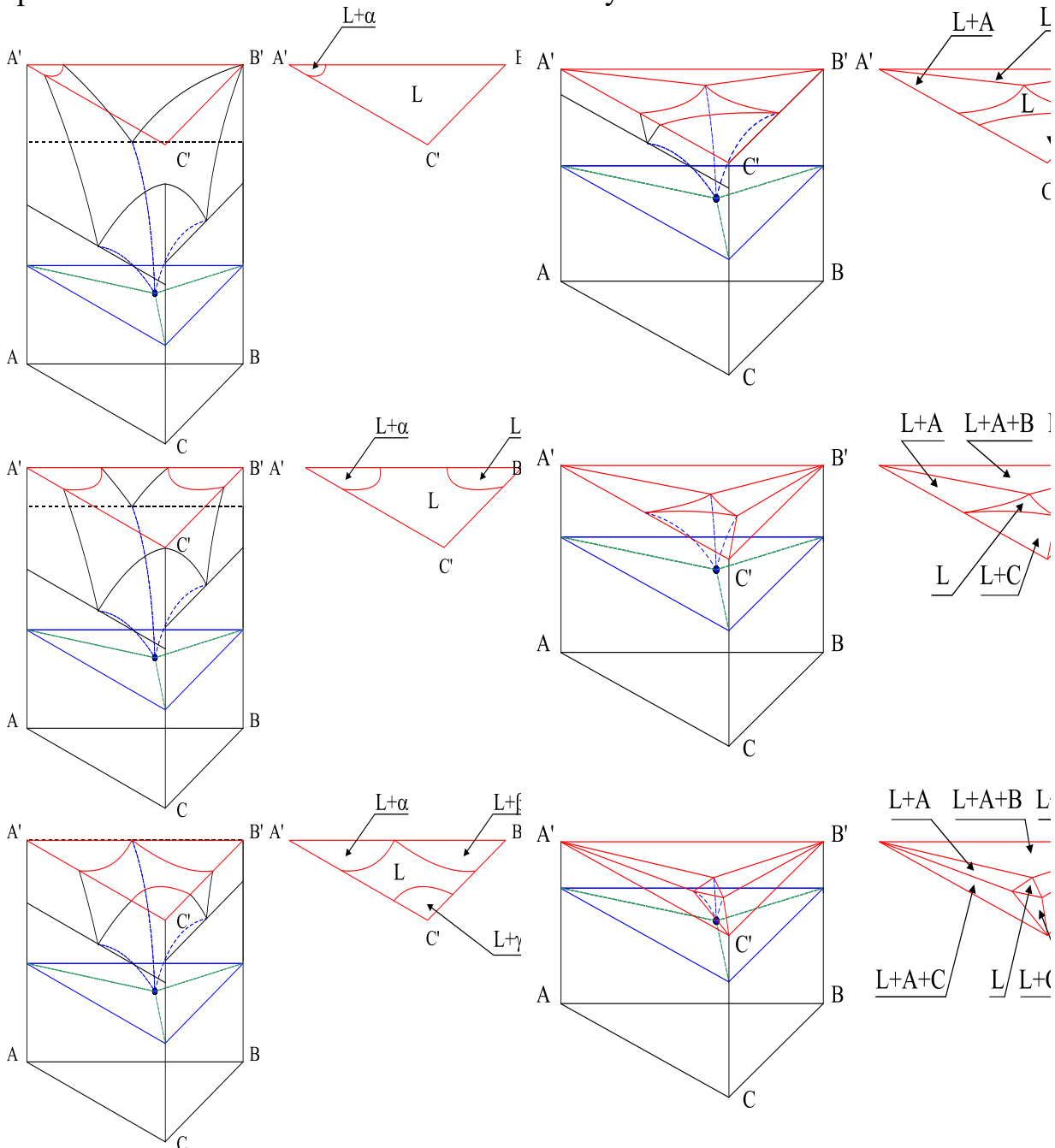


Рис. 4. Ізотермічні перерізи найпростішої трикомпонентної системи.

3. Об'ємна та плоска діаграми системи з утворенням подвійної сполуки з конгруентною точкою плавлення. Ізотермічні перерізи.

Якщо в одній з подвійних систем (наприклад $A-B$) потрійної системи $A-B-C$ утворюється хімічна сполука M , яка має конгруентний характер плавлення і утворює з компонентами A , B і C відповідно подвійні евтектики e_1 ,

e_2 і e_5 , то потрійну систему $A-B-C$ можна представити у вигляді двох елементарних евтектичних систем.

Провівши пряму MC а також криві e_1E_1 , e_4E_1 , e_5E_1 , e_2E_2 , e_3E_2 , e_5E_2 кристалізації п'яти подвійних евтектик, які перетинаються в двох потрійних евтектичних точках E_1 і E_2 одержимо дві елементарні системи $A-M-C$ і $M-B-C$. У кожній з цих елементарних систем є чотирьохфазна евтектична рівновага $L_{E_1} \Leftrightarrow A+M+C$ і $L_{E_2} \Leftrightarrow M+B+C$.

Ізотермічні перерізи в такій складній системі є аналогічними до попередньої системи, але мають більш складніший характер.

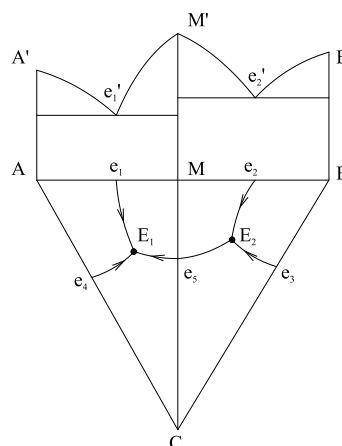


Рис. 5. Розгорнута діаграма стану трикомпонентної системи із бінарною конгруентною сполукою.

Лекція № 11

Тема: Предмет статистичної термодинаміки

План лекції

1. Предмет статистичної термодинаміки
2. Макроскопічний і мікроскопічний опис стану системи
3. Мікроскопічний опис стану методом класичної механіки
4. Мікроскопічний опис стану з допомогою квантової механіки
5. Два види середніх величин: Мікроканонічні і канонічні

1. Предмет статистичної термодинаміки

Крім термодинамічного моменту в кінці XIX століття почав застосовуватись молекулярно-кінетичний метод. Максвелом, Больцманом, Клаузіусом була створена кінетична теорія газів. В кінці минулого століття Гіббс спробував застосувати молекулярно-кінетичну теорію до систем які знаходяться в стані термодинамічної рівноваги, це привело до створення нової науки—статистичної фізики. Вона вивчає методом теорії імовірності системи, які складаються з великого числа частинок, будуючись на властивостях і законах руху цих частинок. Великого розвитку здобула ця наука в 20 р.р., коли виникли квантові уявлення.

Особливістю систем, котрі побудовані з великого числа частинок є відсутність можливості задати початкові умови. Під початковими умовами в класичній механіці розуміють значення координат і швидкостей частинок в початковий момент часу. Для таких систем число початкових умов є дуже великим і їх не можна визначити експериментально. Але без знання початкових умов не можна проінтегрувати рівняння руху, тому статистична фізика базується на законах статистичної механіки, науки, яка не потребує знання початкових умов. Методи статистичної фізики дозволяють обґрунтувати основні положення термодинаміки.

Статистична термодинаміка є частиною статистичної фізики, що вивчає системи, які знаходяться в стані термодинамічної рівноваги. Методи статистичної термодинаміки, ґрунтуючись на властивостях і законах руху частинок, з яких побудована система (наприклад, газ, кристал), дозволяють обчислювати різні фізичні величини в стані термодинамічної рівноваги. Зокрема вони дають змогу знайти статистичне трактування основних термодинамічних величин: температури, ентропії, вільних енергій Гіббса тощо.

2. Макроскопічний і мікроскопічний опис стану системи

В класичній термодинаміці опис стану системи здійснюється невеликим числом параметрів, які можна виміряти безпосередньо. Для системи, яка знаходиться за певних зовнішніх умов, що задаються координатами зовнішніх тіл й умовами теплового обміну з навколишнім середовищем, макроскопічні властивості системи набувають значень, які практично не змінюються із часом. Це означає, що система знаходиться в стані термодинамічної рівноваги. Така рівновага називається стійкою, якщо за невеликих довільних змін зовнішніх

умов вона може повертатись до початкового стану після усунення цих зовнішніх впливів. Досягнення стану термодинамічної рівноваги є поступовим. По мірі досягнення рівноваги мікроскопічні властивості змінюються, приймаючи через достатньо великий проміжок часу практично постійних значень.

Макроскопічний стан системи, що знаходиться в умовах термодинамічної рівноваги може бути описаний значеннями зовнішніх параметрів a_1, a_2, a_3, \dots і температури навколишнього середовища, або значеннями цих параметрів a_1, a_2, a_3, \dots і величиною внутрішньої енергії системи E .

В стані термодинамічної рівноваги рівноважний, наприклад, потенціал Гіббса набуває мінімального значення, так само як і енергія Гельмгольца, ентальпія та внутрішня енергія.

Якщо система ізольована (замкнена), то внутрішня енергія буде незмінною, а ентропія системи, яка прийшла до стану термодинамічної рівноваги, буде максимальною. Стан газу, який складається з однакових молекул з макроскопічної точки зору може бути заданий температурою і об'ємом (зовнішній параметр), або температурою і енергією. Для складних систем, які побудовані з молекул різного роду, макроскопічний стан системи описують не тільки температурою і об'ємом, а й концентраціями C . Але в загальному, навіть, і для складної системи число параметрів, які описують макроскопічний стан буде невеликим.

Складнішим є опис систем, які не знаходяться в стані рівноваги. Макростани таких систем описуються параметрами, які характеризують стан окремих частин системи. Число параметрів буде набагато більше, ніж для рівноважних систем. Макроскопічний опис стану, котрий використовується в класичній термодинаміці, не враховує молекулярний стан системи. Реальне існування молекул та інших частинок робить можливим застосування поруч із макро- і мікроскопічного опису. Мікроскопічний опис характеризує систему величинами, які якомога детальніше характеризують стан кожної частинки. Цей опис буде різний, залежно від того, чи можна застосовувати до частинок закони класичної механіки або користуватися квантово-механічними уявленнями.

Перші роботи із статистичної механіки з описом мікростанів з допомогою класичної термодинаміки дали цінні результати, але виявилось, що лише з допомогою квантово-механічного методу можна достатньо і в повній мірі зробити мікроскопічний опис стану системи. З допомогою класичної механіки можна описати лише стан системи в певних граничних випадках.

3. Мікроскопічний опис стану методом класичної механіки

Нехай система складається із N однакових частинок. Кожна частинка характеризується трьома координатами (x_i, y_i, z_i) і трьома імпульсами $(m_i v_{xi}, m_i v_{yi}, m_i v_{zi})$. Має бути $3N$ координат і $3N$ імпульсів. Це в тому випадку, якщо кожна частинка володіє трьома ступенями свободи. Якщо ж частинка володіє п'ятьма ступенями свободи, то для мікроскопічного опису системи для 1 моль двохатомного газу потрібно $5N_A$ координат і $5N_A$ імпульсів. У загальному випадку, якщо кожна частинка має r ступенів свободи, то треба задати $\ell = r N$

узагальнених координат $q_1, q_2, q_3 \dots$ узагальнених координат і узагальнених імпульсів p_1, p_2, p_3, \dots . Якщо система складається з декількох видів частинок, наприклад N_1 частинок з r_1 ступенями свободи, N_2 частинок з r_2 ступенями свободи, то для опису мікростану треба задати $\ell = N_1 r_1 + N_2 r_2$ узагальнених координат і стільки ж узагальнених імпульсів.

Мікроскопічний стан системи прийнято зображати точкою в 2ℓ -вимірному евклідовому просторі, де ℓ – кількість координат, кількість компонентів імпульсу. Ця точка називається фазовою точкою, а простір – фазовим простором. Із бігом часу стан системи змінюється, і фазова точка буде описувати в просторі лінію, яка називається фазовою траєкторією. Рух частинок відбувається у звичайному просторі, а фазовий простір застосовується для графічного зображення мікростану системи.

Для систем, які вивчаються у статистичній термодинаміці, фазовий простір має дуже велике число вимірів. Для 1 моля одноатомного газу отримаємо $6N_A \approx 36 \cdot 10^{23}$ вимірів. Для таких систем не можна одночасно визначити експериментальне положення фазової точки (мікростан) в конкретний момент часу, і тому не можливо проінтегрувати диференціальне рівняння механіки, і для цього використовують особливі методи статистичної механіки, які розглядають множини мікростанів, сумісних із заданими зовнішніми умовами, і обчислюються за множиною середніх значень фізичних величин.

4. Мікроскопічний опис стану методом квантової механіки

Опис мікростанів методом класичної механіки є наближеним. Рух мікрочастинок підкоряється законам квантової механіки і, природно, це слід враховувати, беручи до уваги дві дуже суттєві умови:

1) Для квантово-механічних систем принципово не можна одночасно виміряти координати та імпульс (не можна задати точку у фазовому просторі). Якщо можна знехтувати взаємодією системи з навколишніми тілами, то замість ℓ -координат і ℓ -імпульсу для опису мікростану використовують хвильову функцію $\psi(q_1, q_2, \dots, q_l, \tau)$ або функцію $\Phi(p_1, p_2, \dots, p_l, \tau)$. Якщо система буде строго ізольованою, то вона знаходиться в стаціонарному стані із енергією E_n , і кожен із мікростанів системи буде описуватися власною хвильовою функцією $\Psi_n(q_1, q_2, q_3, \dots, q_l)$. Хвильова функція Ψ_n в стані з енергією E_n може бути виродженою і для системи з дуже великим числом ступенів свободи ℓ ступінь виродження Ω_n (статистична вага рівня) також буде дуже великим числом.

2) Для використання мікростанів для характеристики системи треба враховувати нерозрізнюваність частинок. Вона враховується вимогами перестановочної симетрії, які покладаються на хвильові функції. Відносно обміну частинок в природі існують два види частинок: бозони і ферміони. Для ферміонів за перестановки координат хвильова функція змінює свій знак на протилежний. Для бозонів заміна координат не змінює хвильової функції, і кажуть, що ферміони описуються повними антисиметричними хвильовими функціями, а бозони – повними симетричними хвильовими функціями. Через

вимоги симетрії в системах побудованих із бозонів або ферміонів буде реалізовуватись менше число мікростанів, ніж за відсутності вимог симетрії. Це менше число мікростанів буде різним для систем, побудованих із бозонів і ферміонів, тобто термодинамічна властивість бозе-газу будуть відрізнятися від фермі-газу.

Але поряд із нелокалізованими системами (газами, рідинами тощо) існують системи, для яких врахування вимог перестановочної симетрії (ці вимоги накладаються на будь-яку систему, бо в природі існують тільки бозони в ферміони) не знижує числа можливих мікростанів. Такі системи називаються локалізованими. Наприклад, атоми твердого тіла, які утворюють кристалічну решітку. Частинки (ферміони або бозони), локалізовані в просторі, втрачають свою нерозрізнюваність (приналежність частинок до різних місць створює між ними відмінність, і частинки можна розрізнити одну від одної та пронумерувати). Так, для локалізованих систем число лінійно-незалежних хвильових функцій, одержаних перестановками частинок, буде співпадати з числом лінійно-незалежних функцій, які задовільняють умови симетрії. При підрахунку числа можливих мікростанів і обчислення середніх величин в таких системах умовами симетрії можна знехтувати.

Квантова статистика, котра не враховує вимог симетрії, називається повною квантовою статистикою Больцмана. Крім цієї статистики є статистика, яка описує ферміони, – Фермі-Дірака (антисиметрична статистика) і статистика, яка описує бозони, – Бозе-Ейнштейна (симетрична статистика). Повна квантова статистика Больцмана, яка строго застосовується до локалізованих систем, виявилась застосовною з певними поправками і до розріджених газів за не дуже низьких температур. Це зумовлюється тою обставиною, що в граничному випадку статистики Фермі-Дірака і Бозе-Ейнштейна приводять до такого ж розподілу частинок, яке дає повна квантова статистика.

5. Два види середніх (мікроканонічні і канонічні середні) величин

Головним завданням статистичної термодинаміки є обґрунтування законів класичної термодинаміки на базі молекулярних уявлень про будову речовини. Разом з тим статистична термодинаміка повинна дати формули, які дозволяють обчислювати термодинамічні функції системи за молекулярними станами.

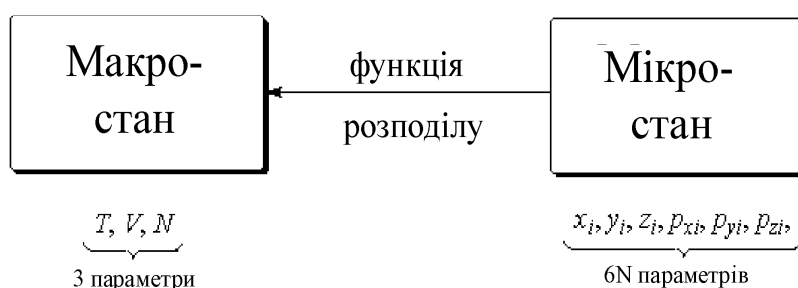
Рішення цих основних задач вимагає розгляду множини мікростанів, сумісних із зовнішніми умовами, в котрих знаходиться система. Це потрібно тому, що заданому макростану, тобто умовам, в яких знаходиться система, відповідає надзвичайно велика множина мікростанів, за допомогою яких цей макростан реалізується. Якщо задані умови, в яких знаходиться 1 моль ідеального газу, наприклад його температура й об'єм (його макростан), то з мікроскопічної точки зору цим умовам відповідає величезне число мікростанів. Для заданого макроскопічного стану не можна вказати, в якому саме мікростані знаходиться система, і статистична термодинаміка повинна застосувати теорію ймовірностей. Спостережувані дослідні величини можуть бути знайдені як середні величини, обчислені за множиною допустимих мікростанів. Цим

шляхом йде статистична термодинаміка. Залежно від зовнішніх умов, в яких знаходиться система, в статистичній термодинаміці застосовується обчислення двох видів середніх величин: 1) мікроканонічних середніх, якщо система є ізольованою (замкненою), і енергія постійна. Всі мікростани є рівноправними і рівноймовірними; 2) канонічних середніх, якщо є постійна температура (система в термостаті). Вважається, що система знаходиться у стані термодинамічної рівноваги. Для системи, зануреної в термостат, мікростани вже не будуть рівно ймовірними. Вони повинні залежати від енергії.

Існування абсолютно замкнутих систем або систем з абсолютно постійною температурою є ідеалізацією, бо насправді такі системи не існують. Але ідеалізація допустима, так як допустиме в механіці поняття абсолютно чорного тіла. Обидва методи обчислення середніх, вперше введене Гіббсом, знайшли широке застосування.

При розгляді систем, що складаються з великої кількості частинок, можна використовувати два підходи: мікроскопічний і макроскопічний. У першому підході, що базується на класичній або квантовій механіці, докладно характеризують мікростан системи, наприклад, координати й імпульси кожної частинки в кожний момент часу. Мікроскопічний опис вимагає розв'язання класичних або квантових рівнянь руху для величезного числа змінних. Так, кожний мікростан ідеального газу в класичній механіці описується $6N$ змінними (N – число частинок): $3N$ координат і $3N$ проекцій імпульсу.

Макроскопічний підхід, який використовує класична термодинаміка, характеризує тільки макростан системи і використовує для цього невелике число змінних, наприклад, три: температура, об'єм і число частинок. Якщо система знаходиться в рівноважному стані, то її макроскопічні параметри постійні, тоді як мікроскопічні параметри змінюються з часом. Це означає, що кожному макростану відповідає декілька (насправді, нескінченно багато) мікростанів.



Статистична термодинаміка встановлює зв'язок між цими двома підходами. Основна ідея така: якщо кожному макростану відповідає багато мікростанів, то кожен із них вносить у макростан свій внесок. Тоді властивості макростану можна розрахувати як середнє за всіма мікростанами, тобто підсумовуючи їхні внески з урахуванням статистичної ваги.

Усереднення за мікростанами проводять з використанням поняття статистичного ансамблю. *Ансамбль* – це нескінченний набір ідентичних систем, що знаходяться у всіх можливих мікростанах, що відповідають одному макростану. Кожна система ансамблю – це один мікростан. Весь ансамбль

описується деякою функцією розподілу за координатами та імпульсами $\rho(p, q, t)$, що визначається в такий спосіб:

$\rho(p, q, t) dpdq$ – це імовірність того, що система ансамблю знаходиться в елементі об'єму $dpdq$ поблизу точки (p, q) у момент часу t .

Зміст функції розподілу полягає в тому, що вона визначає статистичну вагу кожного мікростану в макростані.

Із визначення випливають елементарні властивості функції розподілу:

– нормування

$$\iint \rho(p, q, t) = 1, \quad (1)$$

– позитивна визначеність

$$\rho(p, q, t) = 0. \quad (2)$$

Багато макроскопічних властивостей системи можна визначити як середнє значення функцій координат і імпульсів $f(p, q)$ за ансамблем:

$$\langle f \rangle = \iint f(p, q) \rho(p, q, t) dpdq. \quad (3)$$

Наприклад, внутрішня енергія – це середнє значення функції Гамільтона $H(p, q)$:

$$\langle U \rangle = \iint H(p, q) \rho(p, q, t) dpdq. \quad (4)$$

Існування функції розподілу складає суть *основного постулату класичної статистичної механіки*:

Макроскопічний стан системи цілком задається деякою функцією розподілу, що задовольняє умови (1) і (2).

Для рівноважних систем і рівноважних ансамблів функція розподілу не залежить явно від часу: $\rho = \rho(p, q)$. Явний вид функції розподілу залежить від типу ансамблю. Розрізняють три основних типи ансамблів:

1) *Мікроканонічний ансамбль* описує ізольовані системи і характеризується змінними: E (енергія), V (об'єм), N (число частинок). В ізольованій системі всі мікростани рівноймовірні (*постулат рівної апріорної ймовірності*):

$$\rho(p, q) = \text{const}, \quad (5)$$

(p і q задовільняють умову: $H(p, q) = E$) $\rho(p, q) = 0$ для інших p і q .

2) *Канонічний ансамбль* описує системи, що перебувають у тепловій рівновазі з навколишнім середовищем. Теплова рівновага характеризується температурою T . Тому функція розподілу також залежить від температури:

$$\rho(p, q) = \text{const} \cdot \exp\left[-\frac{H(p, q)}{kT}\right], \quad (6)$$

де $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – стала Больцмана. Значення константи в (9.6) визначається умовою нормування.

Окремим випадком канонічного розподілу (6) є *розподіл Максвелла* за швидкостями v , що справедливий для газів:

$$\rho(v) = 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot v^2 \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right], \quad (7)$$

де m – маса молекули газу. Добуток $\rho(v)dv$ описує ймовірність того, що молекула має абсолютне значення швидкості в інтервалі від v до $v+dv$. Максимум функції (7) дає найбільш ймовірну швидкість молекул, а інтеграл:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v \rho(v) dv, \quad (8)$$

середню швидкість молекул.

Якщо система має дискретні рівні енергії й описується квантово-механічно, то замість функції Гамільтона $H(p,q)$ використовують оператор

Гамільтона \hat{H} , а замість функції розподілу – оператор матриці густини $\hat{\rho}$:

$$\hat{\rho} = \text{const} \cdot \exp\left[-\frac{\hat{H}}{kT}\right]. \quad (9)$$

Діагональні елементи матриці густини дають ймовірність того, що система перебуває в i -ому енергетичному стані і має енергію E_i :

$$\rho_i = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right). \quad (10)$$

Значення константи визначається умовою нормування: $\int \rho_i = 1$:

$$\text{const} = \frac{1}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}. \quad (11)$$

Знаменник цього виразу називають сумою за станами, або сумою станів. Він має ключове значення для статистичної оцінки термодинамічних властивостей системи. З (10) і (11) можна знайти число частинок N_i , що мають енергію E_i :

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}, \quad (12)$$

де N – загальне число частинок. Розподіл частинок (12) за рівнями енергії називають *розподілом Больцмана*, а чисельник цього розподілу – *больцманівським фактором* (множником). Іноді цей розподіл записують в іншому вигляді: якщо існує кілька рівнів з однаковою енергією E_i , то їх об'єднують в одну групу шляхом підсумовування больцманівських множників:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}, \quad (13)$$

де g_i – число рівнів з енергією E_i , або статистична вага.

Багато макроскопічних параметрів термодинамічної системи можна обчислити за допомогою розподілу Больцмана. Наприклад, середня енергія визначається як середнє за рівнями енергії з урахуванням їх статистичних ваг:

$$\bar{E} = \sum_i E_i \frac{N_i}{N} = \frac{\sum_i E_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}. \quad (14)$$

3) *Великий канонічний ансамбль* описує відкриті системи, що перебувають у тепловій рівновазі і здатні обмінюватися речовиною з навколишнім середовищем. Теплова рівновага характеризується температурою T , а рівновага за числом частинок – хімічним потенціалом μ . Тому функція розподілу залежить від температури і хімічного потенціалу. Явний вираз для функції розподілу великого канонічного ансамблю ми тут використовуємо не будемо.

У статистичній теорії можна довести, що для систем з великою кількістю частинок ($\sim 10^{23}$) усі три типи ансамблів еквівалентні один одному. Використання будь-якого ансамблю приведе до одних і тих самих термодинамічних властивостей, тому вибір того або іншого ансамблю опису термодинамічної системи диктується тільки зручністю математичної обробки функцій розподілу.

Лекція № 12.

Тема: **Формула Больцмана-Планка. Система в термостаті. Статистичні суми станів системи і частинки**

План лекції

1. Зв'язок ентропії та статистичної ваги. Формула Больцмана-Планка
2. Система в термостаті. Канонічний розподіл Гіббса
3. Сума станів системи
4. Сума станів частинки
5. Вираз термодинамічних функцій через суму станів системи

1. Зв'язок ентропії та статистичної ваги. Формула Больцмана-Планка. Статистичний характер другого закону термодинаміки

І якщо можна було б розрахувати ентропію на окремих стадіях на шляху до рівноваги, то можна було б записати: $S_1 < S_2 < S_3 < \dots < S_{\max}$. В момент рівноваги ентропія системи є максимальною. Ентропія системи збільшується монотонно. Характер такого монотонного зростання ентропії пояснили Больцман і Планк. Вони висунули гіпотезу про те, що кожному макроскопічному стану із заданою енергією можна приписати певну статистичну вагу. Статистична вага (термодинамічна ймовірність) – це число мікростанів, сумісних з вказаним макростаном. Для системи, яка знаходиться в певному енергетичному стані E_n , кожна лінійно-незалежна функція визначає один мікростан, а тому статистичну вагу Ω_n слід визначити, як число лінійно-незалежних функцій, які відповідають конкретному рівню енергії E_n . Якщо енергія системи визначена макроскопічно, тобто задана середньою енергією, то під статистичною вагою слід розуміти сукупність мікростанів, які відповідають цій середній енергії. Різні макростани будуть мати різні ймовірності їх реалізації.

Згідно із Больцманом і Планком процес досягнення термодинамічної рівноваги (в замкненій системі) можна розглядати як перехід від менш ймовірних до більш ймовірних станів:

$$\Omega_1 < \Omega_2 < \Omega_3 < \Omega_4 < \dots$$

Зростання ймовірності різних мікростанів по мірі настання термодинамічної рівноваги можна показати на простому прикладі. Нехай початковий стан газу заданий таким розподілом N молекул, що всі вони знаходяться в одній половині посудини. Такий стан буде нерівноважним, і, як показує досвід, газ перейде в такий стан, за якого в кожній половині посудини буде по половині молекул ($N/2$). Легко переконатися, що такий розподіл буде найбільш ймовірним.

$N_1=N$	$N_2=0$
---------	---------

$$N=N_1+N_2$$

$N/2$	$N/2$
-------	-------

– такий розподіл є найбільш ймовірним

Нехай, наприклад, $N=8$. Поряд з початковим розподілом $N_1=8$, $N_2=0$ можливі ще вісім інших розподілів:

N_1	8	7	6	3	4	5	2	1	0	$W = \frac{N!}{N_1!N_2!}$
N_2	0	1	2	5	4	3	6	7	8	
W	1	8	28	56	70	56	28	8	1	

Вважаючи молекули розрізняваними, кожен розподіл може бути здійснено $N!/(N_1! N_2!)$ числом способів. З наведених даних видно, що рівномірний розподіл по 4 молекули здійснюється найбільшим числом способів, а тому він буде найбільш ймовірним. Таке твердження буде ще переконливішим, якщо розглянути приклади із зростаючим числом частинок. Термодинамічна ймовірність в стані рівноваги є найбільшою. Якщо співставити ряди S і Ω , то зрозуміло, що між ними повинна бути функціональна залежність $S = f(\Omega)$. Вид цієї функціональної залежності визначаємо на основі припущень Планка. Нехай є система, котра складається з двох незалежних частин 1 і 2. Кожна характеризується ентропією і термодинамічною ймовірністю.

$$\begin{aligned} S_1 & \quad S_2 & S &= S_1 + S_2 \\ \Omega_1 & \quad \Omega_2 & \Omega &= \Omega_1 \cdot \Omega_2 \end{aligned}$$

Кожен мікростан першої системи може обмінюватись з кожним мікростаном другої системи:

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

Якщо продиференціювати по Ω_1

$$f'(\Omega_1 \cdot \Omega_2) \Omega_2 = f'(\Omega_1)$$

Це вираз диференційований по Ω_2

$$f''(\Omega_1 \cdot \Omega_2) \cdot \Omega_2 \cdot \Omega_1 + f'(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = 0$$

$$f''(\Omega) \cdot \Omega + f'(\Omega) = 0$$

Розв'язком такого диференційного рівняння є функція:

$$f(\Omega) = k \cdot \ln \Omega + k' \quad k' = 0$$

$$f(\Omega) = k \cdot \ln \Omega - \text{формула Больцмана-Планка } k = \text{const}; k = R / N_A$$

Згідно із Больцманом і Планком II закон термодинаміки, тобто закон зростання ентропії в замкнутій системі є не абсолютним законом, а статистичним. Зростання ентропії або приблизна її постійність при досягненні рівноваги є результатом статистичної закономірності котрі проявляються в системах, які складаються з великого числа частинок. В замкнутій системі найбільш ймовірним буде стан термодинамічної рівноваги. При досягненні рівноваги можливі деякі флуктуації ентропії. Але ці флуктуації переважно в більшості випадків не суттєві і ними можна знехтувати.

$$\Delta S = S - S_{max} \quad \Delta S \rightarrow 0.$$

2. Система в термостаті. Канонічний розподіл Гіббса

При застосуванні методів статистичної термодинаміки використовуються як мікροканонічний розподіл (система з заданою енергією), так і канонічний розподіл (система в термостаті). Середні для канонічного розподілу

розраховуються значно простіше; канонічний розподіл дуже корисний при розв'язку ряду фізичних і фізико-хімічних завдань.

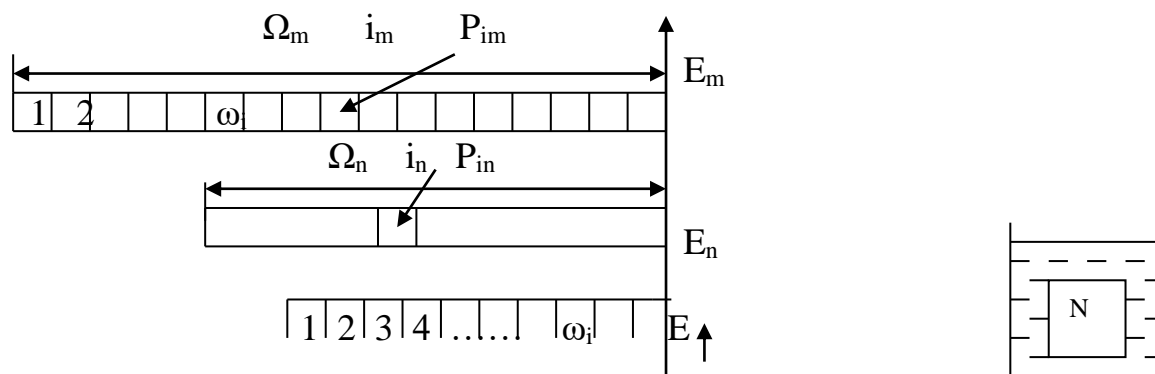


Рис.1. Система в термостаті. Рівні енергії і відповідні квантові стани системи в термостаті.

Нехай дана система побудована з великого числа N взаємодіючих будь-яким чином частинок (число N постійне). Нехай дана система знаходиться в термостаті при $T = \text{const}$. Розглядаючи таку систему N взаємодіючих частинок, можна досягти більшої спільності, тобто одержати можливість вивчати реальні гази, тверді тіла та інші системи. На відміну від замкнутої (ізолюваної) системи, дана система в термостаті може тепер знаходитись в різних енергетичних станах, тобто мати різні значення енергії, наприклад E_n із статистичною вагою Ω_n , E_m із статистичною вагою Ω_m і т.д. Рівню енергії E_n буде відповідати Ω_n рівноімовірних один з одним квантових станів, рівню E_m – рівноімовірних між собою Ω_m квантових станів. На рисунку представлена частина можливих квантових станів досліджуваної системи, причому окремі квантові стани зображені клітинками. Якою є імовірність реалізації одного із можливих (i -того) квантових станів P_i ?

Для відповіді уявляють дуже велике число M -іdentичних досліджуваних систем “копій”, занурених в термостат. Ці системи будуть знаходитись в різних квантових станах з різним значенням енергії. Нехай середнє число систем в великому термостаті, що знаходиться в мікростані (квантовому стані) “ i ” буде M_i .

Тоді імовірність реалізації цього стану “ i ” запишеться у вигляді:

$$p_i = \frac{M_i}{M}, \text{ причому } \sum_i p_i = 1,$$

де сума береться за всіма можливими квантовими станами “ i ”. Індекс “ i ” означає набір квантових чисел, що визначають даний мікростан.

На відміну від замкнутої системи з постійною енергією, в якій всі мікростани рівноімовірні, для відкритих систем імовірності мікростанів, які належать різним енергетичним рівням, будуть різними і імовірність p_i буде залежати від відповідного рівня енергії E . В великому термостаті поряд з реалізацією різних мікростанів можуть реалізуватись і різні мікроскопічні стани, і деякі копії через взаємодію з термостатом можуть мати дещо відмінні

значення внутрішньої енергії і ентропії. Нехай одна з копій матиме енергію E_n і ентропію S_n . Тоді

$$S_n = k \ln \Omega_n. \text{ Звідки } \Omega_n = e^{S_n/k}.$$

В стані термодинамічної рівноваги при $T=\text{const}$ і $V=\text{const}$ енергія Геймгольца (вільна енергія) F має мінімум, тобто для систем, занурених в великий термостат, буде характерною умова $F=\text{const}$.

Вважаючи, що внутрішня енергія системи з ентропією S_n буде дуже близькою до значення енергії E_n , можна записати:

$$F=U-TS=E_n-TS_n$$

$$S_n = (E_n - F)/T \quad \Omega_n = e^{(E_n - F)/kT}$$

Розглядаючи інші макроскопічні стани з енергією E_m одержують:

$$\Omega_m = e^{(E_m - F)/kT}$$

Допускаючи, що всі Ω_n мікростанів системи з енергією E_n будуть рівноімовірними, для ймовірності одного з них P_{in} одержують:

$$P_{in} = \frac{1}{\Omega_n}. \text{ Аналогічно } P_{im} = \frac{1}{\Omega_m}$$

$$P_{in} = e^{\frac{F - E_n}{kT}} \quad P_{im} = e^{\frac{F - E_m}{kT}}$$

Імовірність реалізації кожного з мікростанів дійсно залежить від значення енергії, до якого він належить, і для кожного із станів визначається одним і тим же способом. Тому можна написати:

$$P_i = e^{\frac{F - E_i}{kT}}; \quad e^{F/kT} = C; \quad P_i = C e^{\frac{-E_i}{kT}}$$

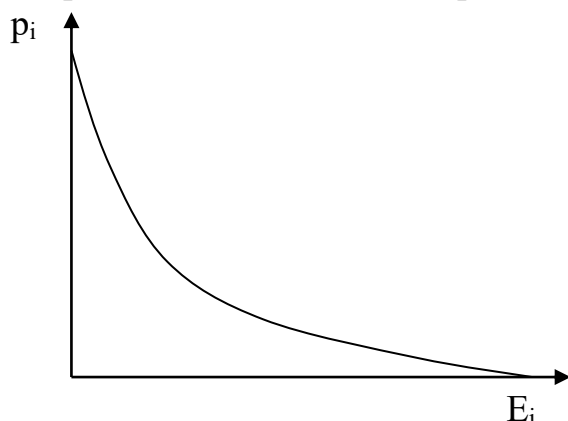
Останні формули і є відповіддю на питання яка імовірність реалізації кожного, одного з можливих квантових станів. Підкреслені формули називаються формулами канонічного розподілу Гіббса для дискретних квантових станів. Це достатньо загальні формули. З них випливає і квантовий закон розподілу Больцмана і закон розподілу швидкостей Максвелла. Канонічний розподіл в формі $P_i = C \exp(-E_i/kT)$ визначає імовірність одного квантового стану "і". Виникає питання, якою є ймовірність $P_n(E_n)$ реалізації одного енергетичного стану з енергією E_n . Ця імовірність буде більшою в Ω_n разів від імовірності реалізації одного з квантових станів, які належать цьому рівні, бо всього таких станів буде Ω_n , і всі вони будуть рівноімовірними. Приймаючи це до уваги, можна записати:

$$P_n(E_n) = C \Omega_n e^{-E_n/kT}$$

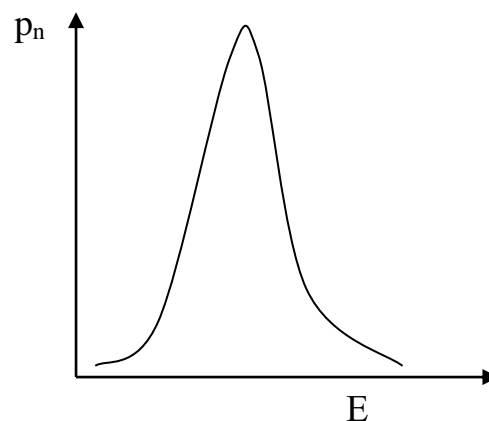
Остання формула, яка виражає розподіл не за квантовими станами, а за рівнями енергії, є іншою, дуже часто вживаною формою канонічного розподілу.

Вигляд функцій $P_i = C e^{-E_i/kT}$, $P_n(E_n) = \Omega_n e^{-E_n/kT}$ є різним:

Множник $e^{-E_n/kT}$ падає з ростом енергії, але множник Ω_n швидко зростає. Розподіл є вузьким і власним, тому що переважаюче число систем в термостаті володіє практично однаковою енергією.



Розподіл Гіббса за квантовими станами



Розподіл Гіббса за рівнями енергії

3. Сума станів системи

Канонічний розподіл Гібса дозволяє одержати достатньо детальні формули, які виражають термодинамічні функції системи через так звану суму станів. Сумування імовірностей p_i , що визначається формулою

$p_i = C \exp(-E_i/kT)$, за всіма можливими станами i приймаючи до уваги $p_{in} = \exp[(F - E_n)/kT]$, одержують:

$$1 = C \sum \exp(-E_i/kT), \text{ звідки } C = 1 / \sum \exp(-E_i/kT)$$

Величина $Z = \sum \exp(-E_i/kT)$ називається сумою станів. Знаючи суму станів, можна знайти F та інші термодинамічні функції:

$$C = 1 / Z = \exp(F / kT); \quad F = -kT \ln Z.$$

Формула $F = -kT \ln Z$ є універсальною, бо вона застосовується до достатньо широкого класу систем (ідеальних і реальних газів, твердого тіла, рідини), тобто до систем, які підкоряються рівнянню стану виду $f(p, V, T) = 0$.

Деякі властивості суми станів

Формула $F = -kT \ln Z$ виведена для стану термодинамічної рівноваги. Тому сума станів Z в стані термодинамічної рівноваги є функцією стану.

Для системи, стан якої визначається двома змінними, Z буде функцією цих змінних:

$$Z = f(V, T) = f(p, T).$$

При сумуванні в $Z = \sum \exp(-E_i/kT)$ кожен “ i ”-ий допустимий стан (мікростан) рахується окремо. Однак ці допустимі “ i ”-ті стани залежать від статистики, котрій підчиняються частинки системи. Множини допустимих значень в статистиці Бозе-Ейнштейна і Фермі-Дірака будуть вузькими, ніж в повній статистиці.

Якщо рівні енергії вироджені, то при сумуванні в $Z = \sum \exp(-E_i/kT)$ з’являться однакові доданки, причому, якщо рівень енергії E_n вироджений Ω_n -кратно, з’являється Ω_n однакових доданків виду $\exp(-E_i/kT)$.

Тому вираз $Z = \sum \exp(-E_i/kT)$ можна записати у вигляді:

$$Z = \sum \Omega_n \exp(-E_n/kT),$$

де сума береться не за мікростанами “і”, а за рівнями енергії E_n .

Приклад, який показує, як користуватися формулами $Z = \sum \exp(-E_i/kT)$ та $Z = \sum \Omega_n \exp(-E_n/kT)$. Нехай рівень з енергією E_0 вироджений один раз, рівень E_1 —три рази, E_2 —п’ят разів і т.д. (в прикладі приводяться малі значення ваг на відміну від реальних систем). При застосуванні першої формули:

$$Z = e^{-E_0/kT} + \left(e^{-E_1/kT} + e^{-E_1/kT} + e^{-E_1/kT} \right) + \left(e^{-E_2/kT} + e^{-E_2/kT} + e^{-E_2/kT} + e^{-E_2/kT} + e^{-E_2/kT} \right) + \dots$$

Такі ж результати одержуються з допомогою іншої формули:

$$Z = e^{-E_0/kT} + 3e^{-E_1/kT} + 5e^{-E_2/kT} + \dots$$

Важливою властивістю суми станів Z є її мультиплікативність, тобто можливість представлення її у вигляді добутку, якщо система складається з незалежних частин. Нехай складається з двох незалежних частин А і В. Енергія системи АВ буде: $E_{AB} = E_A + E_B$

Для суми станів системи Z_{AB} :

$$Z_{AB} = \sum_{(AB)\text{стан}} e^{-(E_A+E_B)/kT} = \sum_{(A)\text{стан}} \sum_{(B)\text{стан}} e^{-(E_A+E_B)/kT}$$

Множник $e^{E_A/kT}$ не залежить від станів частинки В, тому він може бути винесений за знак другої суми, тобто:

$$Z_{AB} = \sum_{(A)\text{стан}} e^{-E_A/kT} \left(\sum_{(B)\text{стан}} e^{-E_B/kT} \right) = \sum_{(A)\text{стан}} e^{-E_A/kT} Z_B$$

Множник Z_B може бути винесений за знак першої суми і тоді:

$$Z_{AB} = Z_A Z_B = Z_B Z_A.$$

4. Сума станів частинки

Обчислення Z в загальному випадку виявляється дуже складною справою. Простий вираз для Z одержується для порівняно нескладних систем, наприклад, осциляторів або ідеального газу при не дуже низьких температурах і дуже високих густинах. Тоді суму станів системи Z можна виразити через суму станів частинки. Енергія простих систем буде складатися із енергії окремих частинок:

$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N$, де N – число частинок системи.

Особливо просто сума станів Z виражається для системи локалізованих слабо взаємодіючих частинок. Такі частинки розрізнявані, для них можна враховувати вимоги симетрії.

При розрахунку суми станів системи локалізованих частинок $Z_{\text{лок}}$ приймається до уваги, що енергія E_i всіх частинок в “і”-тому стані буде залежати від станів, в яких знаходяться окремі частинки:

$$E_i = E_{i_1}, E_{i_2}, \dots, E_{i_N} = \varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2} + \dots + \varepsilon_{i_N}$$

$$Z_{\text{лок}} = \sum_{i=i_1, i_2, \dots, i_N} e^{-\frac{\varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2} + \dots + \varepsilon_{i_N}}{kT}}$$

Суму треба брати за всіма допустимими “і”-тими станами, тобто за всіма можливими наборами квантових станів i_1, i_2, \dots, i_N (кожен з таких станів може визначатися декількома квантовими числами). Стани i_1, i_2, \dots, i_N можна вважати незалежними, а тому результат суми за всіма “і”, в силу мультиплікативності суми станів Z , можна винести за знак суми:

$$Z_{\text{лок}} = \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} e^{-\frac{\varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2} + \dots + \varepsilon_{i_N}}{kT}} = \left(\sum_{i_1} e^{-\frac{\varepsilon_{i_1}}{kT}} \right) \sum_{i_2, i_3, \dots, i_N} e^{-\frac{\varepsilon_{i_2} + \varepsilon_{i_3} + \dots + \varepsilon_{i_N}}{kT}}.$$

Це саме стосується і сум по i_2, i_3, \dots, i_N . При цьому результати сумування за станами i_2, i_3, \dots, i_N будуть однаковими, бо частинки рівноправні. Позначивши індекс квантового стану окремої частинки через “j”, одержимо:

$$Z_{\text{лок}} = \left(\sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} \right)^N$$

Аналогічно обчислюється Z для ідеального газу, якщо виключити область малих об’ємів і дуже малих температур. Оскільки ідеальний газ не є локалізованою системою, то слід було б враховувати вимоги симетрії, котрі знижують число допустимих станів “і”, за якими береться сума при обчисленні Z . Однак для розрідженого газу і не дуже низьких температурах ці вимоги симетрії врахувати приблизно припустивши, що стани, котрі одержуються при перестановці частинок, не будуть розрізняюваними.

Через це результат сумування порівняно із $Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$ буде в $N!$ раз меншим:

$$Z_{\text{газ}} = \frac{\left(\sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} \right)^N}{N!}.$$

Таким чином, для обчислення суми станів Z системи осциляторів і ідеального газу треба знайти вираз:

$$Q = \sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}$$

де сума береться j за всіма станами частинки (молекули). Ця сума називається сумою станів частинки. Для обчислення Q треба знати допустимі стани і рівні енергії частинки (молекули). Сума станів частинки може бути записана в виді:

$$Q = \sum_m g_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}}$$

На відміну від формули $Q = \sum_j e^{-\varepsilon_j/kT}$, де сума береться за всіма можливими станами j , в формулі $Q = \sum_m g_m e^{-\varepsilon_m/kT}$, де g_m рівнів енергії об'єднані в один доданок, сума станів молекули (частинки), володіє властивістю мультиплікативності.

$$\sum_{(AB)} e^{-(\varepsilon_A + \varepsilon_B)/kT} = Q_A Q_B$$

Суму $Z_{лок}$ можна записати в такому виді:

$$Z_{лок} = Q^N \quad Z_{газ} = \frac{Q^N}{N!}$$

При точнішому врахуванні умов симетрії для $Z_{газ}$ одержуються точніші вирази. (Ідеальний газ при дуже низьких температурах і малих об'ємах – Фермі-газ і Бозе-газ).

5. Вираз термодинамічних функцій через суму станів системи

$$F = -kT \ln Z; \quad Z = \sum e^{-E_i/kT}; \quad F = -kT \ln \sum e^{-E_i/kT}.$$

Це співвідношення дозволяє з допомогою відомих термодинамічних співвідношень одержати загальні формули для обчислення за сумою станів Z всіх інших термодинамічних функцій.

$$\text{Для тиску } p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad dF = -SdT - pdV.$$

$$\text{Тому } p = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T.$$

Після помноження на V :

$$pV = kTV \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T.$$

Для енергії Гіббса $G = F + pV = H - TS$:

$$G = -kT \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T.$$

Після диференціювання $F = -kT \ln Z$ по температурі одержимо:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$S = k \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$$

$$U = F + TS$$

$$U = -kT \ln Z + kT \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = \frac{U}{kT^2}. \quad \text{Тоді } S = k \ln Z + \frac{U}{T}$$

$$H = U + pV = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right)_T + kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$$

$$H = G + TS \quad H = -kT \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right)_T + kT \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V.$$

Для теплоємності $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

$$C_V = kT \left[2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V \right].$$

Всі ці формули є достатньо загальними. При їх застосуванні треба задавати стан, в якому бере відлік енергія. Від способу відліку енергії залежать числові значення внутрішньої енергії U , ентальпії H , енергії Гельмгольца F і енергії Гіббса G .

Якщо припустити, що $E_i = E_0 + E'_i$, де E_0 – енергія системи при найменших значеннях квантових чисел, так звана нульова енергія, одержуємо:

$$F = E_0 - kT \ln \sum_i e^{-E_i/kT}$$

При $T \rightarrow 0$ другий доданок перетворюється в нуль, а тому $F(0) = E_0$.

З іншого боку, використовуючи $F = U - TS$ і прийнявши до уваги, що при $T = 0$ ентропія буде кінцевою величиною, одержують: $U(0) = F(0) = E(0)$.

Таким чином, нульова енергія має двояке тлумачення: з одного боку вона є енергією систем при найменших значеннях квантових чисел, з іншого боку, вона є енергією системи при $T = 0$. До цього стану з нульовою енергією E_0 і слід відносити значення внутрішньої енергії, ентальпії, енергії Геймгольца і енергії Гіббса даної індивідуальної речовини, вказуючи разом з тим і спосіб розрахунку енергії E_0 .

Як вибирається стан при $T = 0$, від якого слід відраховувати ентропію індивідуальних речовин. Значення ентропії, а також теплоємностей C_V і C_p не залежать від способу відліку енергії, тобто вони не залежать від E_0 . Це легко побачити із формули:

$$S = k \ln Z + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V.$$

Беручи до уваги, що при $T \rightarrow 0$ стійким рівноважним станом речовини є впорядкований кристалічний стан, застосовують формулу Планка $S = k \ln \Omega$ до кристала і одержують $S(0) = k \ln \Omega_0$, де Ω_0 – статистична вага найнижчого енергетичного рівня всього кристалу. Цю вагу можна уявити як добуток

g_1, g_2, g_N ваг станів, в яких знаходяться частинки 1, 2, ..., N, котрі утворюють кристал. Якщо всі частинки будуть однаковими, то $\Omega_0 = g_0^N$.

З врахуванням значення $S(0)$ кристалу $[S(0) = k \ln \Omega_0]$ при $T = 0$ і слід обчислювати ентропію. Існування певного значення $S(0)$ є основою теореми Нернста. Для великого числа кристалів $g_0 = 1$ і для таких кристалів $S(0) = 0$.

Однак для деяких кристалів, наприклад СО, поблизу $T=0$ $g_0 = 2$ і для 1 моль цього кристалу $S(0) = k \ln \Omega_0 = k \ln g_0^N = kN_A \ln g_0 = R \ln 2$.

Термін “абсолютна ентропія” – умовний: бо при обчисленні Ω_0 потрібно приймати до уваги ядерний стан, існування ізотопів і інші ефекти. Ефект ядерного спіна і ізотопний склад елементів звичайно не беруться до уваги при обчисленні ентропії, тому що ці ефекти компенсуються при розрахунку хімічних реакцій. Ентропія, обчислена без врахування цих ефектів називається практичною ентропією.

Лекція № 13.

Тема: Система одномірних гармонічних осциляторів. Квантові статистики

План лекції

1. Статистична сума системи одномірних гармонічних осциляторів. Термодинамічні властивості одноатомного твердого тіла за теорією Ейнштейна
2. Квантова статистика Больцмана. Закон Максвелла розподілення молекул за швидкостями
3. Статистики Фермі-Дірака і Бозе-Ейнштейна

1. Статистична сума системи одномірних гармонічних осциляторів. Термодинамічні властивості одноатомного твердого тіла за теорією Ейнштейна

Найпростіша модель одноатомного твердого тіла – це модель Ейнштейна, в якій передбачається, що атоми кристалічної решітки здійснюють гармонічні коливання навколо положення рівноваги з однаковою частотою ϑ .

Атоми кристалічної решітки твердого тіла утворюють локалізовану систему, і можна обчислити суму станів Z з допомогою суми станів Q частинки без врахування вимог симетрії. Кожен атом даної решітки має три ступені свободи, причому коливання в кожному з трьох напрямків можна вважати рівноправними.

Спочатку розглядається система з N одномірних гармонічних осциляторів. Рівні енергії гармонічного осцилятора визначаються формулою:

$$\mathcal{E}_\nu = h\vartheta \left(\nu + \frac{1}{2} \right) = \frac{h\vartheta}{2} + h\vartheta\nu, \text{ де } \nu = 0, 1, 2, 3, \dots - \text{ коливне квантове число. Це}$$

рівні не вироджені. При $\nu = 0$ осцилятор має нульову енергію $\mathcal{E}_0 = \frac{h\vartheta}{2}$. Сума станів частинки (одномірного осцилятора) буде:

$$Q = \sum_j e^{-\mathcal{E}_j/kT} = \sum_\nu e^{-\frac{h\vartheta(\nu+\frac{1}{2})}{kT}} = e^{-\frac{h\vartheta(\frac{1}{2})}{kT}} = e^{-\frac{1}{2} \frac{h\vartheta}{kT}} + e^{-\frac{3}{2} \frac{h\vartheta}{kT}} + e^{-\frac{5}{2} \frac{h\vartheta}{kT}} + \dots$$

$$Q = e^{-\mathcal{E}_0/kT} \left(e^{-\frac{h\vartheta}{kT}} + e^{-\frac{2h\vartheta}{kT}} + e^{-\frac{3h\vartheta}{kT}} + \dots \right)$$

Цей вираз можна переписати у виді: $Q = \frac{e^{-\mathcal{E}_0/kT}}{1 - e^{-h\vartheta/kT}}$.

Сума станів усієї системи з N осциляторів буде: $Z = Q^N = \left(\frac{e^{-\mathcal{E}_0/kT}}{1 - e^{-h\vartheta/kT}} \right)^N$.

Якщо підставити значення Z у вираз для потенціалу F , то одержимо:

$$F = -kT \ln Z = N\mathcal{E}_0 + kNT \ln \left(1 - e^{-h\vartheta/kT} \right).$$

Можна знайти вираз для внутрішньої енергії U :

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = \mathcal{E}_0 N + \frac{Nh\vartheta e^{-h\vartheta/kT}}{1 - e^{-h\vartheta/kT}}.$$

При $T = 0$ $F(0) = U(0) = N\mathcal{E}_0 = N \frac{h\vartheta}{2} = E_0$.

Для ентропії одержується:

$$S = Nk \left[\frac{h\vartheta}{kT} \frac{e^{-h\vartheta/kT}}{1 - e^{-h\vartheta/kT}} - \ln \left(1 - e^{-h\vartheta/kT} \right) \right].$$

Теплоємність системи лінійних гармонічних осциляторів може бути розрахована диференціюванням внутрішньої енергії U по температурі:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{Nh^2\vartheta^2 e^{-h\vartheta/kT}}{kT^2 \left(1 - e^{-h\vartheta/kT} \right)^2}.$$

Для 1 моль лінійних гармонічних осциляторів $N = N_A$ і

$$C_V = \frac{R \left(h\vartheta/kT \right)^2 e^{-h\vartheta/kT}}{\left(1 - e^{-h\vartheta/kT} \right)^2}.$$

Ентропія і теплоємність є функціями ϑ/T , так само як і вирази $\frac{U - E_0}{T}$ і $\frac{F - E_0}{T}$. Тому для обчислення цих функцій є універсальні таблиці.

Термодинамічні функції для 1 моль лінійних гармонічних осциляторів називають функціями Ейнштейна. В довідниках вони наводяться у виді функцій характеристичної температури $\theta = \frac{h\vartheta}{k} = \frac{hc\omega}{k}$ всіх $3N$ ступенів свободи,

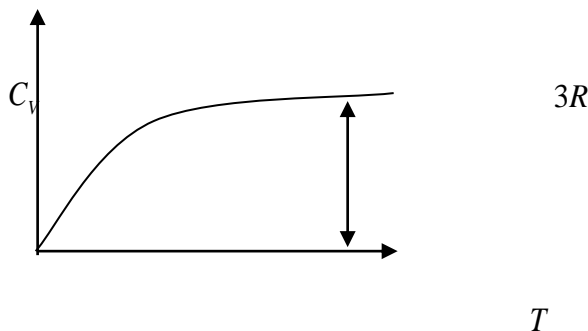
замість $Z = Q^N = \left(\frac{e^{-\mathcal{E}_0/kT}}{1 - e^{-h\vartheta/kT}} \right)^N$ одержуємо: $Z = Q^{3N} = \left(\frac{e^{-\mathcal{E}_0/kT}}{1 - e^{-h\vartheta/kT}} \right)^{3N}$.

Результати, розраховані для одномірних або лінійних гармонічних осциляторів, стосовно одноатомного твердого тіла треба збільшити втриє. Так, теплоємність одноатомного твердого тіла буде:

$$C_V = \frac{3R \left(h\vartheta/kT \right)^2 e^{-h\vartheta/kT}}{\left(1 - e^{-h\vartheta/kT} \right)^2}.$$

При $T \rightarrow 0$ теплоємність перетворюється в нуль, а при високих температурах набуває граничного значення $3R$. Теорія Ейнштейна є тільки першим кроком у вивченні термодинамічних властивостей твердого тіла.

Залежність теплоємності одноатомного твердого тіла від температури є такою:



Точніші результати дає теорія Дебая, а потім, більш загальна, – теорія Борна-Кармана.

2. Квантова статистика Больцмана. Закон Максвелла розподілення молекул за швидкостями

Важливою властивістю канонічного розподілення Гіббса є його достатня загальність. Покажемо спочатку, що з нього випливає розподілення частинок за квантовими станами, яке справедливе для повної квантової статистики.

Нехай є система N локалізованих слабо взаємодіючих частинок, яка знаходиться в стані термодинамічної рівноваги. Кожну частинку можна розглядати як систему, а інші частинки — як термостат. Позначаючи квантові стани локалізованої частинки індексом j (j означає набір декількох квантових чисел) і застосувавши розподілення Гіббса, отримуємо, що ймовірність виявити частинку в j -му квантовому стані

$$p_j = a e^{-\varepsilon_j/kT},$$

де ε_j — енергія частинки в j -му квантовому стані.

Позначаючи середнє число частинок, які знаходяться в стані j за умови термодинамічної рівноваги, через N_j , маємо

$$p_j = \frac{N_j}{N}$$

і, отже,

$$N_j = Na e^{-\varepsilon_j/kT} = B e^{-\varepsilon_j/kT}, \text{ де } B = Na.$$

Останні формули і дають розподілення частинок за квантовими станами в повній статистиці. Це розподілення виконується дуже точно для указаних локалізованих систем.

Тепер припустимо, що ідеальний газ, який складається з N молекул, знаходиться в стані термодинамічної рівноваги. Будемо вважати газ достатньо розрідженим, тобто виключимо області дуже низьких температур і малих об'ємів. Це обмеження дозволить майже не враховувати вимоги симетрії (Зовсім знехтувати цими умовами неможна, бо газ не є локалізованою системою, але можна врахувати ці умови при обчисленні суми станів Z . Якщо не враховувати вимоги симетрії, як і для локалізованих частинок, можна кожен молекулу розглядати як "систему", а інші молекули як термостат. Застосування розподілення Гіббса до молекули газу знову дасть розподілення p_j або N_j , яке і

називається квантовим розподіленням Больцмана. Є істотна різниця в застосуванні розподілення Больцмана до локалізованих слабо взаємодіючих частинок і молекул ідеального газу: для слабо взаємодіючих частинок розподілення Больцмана виконується строго, а для молекул ідеального газу це розподілення виконується з певною точністю. Тому для ідеального газу достатньо високої густини розподілення уже не буде виконуватися і треба використовувати квантові статистики Бозе-Ейнштейна або Фермі-Дірака.

Перейдемо тепер до визначення величин a або B в останніх формулах. Для цього можна використати умови

$$\sum_j N_j = N \quad \text{або} \quad \sum_j p_j = 1.$$

Комбінуючи останні вирази, отримуємо

$$a = \frac{1}{\sum_j e^{-\varepsilon_j/kT}} = \frac{1}{Q}, \quad \text{де} \quad Q = \sum_j e^{-\varepsilon_j/kT}.$$

Останній вираз є сумою станів частинки (молекули).

$$B = N/Q.$$

Розподілення Больцмана, як і друга форма запису розподілення Гіббса, також може бути записане у вигляді розподілення частинок за рівнями енергії. Позначимо ймовірність існування частинки в енергетичному стані з енергією ε_m через $p_m(\varepsilon_m)$. Нехай вага енергетичного рівня ε_m (ступінь виродження) буде g_m . Тоді аналогічно маємо

$$p_m(\varepsilon_m) = g_m a e^{-\varepsilon_j/kT}.$$

Для середнього числа молекул, які знаходяться в стані з енергією ε_m , одержимо

$$N_m(\varepsilon_m) = N g_m a e^{-\varepsilon_j/kT} = g_m B e^{-\varepsilon_j/kT}.$$

Графічне зображення останньої функції подібне до функції канонічного розподілення Гіббса за квантовими станами, а попередня функція буде мати максимум, але не такий вузький і різкий, як для канонічного розподілення Гіббса.

З розподілення Больцмана випливає і закон розподілення молекул за швидкістю (закон Максвелла). Енергія поступального руху молекул строго відділяється від енергії інших її рухів, а тому можна із загальної формули розподілення Больцмана виділити множник, який відповідає енергії поступального руху:

$$\varepsilon_{\text{пост}} = \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

Беручи до уваги, що спектр швидкостей розподілення можна вважати неперервним, і позначивши середнє число молекул, компоненти швидкостей яких лежать в інтервалі від v_x до $v_x + dv_x$, від v_y до $v_y + dv_y$ і від v_z до $v_z + dv_z$ через $dN(v_x, v_y, v_z)$, можна написати на основі закону Больцмана

$$dN(v_x, v_y, v_z) = B e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

або

$$dN(v_x, v_y, v_z) = B e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z.$$

Множник B , який залежить від температури, визначається з умови

$$B = N \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2}.$$

Таким чином,

$$dN(v_x, v_y, v_z) = N \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x + dv_y + dv_z$$

На основі останнього виразу можна розрахувати середнє число молекул dN_c , швидкість яких лежить в інтервалі от c до $c + dc$:

$$dN_c = 4\pi N \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c^2 dc. \quad (I)$$

Останнє рівняння передбачає звичайний рух молекул в тривимірному просторі. Для теорії швидкостей хімічних реакцій важливі також двовимірний і одновимірний рух.

З розподілення (I) одержують формули для середньоарифметичної, середньоквадратичної та найімовірнішої швидкостей. Обчислення середньоарифметичної швидкості найпростіше показати на прикладі одновимірного руху. Для одновимірного руху на основі закону Больцмана можна написати

$$dN_v = D e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

і

$$N = D \int_0^{\infty} e^{-mv^2/2kT} dv.$$

Середня швидкість

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} v dN_v}{N} = \frac{\int_0^{\infty} v D e^{-mv^2/2kT} dv}{D \int_0^{\infty} e^{-mv^2/2kT} dv}$$

або

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} v e^{-mv^2/2kT} dv}{\int_0^{\infty} e^{-mv^2/2kT} dv} = \frac{\int_0^{\infty} v e^{-av^2} dv}{D \int_0^{\infty} e^{-av^2} dv},$$

де $a = m/2kT$. Інтеграл в числівнику та знаменнику відповідно дорівнюють $1/2 a$ і $1/2 \sqrt{\pi/a}$, звідки

$$\bar{v} = \frac{1/2 a}{1/2 \sqrt{\pi/a}} = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}.$$

На основі розподілення Больцмана можна отримати й іншу, важливу для хімічної кінетики формулу, котра визначає, яка частина молекул a двовимірного газу має енергію, більшу деякої заданої величини ε . Для двовимірного газу розподілення молекул за компонентами швидкостей набуде вигляду

$$dN(v_x, v_y) = B e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2)}{2kT}} dv_x dv_y. \quad (\text{II})$$

На основі (II) можна вивести закон розподілення молекул двовимірного газу за енергіями. Для молекули двовимірного газу кінетична енергія

$$\varepsilon = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2) = \frac{mc^2}{2} \quad (\text{III})$$

залежить від швидкості c і її інтервал $d\varepsilon$ визначається інтервалом dc . Диференціюючи (III), одержуємо

$$d\varepsilon = mc dc$$

Відкладемо на декартових осях координат значення компонент швидкостей v_x і v_y й опишемо з початку координат два кола радіусами c і $c + dc$. Площа між двома колами дорівнює $2\pi c dc$. Тепер можна скласти пропорцію

$$\frac{dN_\varepsilon}{dN(v_x, v_y)} = \frac{2\pi c dc}{dv_x dv_y},$$

звідси з урахуванням (II) випливає

$$dN_\varepsilon = 2\pi c B' e^{-\frac{mc^2}{2kT}} dc. \quad (\text{IV})$$

Виражаючи в (IV) dc через $d\varepsilon$, отримуємо

$$dN_\varepsilon = \frac{2\pi}{m} B' e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon$$

або, позначивши $(2\pi/m)B'$ через B'' , маємо

$$dN_\varepsilon = B'' e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon.$$

На відміну від тривимірного газу розподілення молекул за енергіями для двовимірного газу виглядає просто (для тривимірного газу воно буде мати такий вигляд: $dN_\varepsilon = c' e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$.) і з його допомогою легко знайти a :

$$a = \frac{N'}{N} = \frac{\int_0^{\infty} B'' e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon}{\int_0^{\infty} B'' e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon} = \frac{\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon}{\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon}$$

Інтегрування в останній формулі дає

$$a = N'/N = e^{-\varepsilon/kT}$$

і

$$N = N e^{-\varepsilon/kT}.$$

3. Статистики Фермі-Дірака і Бозе-Ейнштейна

Існує три квантових статистики. Одна з них — повна квантова статистика (квантова статистика Больцмана) — застосовна до тих систем, при вивченні яких можна не враховувати або майже не враховувати вимоги симетрії (локалізовані системи, розріджений ідеальний газ). При вивченні складніших систем, наприклад газів за дуже низьких температур, електронного газу, рідкого He і ряду інших систем, виявилось, що ігнорувати вимоги симетрії не можна. Тут треба враховувати повну хвильову функцію, яка характеризує всю систему в цілому, котра повинна бути відносно обміну частинок або антисиметричною (ферміони), або симетричною (бозони).

Умови симетрії суттєво зменшують число допустимих мікростанів, за якими обчислюється сума станів Z . При точному врахуванні цих вимог навіть для ідеального Бозе - або Фермі-газів не можна вже обмежитися простим діленням на $N!$ і не можна використовувати розподілення Больцмана. Закони розподілення частинок за квантовими станами мають вигляд:

1) для ідеального Фермі-газу

$$N_j = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_j - \mu}{kT}} + 1}$$

2) для ідеального Бозе-газу

$$N_j = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_j - \mu}{kT}} - 1}.$$

де μ — хімічний потенціал, віднесений до однієї частинки.

Хімічний потенціал μ визначається з рівняння

$$\sum N_j = N,$$

але використання цього виразу не є простою справою. За умови $e^{\frac{\varepsilon_j - \mu}{kT}} \gg 1$ (наприклад, за достатньо високих температур) розподілення Фермі і Бозе переходять в розподілення Больцмана. Розподілення Фермі і Бозе знайшли широке застосування. В першу чергу слід назвати вивчення властивостей

електронного газу і вивчення хімічних рівноваг з його участю, а також явища надтекучості He_{II} і надпровідності.

Точне врахування вимог симетрії істотно позначається при обчислення термодинамічних властивостей систем, які підкоряються статистиці Фермі-Дірака або Бозе-Ейнштейна, і цей вплив виявляється експериментально, як, наприклад, при вивченні електронного газу в металах або фотонного газу.

Лекція № 14.

Тема: Обчислення термодинамічних функцій за молекулярними даними

План лекції

1. Загальні формули для обчислення термодинамічних функцій за молекулярними даними
2. Обчислення термодинамічних функцій ідеального газу в припущенні жорсткого обертання і гармонічних коливань молекул

1. Загальні формули для обчислення термодинамічних функцій за молекулярними даними

Розглянемо питання про обчислення термодинамічних функцій ідеальних газів. Якщо виключити випадок дуже низьких температур і малих об'ємів, сума станів усього ідеального газу Z може бути розрахована за молекулярною сумою станів

$$Z = Q^N / N!$$

Враховуючи, що енергія поступального руху молекули відділяється від енергії інших видів енергії, повну енергію молекули ε_j можна записати у вигляді

$$\varepsilon_j = \varepsilon_0 + \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_i,$$

де ε_0 — нульова енергія; $\varepsilon_{\text{пост}}$ — енергія поступального руху; ε_i — енергія решти видів руху. Використовуючи останнє рівняння, отримуємо для суми за станами

$$Q = \sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \sum_{n,i} e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_i}{kT}}.$$

З мультиплікативності суми станів випливає

$$Q = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} Q_{\text{пост}} Q_{\text{вн}},$$

де $Q_{\text{пост}}$ — сума станів поступального руху;

$$Q_{\text{пост}} = \sum_m e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пост}}}{kT}},$$

$Q_{\text{вн}}$ — сума станів внутрішніх рухів;

$$Q_{\text{вн}} = \sum e^{-\varepsilon_j/kT}$$

Отже, одержуємо вираз

$$Z = \frac{\left[e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} Q_{\text{пост}} Q_{\text{вн}} \right]^N}{N!}.$$

Для енергії Гельмгольца (вільної енергії) газу на основі загальної формули $F = -kT \ln Z$ одержимо

$$F = \varepsilon_0 N - kTN \ln Q_{\text{пост}} + kTN \ln N! - \ln Q_{\text{вн}}.$$

Величина $N!$ є дуже великим числом, і до неї можна застосувати формулу Стирлінга

$$\ln x! = x \ln x - x.$$

Тоді одержимо

$$F = E_o - kTN \ln \frac{Q_{\text{пост}}}{N} - kTN - kTN \ln Q_{\text{вн}},$$

де $E_o = N \varepsilon_o$ — нульова енергія.

Таким чином, для обчислення енергії Гельмгольца ідеального газу треба визначити дві суми станів $Q_{\text{пост}}$ і $Q_{\text{вн}}$. Можна отримати загальні формули, які виражають термодинамічні властивості ідеального газу через суми станів $Q_{\text{пост}}$ і $Q_{\text{вн}}$ та їх похідні.

Розглянемо тепер, як обчислюється сума станів поступального руху $Q_{\text{пост}}$. Для обчислення $Q_{\text{пост}}$ треба знати рівні енергії $\varepsilon_{\text{пост}}$. Рішення рівняння Шредінгера для частинки, яка рухається в кубічній посудині з довжиною ребра a , дає для рівнів енергії формулу

$$\varepsilon_{\text{пост}} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2),$$

де n_1, n_2 і n_3 — квантові числа, за допустимими значеннями яких беруть суму. Підставивши $\varepsilon_{\text{пост}}$ у вираз для молекулярної суми, одержимо

$$Q_{\text{пост}} = \sum_{\substack{n=0 \\ 1}}^{\infty} \sum_{\substack{n=0 \\ 2}}^{\infty} \sum_{\substack{n=0 \\ 3}}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8ma^2 kT} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)}$$

або

$$Q_{\text{пост}} = \left\{ \sum_0^{\infty} e^{-\frac{h^2 n^2}{8ma^2 kT}} \right\}^3. \quad ($$

При обчисленні суми, які стоїть в дужках, яку позначимо через L , суму можна замінити інтегруванням. Позначивши $h^2/8ma^2 kT = c$, одержимо

$$L = \int_0^{\infty} e^{-cn^2} dn = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{c} \right)^{1/2}.$$

Таким чином,

$$L = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} a.$$

І, отже,

$$Q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V.$$

де $V = a^3$ — об'єм газу. Використавши це значення $Q_{\text{пост}}$, одержимо загальний вираз для енергії Гельмгольца:

$$F = E_o - kTN \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 N} V - kTN - kTN \ln Q_{\text{вн}}. \quad (A)$$

З рівняння (А) виводяться формули для обчислення решти термодинамічних функцій ідеального газу. Так, диференціюючи (А) за об'ємом за $T = \text{const}$, маємо

$$P = NkT/V = nN_A kT/V = nRT/V. \quad (\text{B})$$

Диференціювання по температурі енергії Гельмгольца за $V = \text{const}$ дає

$$S = kN \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 N} V + \frac{5}{2} kN + kN \ln Q_{\text{вн}} + kTN \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{dT}. \quad (\text{C})$$

Сума двох перших доданків в (С) — ентропія поступального руху $S_{\text{пост}}$:

$$S_{\text{пост}} = kN \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 N} + \frac{5}{2} kN. \quad (\text{D})$$

Тоді

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{вн}}, \quad (\text{E})$$

де $S_{\text{вн}}$ — ентропія, зумовлена внутрішніми ступенями свободи молекули;

$$S_{\text{вн}} = kN \ln Q_{\text{вн}} + kTN \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{dT}. \quad (\text{F})$$

Знаючи енергію Гельмгольца і ентропію, легко отримати формули для решти термодинамічних функцій. Для енергії Гіббса $G = F + PV = F + NkT$ ми будемо мати

$$G = H(0) + kTN \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 N} V - kTN \ln Q_{\text{вн}}.$$

Використовуючи і надалі співвідношення $U = F - TS$ и $H = G + TS$ і підставляючи в них значення F , S и G , одержуємо

$$U = E_0 + \frac{3}{2} NkT^2 \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{dT}$$

и

$$H = H(0) + \frac{5}{2} NkT + NkT^2 \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{dT}.$$

Диференціюючи U і H по температурі, знайдемо теплоємності C_V і C_P :

$$C_V = \frac{3}{2} Nk + C_{\text{вн}}$$

і

$$C_P = \frac{5}{2} Nk + C_{\text{вн}},$$

де $C_{\text{вн}}$ — внесок в теплоємність, зумовлений внутрішніми ступенями свободи молекули.

В формулах при обчисленні термодинамічних функцій відбувається виділення внеску поступального руху, і кожен термодинамічну функцію

$$U - E(0), H - H(0), S, F - F(0), G - H(0), C_V, C_P$$

можна представити у вигляді суми двох доданків — доданку, зумовленого трьома ступенями свободи поступального руху молекули, і доданку, зумовленого її внутрішніми ступенями свободи.

Отже, для обчислення енергії Гельмгольца і енергії Гіббса треба розрахувати суму станів $Q_{\text{вн}}$; для обчислення ентропії, крім цього, вимагається знання першої похідної $\ln Q_{\text{вн}}$ по температурі, а для розрахунку теплоємності — і другої похідної $\ln Q_{\text{вн}}$. Сума станів $Q_{\text{вн}}$ визначається рівнями енергії внутрішніх рухів і відповідними квантовими станами i , і для її обчислення треба знати молекулярні сталі, які визначають ці стани і ці рівні. На основі таких молекулярних даних і розраховують термодинамічні функції.

Зараз у вивченні молекулярних станів і молекулярних сталих досягнуті великі успіхи. Особливо точно відомі молекулярні стани двохатомних газів, а також ряду простих молекул, наприклад H_2O , CO_2 , SO_2 , SO_3 та ін. Формули для термодинамічних функцій і теплоємностей застосовні як для розрахунку термодинамічних функцій так званих квазітвердих молекул (молекул с малими зміщеннями ядер з рівноважного положення), так і нежорстких молекул (молекул с великими амплітудами внутрішніх рухів). До таких нежорстких молекул належать молекули з внутрішнім обертанням (етан, диметилацетилен, пропан, толуол та інші органічні молекули), молекули з інверсією (наприклад, NH_3), молекули з псевдообертанням (циклопентан) тощо. Нежорсткі молекули мають дві або більше число рівноважних конфігурацій, розділених бар'єрами кінцевої величини.

2. Обчислення термодинамічних функцій ідеального газу в припущенні жорсткого обертання і гармонічних коливань молекул

Термодинамічні функції ідеального газу, побудовані з квазітвердих молекул, особливо просто обчислюються за умови, якщо енергію внутрішніх рухів молекул ε_i можна розділити на доданки, які відповідають електронному, коливному і обертальному рухам. Хоч таке розділення є наближеним, часто воно добре оправдується. Таке розділення використовується при обчисленні термодинамічних функцій багатоатомних газів, для яких невідомі сталі, які характеризує взаємодію окремих видів рухів. В припущенні розділення енергії внутрішніх рухів молекули ε_i можна написати

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{\text{ел}} + \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{об}}.$$

Із мультиплікативності суми станів випливає

$$Q_{\text{вн}} = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = Q_{\text{ел}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{об}}.$$

де $Q_{\text{ел}}$; $Q_{\text{кол}}$; $Q_{\text{об}}$ — суми за електронними, коливними і обертальними станами відповідно. Беручи до уваги формулу для повної молекулярної суми станів, отримуємо

$$Q = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} Q_{\text{пост}} Q_{\text{ел}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{об}}.$$

Енергія Гельмгольца F — E_0 розділиться не тільки на два доданки $F_{\text{пост}}$ + $F_{\text{вн}}$, але розділиться далі, і тоді

$$F - E_0 = F_{\text{пост}} + F_{\text{ел}} + F_{\text{кол}} + F_{\text{об}}, \quad (1)$$

де

$$F_{\text{ел}} = -kTN \ln Q_{\text{ел}},$$

$$F_{\text{кол}} = -kTN \ln Q_{\text{кол}},$$

$$F_{\text{об}} = -kTN \ln Q_{\text{об}}.$$

Вираз (1) справедливий для будь-якої з термодинамічних функцій. Наприклад, для ентропії

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{ел}} + S_{\text{кол}} + S_{\text{об}}. \quad (2)$$

Для обчислення доданків енергії Гельмгольца, треба знати тільки відповідну суму станів молекули. Такі суми станів легко обчислюються, якщо використати модель "жорсткої" (тої, що не деформується при обертанні) молекули і допустити, що коливання є гармонічними. Наприклад, для розрахунку $Q_{\text{кол}}$ двохатомної молекули в припущенні гармонічних коливань, беручи до уваги, що нульова енергія ε_0 відділена, маємо

$$Q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (3)$$

Аналогічно для нелінійної молекули з n -атомів, яка має $3n - 6$ ступенів свободи коливального руху, одержимо

$$Q_{\text{кол}} = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}. \quad (4)$$

В (4) кожен частоту треба брати до уваги окремо. При виродженні частот в (4) з'являться однакові співмножники. Прості формули одержуються і для $Q_{\text{об}}$ в припущенні жорсткого обертання. Так, для двохатомної молекули, а також лінійної багатоатомної молекули з моментом інерції I відносно осі, перпендикулярної лінії, яка сполучає ядра, для $Q_{\text{об}}$ одержується наступний вираз:

$$Q_{\text{об}} = 8\pi^2 kTI / \sigma h^2, \quad (5)$$

де σ — число симетрії. Для несиметричної двохатомної молекули воно дорівнює 1, для гомонуклеарної молекули, наприклад N_2 , $\sigma = 2$. Для багатоатомної жорсткої молекули з головними центральними моментами I_A , I_B і I_C $Q_{\text{об}}$ обчислюють за формулою

$$Q_{\text{об}} = \frac{8\pi^2}{\sigma} \left[\frac{2\pi kTI_A}{h^2} \right]^{1/2} \left[\frac{2\pi kTI_B}{h^2} \right]^{1/2} \left[\frac{2\pi kTI_C}{h^2} \right]^{1/2}. \quad (6)$$

Формули (5) і (6) справедливі для не дуже низьких температур. За низьких температурх (наприклад, для метану за 40 К) треба брати до уваги ядерний спіні з урахуванням вимог симетрії.

Поява чисел симетрії σ обумовлена вимогами симетрії, тобто відомою нерозрізнюванністю обертальних станів, яка зменшує величину $Q_{\text{об}}$. Що стосується $Q_{\text{ел}}$, то при її обчисленні звичайно застосовується метод безпосереднього додавання, бо електронні рівні розділені значними інтервалами. Суму зручніше брати за рівнями енергії, записуючи $Q_{\text{ел}}$ у вигляді

$$Q_{\text{ел}} = \rho_0 + \rho_1 e^{-\varepsilon_1/kT} + \rho_2 e^{-\varepsilon_2/kT} + \dots, \quad (7)$$

де ρ_0 , ρ_1 , ρ_2 , ... — ваги (ступені виродження) електронних рівнів. В цих вагах урахується і результуючий електронний спіні молекули. Електронні

рівні енергії молекули, як правило, є один від іншого на значній відстані і часто, обчислюючи $Q_{\text{ел}}$ по (7) за не дуже низьких температур, можна знехтувати всіма доданками, за винятком першого. Знаючи $Q_{\text{ел}}$, $Q_{\text{кол}}$, $Q_{\text{об}}$, легко отримати формули для обчислення термодинамічної функції газу.

В табл. 1 и 2 наведені робочі формули для обчислення ентропії S° і потенціалу Φ° для стандартного стану ($f^\circ = P^\circ = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$) одноатомного, двоатомного і багатоатомного газів з лінійними і нелінійними молекулами.

В формулах табл. 1 і 2 не враховується виродження, зумовлене ядерним спіном і ізотопним складом елементів, бо ці ефекти компенсуються при розрахунку хімічних реакцій. Для обчислення доданків, зумовлених коливними ступенями свободи, є таблиці функцій Ейнштейна.

Ступені виродження (вага) ρ електронних рівнів енергії, зокрема ступінь виродження ρ_0 основного рівня, легко знаходяться на основі символу рівня. Так, для електронного рівня енергії атома, позначеного символом $^M L_J$, где $M = 2S + 1$ — мультиплетність; J — квантове число загального моменту імпульсу, вага ρ дорівнює $2J + 1$. Для двоатомної або лінійної багатоатомної молекули вага ρ розраховується по мультиплетності $M = 2S + 1$, причому для S станів ρ дорівнює M , а для Π , Δ та інших станів він дорівнює $2M$. Вага ρ електронних рівнів багатоатомних нелінійних молекул згідно з теоремою Яна-Теллера визначається тільки мультиплетністю. Нижче наведені значення ρ для молекул: двоатомні і лінійні багатоатомні молекули

Символ рівня	$^1\Sigma$	$^2\Sigma$	$^3\Sigma$	$^1\Pi$	$^2\Pi$	$^3\Pi$	$^1\Delta$	$^2\Delta$
ρ	1	2	3	2	4	6	2	4

багатоатомні нелінійні молекули

Символ рівня	1A_1	2A_1	3A_1	1A_2	2A_2	3A_2	1B_1	2B_1	3B_1
ρ	1	2	3	1	2	3	1	2	3

Для обчислення ентальпії і теплоємностей C_V і C_P в припущенні гармонічних коливань і жорсткого обертання можуть бути одержані і формули, аналогічні формулам для $\Phi^\circ(T)$ и $S^\circ(T)$, приведеним в табл. 1 і 2. Для газу, побудованого з нелінійних багатоатомних молекул, якщо можна не врахувати вплив збуджених електронних рівнів, одержуємо

$$C_P = 4R + \sum_{i=1}^{3n-6} C \left[\frac{\nu_i}{T} \right], \quad (8)$$

де C_P — молекулярна теплоємність. Для газу з лінійними молекулами замість (8) маємо

$$C_P = \frac{7}{2}R + \sum_{i=1}^{3n-5} C \left[\frac{\nu_i}{T} \right]. \quad (9)$$

Формулу (8) можна вивести, беручи до уваги, що доданки теплоємності, які відповідають поступальному і обертальному рухам, дорівнює $3/2R$ кожна, $C_{\text{кол}}$ визначається за формулою Ейнштейна і різниця теплоємностей $C_P - C_V$ дорівнює R .

Для приведеної ентальпії $\frac{H^\circ(T) - H^\circ(0)}{T}$ газу з нелінійними молекулами

аналогічно одержимо

$$\frac{H^\circ(T) - H^\circ(0)}{T} = 4R + \sum_{i=1}^{3n-6} \frac{H}{T} \left[\frac{\nu_i}{T} \right] = 4R + \sum_{i=1}^{3n-6} \left[\frac{H^\circ(T) - H^\circ(0)}{T} \right]_E \left[\frac{\theta}{T} \right]. \quad (10)$$

При точніших обчисленнях термодинамічних функцій, коли враховується ангармонічність коливань, не жорсткість обертання, взаємодія коливань і обертання й інші ефекти, слід використовувати точніші методи розрахунку суми станів $Q_{\text{вн}}$ і застосовувати загальніші формули.

Приклад. Обчислити теплоємність і ентропію газоподібного SiCl_4 за 1000 К і нормальному атмосферному тиску в припущенні гармонічних коливань і жорсткого обертання.

Розв'язок. Молекула SiCl_4 має симетрію T_d , тобто ядра її атомів в рівноважній конфігурації утворюють правильний тетраедр з міжядерною відстанню r ($\text{Si} - \text{Cl}$) = $r_0 = 2,01 \cdot 10^{-8}$ см; ($2,01 \text{ \AA}$). Молекула має одну невироджену частоту $\nu_1(A_1) = 424 \text{ см}^{-1}$, одну двічі вироджену частоту $\nu_2(E) = 150 \text{ см}^{-1}$ і дві три вироджені частоти $\nu_3(F_2) = 621 \text{ см}^{-1}$ і $\nu_4(F_2) = 221 \text{ см}^{-1}$. Число симетрії σ дорівнює 12, $\rho_0 = 1$. Моменти інерції молекули SiCl_4 обчислюються з простих геометричних міркувань. Розрахунок цих моментів на основі мас атомів і $r_0 = 2,01 \cdot 10^{-8}$ см дає $I_A = I_B = I_C = 63,42 \cdot 10^{-33} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ і $I_A I_B I_C = 255 \cdot 100 \cdot 10^{-117} \text{ г}^3 \cdot \text{см}^6$.

Таблиця 1. Робочі формули для обчислення $\Phi^\circ(T) = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(T)}{T}$

ідеального газу за стандартних умов ($f = P^\circ = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1 \text{ атм}$) в припущенні жорсткого обертання і гармонічних коливань

Газ, який складається з молекул	Одноатомних	Двохатомних або лінійних багатоатомних	Багатоатомних нелінійних
$\Phi^\circ_{\text{пост}}(T)$, Дж/(моль·К)	47,865 lgT + 28,719 M - 30,476		
$\Phi^\circ_{\text{об}}(T)$, Дж/(моль·К)		19,46 lgT + 19,146 · lg($I \cdot 10^{39}$) - 19,146 lgσ - 11,581	28,719 lgT + 9,573 · lg($I_A I_B I_C \cdot 10^{117}$) - 19,146 lgσ - 12,615
$\Phi^\circ_{\text{кол}}(T)$, Дж/(моль·К)		$\sum_{i=1}^{3n-5} \Phi_i(\nu_i/T)$	$\sum_{i=1}^{3n-6} \Phi_i(\nu_i/T)$
$\Phi^\circ_{\text{ел}}(T)$, Дж/(моль·К)	19,146 lg ρ_0		

Позначення: M-молекулярна маса; I_A, I_B, I_C - головні моменти інерції молекул, $\text{г} \cdot \text{см}^2$ ($10^{-7} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$); σ - число симетрії; ρ_0 - вага основного електронного стану.

Якщо можна не враховувати збуджені електронні стани

Таблиця 2. Робочі формули для обчислення практичної ентропії $S^{\circ}(T)$ ідеального газу за стандартних умов ($f = \Gamma = 1,013 \cdot 10^5$ Па = 1 атм) в припущенні жорсткого обертання і гармонічних коливань

Газ, який складається з молекул	Одноатомних	Двохатомних або лінійних багатоатомних	Багатоатомних нелінійних
$S^{\circ}_{\text{пост}}(T)$, Дж/(моль·К)	47,865 lgT + 28,719 M – 9,686		
$S^{\circ}_{\text{об}}(T)$, Дж/(моль·К)		19,46 lgT + 19,146·lg(I·10 ³⁹) – 19,146 lgσ – 3,268	28,719 lgT + 9,573·lg(I _A I _B I _C ·10 ¹¹⁷) – 19,146 lgσ – 0,143
$S^{\circ}_{\text{кол}}(T)$, Дж/(моль·К)		$\sum_{i=1}^{3n-5} S_i(\nu_i/T)$	$\sum_{i=1}^{3n-6} S_i(\nu_i/T)$
$S^{\circ}_{\text{ел}}(T)$, Дж/(моль·К)	19,146 lg ρ ₀		

Результати обчислень коливних складових теплоємності й ентропії SiCl₄ (г) наведені в таблиці.

Частоти	Ступінь виродження	Θ/T	$C_{\text{КОЛ}}$, Дж/(моль·К)	$S_{\text{КОЛ}}$, Дж/(моль·К)
424	1	0.60	(8.067)1 = 8.07	(12.682)1 = 12.68
150	2	0.22	(8.276)2 = 16.55	(20.962)2 = 41.92
621	3	0.89	(7.786)3 = 23.36	(9.552)3 = 28.66
221	3	0.32	(8.247)3 = 24.74	(17.849)3 = 53.55

Колівні складові $C_{\text{кол}} = 72,72$ Дж/(моль·К), $S_{\text{кол}} = 136,81$ Дж/(моль·К).

Застосування формул (8) і з табл. 2 дає: $C_P^{\circ} = 4R + C_{\text{кол}} = 33,26 + 72,72 = 106,0$ Дж/(моль·К) і $S^{\circ}_{\text{пост}} + S^{\circ}_{\text{об}} + S^{\circ}_{\text{кол}} = 197,94 + 117,11 + 136,81 = 451,9$ Дж/(моль·К).

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Физическая химия: Учебное пособие для хим.-тех. спец. вузов / Годнев И.Н., Краснов К.С., Воробьев Н.К. и др.; Под ред. К.С.Краснова. М.: Высшая школа, 1982. .
2. Ковальчук Є.П., Решетняк О.В. Фізична хімія: Підруч. для студ. вищ. навч. закл. Львів: Вид-во ЛНУ ім. І.Франка, 2008.
3. Яцимирський В.К. Фізична хімія: Підруч. для студ. вищ. навч. закл. К.: Ірпінськ: ВТФ «Перун», 2007.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учеб. для хим.-тех. спец. вузов / Под ред.. А.Г.Стромберга. М.: Высшая школа, 2001.

Навчально-методичне видання

Янчук Олександр Миколайович
Марчук Олег Васильович

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

ХІМІЧНА ТА СТАТИСТИЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Конспект лекцій для студентів факультету хімії, екології та фармації

Друкується в авторській
редакції
Верстка О. М. Янчука

Підписано до друку хх.хх.2020. Формат 60x84 1/16
Ум. друк. арк. х.х Зам. № ххх. Тираж 50 прим.
Папір офсетний. Гарнітура Times New Roman. Друк офсетний

Друк ПП Іванюк В. П. 43021, м. Луцьк, вул. Винниченка, 63
Свідоцтво Держкомінформу
ВЛН№ 31 від 04.02.2004 р.