

Розділ: Фізичні та фізико-хімічні основи хіміко-біологічних процесів і фармацевтичної технології

Розділ: Фазова рівновага

Тема: Термічний аналіз

Фаза – це сукупність тих частин системи, які:

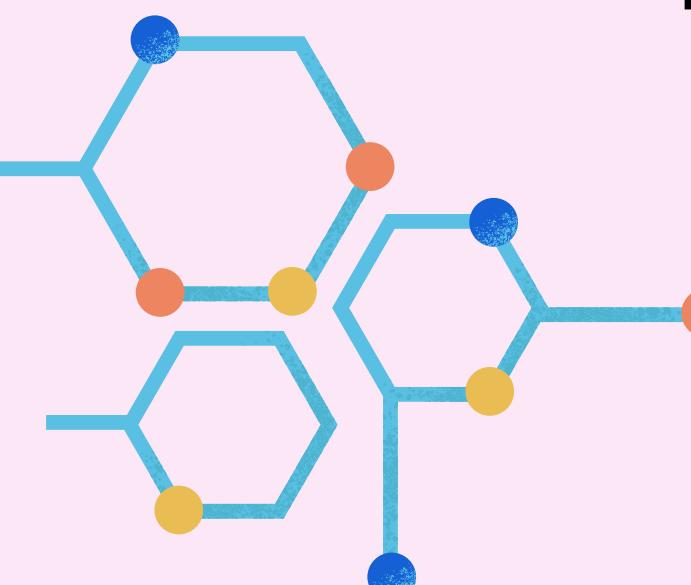
- Однакові за складом і властивостями.
- Відокремлені від інших частин системи поверхнею поділу.



Приклади:

- Газові суміші: Гази зазвичай змішуються у будь-яких співвідношеннях, тому газова суміш являє собою одну фазу.
- Рідини: Якщо рідини мають обмежену розчинність, вони можуть утворювати кілька прошарків (фаз).
- Тверді речовини: Кожне тверде тіло є окремою фазою незалежно від його роздробленості.
- Суміші твердих речовин: Якщо одна тверда речовина розчинена в іншій і система утворює однорідну суміш, вона також розглядається як одна фаза.

лід - вода - пара складається з 3-х фаз;
вода - олія - 2 фази;
алмаз - графіт - 2 фази;
розвчин солі у воді - 1 фаза, суміш газів - 1 фаза.



Між різними фазами встановлюються фазові рівноваги (гетерогенні рівноваги).

Рівновага фаз

Умови, за яких окремі фази системи знаходяться у рівновазі одна з одною, описуються законом рівноваги фаз, який часто називають правилом фаз.

Компонент – така складова частина системи, вміст якої не залежить від вмісту інших складових частин.

Компонентами системи називають найменше число складових частин системи, за допомогою яких можна виразити склад будь-якої її фази.
Система: лід – вода – пара – однокомпонентна система (H_2O)

Фазові системи:

- однокомпонентні;
- двохкомпонентні (бінарні)
- трьохкомпонентні;
- багатокомпонентні.





1. Незалежні компоненти

Число незалежних компонентів у хімічній системі визначається за формулою:

$K = \text{число компонентів} - \text{число хімічних реакцій, що встановлюють рівновагу}$

Приклад:

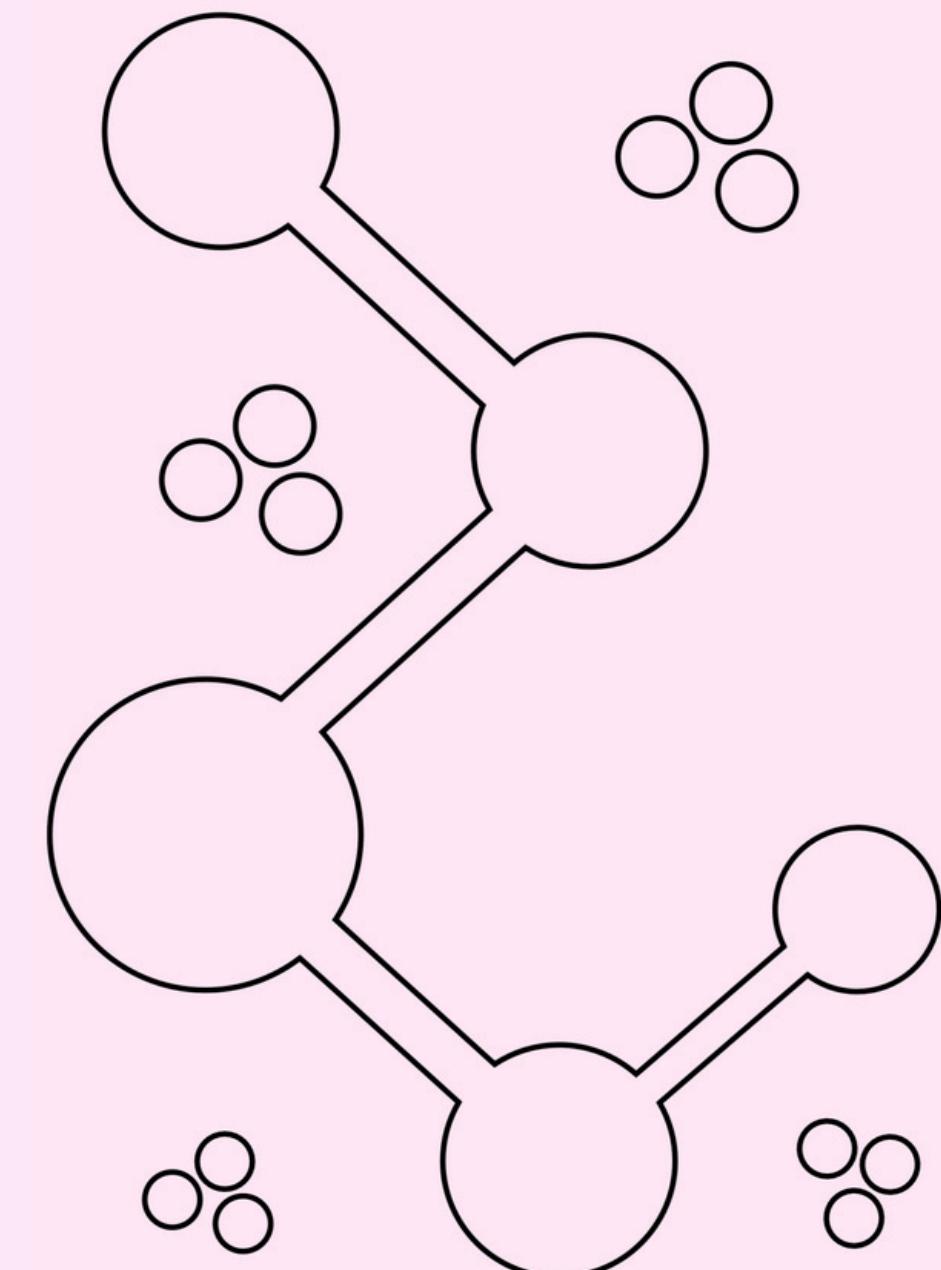
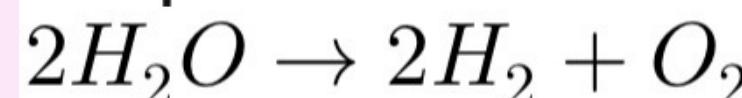
Система: $\text{Ca} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$

- Число компонентів: 3 (Ca , CO_2 , CaCO_3)
- Число реакцій: 1
- Число незалежних компонентів: $3 - 1 = 2$

Системи без хімічних реакцій називаються фізичними системами:

- Наприклад, вода + пар при звичайних температурах.

А при $T > 1000^\circ\text{C}$ вода розкладається:



Постулат про рівновагу:

будь-яка ізольована термодинамічна система через деякий час переходить у рівноважний стан і не може з нього вийти.

Наслідки:

- існування функції стану;
- термодинаміку можна застосовувати тільки до макросистем.

Параметри стану системи – макроскопічні величини, що характеризують властивість термодинамічної системи, значення їх залежать тільки від стану системи в даний момент часу.

Параметри стану зв'язані між собою в рівняння стану: $PV = nRT$, - **рівняння стану ідеального газу** (виведено експериментально),
P, V, T – параметри стану ідеального газу.

Температура – параметр, що характеризує **теплову рівновагу** в системі.

$\Delta T = T_2 - T_1$, де T_2 – кінцева температура;

T_1 – початкова температура; ΔT – зміна температури.

Δ (грецька буква „дельта”) – застосовується для позначення зміни будь-якої величини, визначається як **різниця між її кінцевим та початковим значеннями**.





2. Ступені свободи

Ступінь свободи (F) – це число умов (температура, тиск, концентрації), які можна змінювати не змінюючи числа або виду фаз системи.

Формула фазового закону Гіббса:

$$F = K - \Phi + 2$$

де:

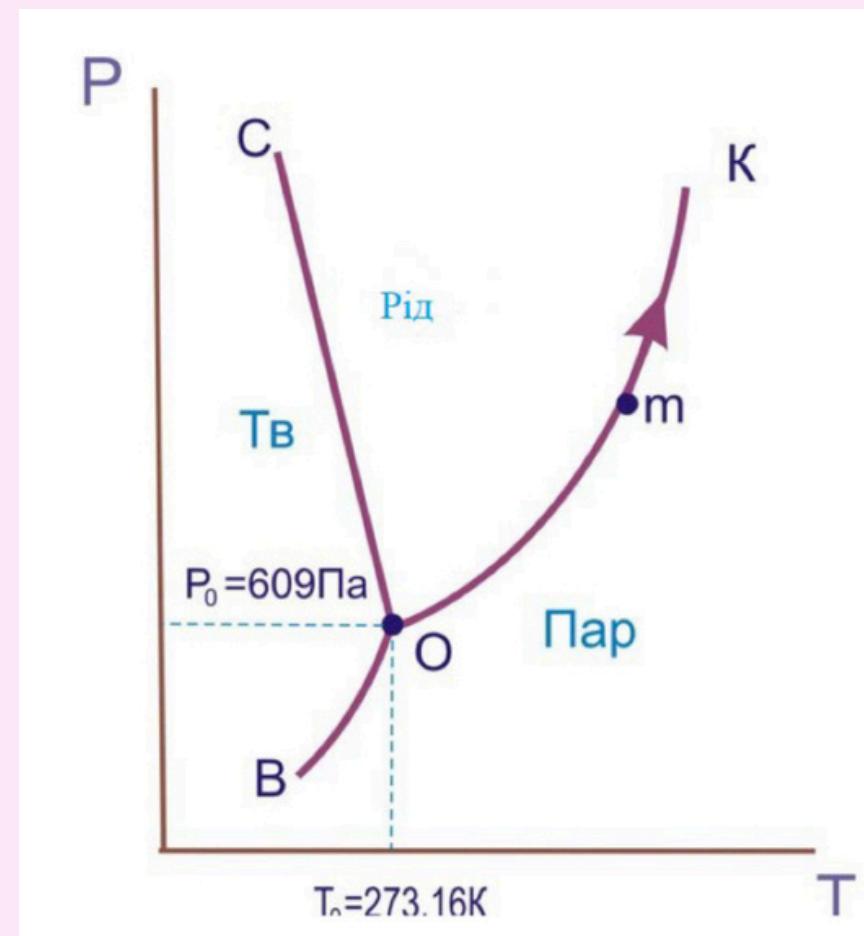
- К – число незалежних компонентів
- Ф – число фаз у системі

Пояснення:

1. Стан рівноважної системи описується двома змінними: Т і Р
2. Для кожної фази потрібно знати концентрації компонентів: (K-1) для однієї фази
3. Для всіх фаз: $\Phi \cdot (K-1)$
4. Загальне число змінних: $\Pi = \Phi(K-1) + 2$
5. Кожний компонент у різних фазах підкоряється рівнянням рівності хімічного потенціалу: $K(\Phi-1)$ рівнянь
6. Тоді: $F = \Pi - K(\Phi-1) = \Phi(K-1)+2 - K(\Phi-1) = K - \Phi + 2$



3. Фазова діаграма води



Діаграма стану однокомпонентної системи

- Фази – одна і та ж речовина у різних агрегатних станах або алотропних формах.
- Максимум фаз: 3 ($C = 0 \rightarrow$ потрійна точка).
- В однокомпонентній системі $C \leq 2$ (тільки P і T).

Приклад – діаграма води:

- Поля:
 - I – тверда фаза (лід),
 - II – рідина (вода),
 - III – газ (пара).
- Лінії:
 - AD – рівновага вода \leftrightarrow пара (крива насыченої пари),
 - AC – рівновага лід \leftrightarrow вода (крива плавлення),
 - AB – рівновага лід \leftrightarrow пара (крива сублімації).
 -
- Потрійна точка (A): співіснування трьох фаз ($C = 0$).

Особливість води: крива плавлення має від'ємний нахил ($dT/dP < 0$) \rightarrow лід плавиться при більшому тиску за нижчої температури.

Інші приклади:

- Йод: сублімує при звичайному тиску (Т потрійної точки вище за тиск насыченої пари).
- Сірка: проявляє поліморфізм (ромбічна, моноклінна модифікації).

4. Рівняння Клаузуса–Клапейрона

Виводиться з умови рівноваги ($dG_1 = dG_2$).

Загальний вигляд:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$$

- ΔH – теплота фазового переходу,
- ΔV – зміна молярного об'єму.

Спрощений вигляд (для випаровування, газ ідеальний):

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + const$$

Застосування:

- опис залежності $p-T$ при фазових переходах,
- обчислення теплоти фазового переходу ΔH .

Термодинаміка

(від грецьких слів „термос” (тепло) і „динамос” (сила)) – наука, що вивчає загальні закономірності стійких станів систем, які складаються з величезного числа

Предмет вивчення: енергія, її перетворення з однієї форми в іншу, дослідження ефективності використання енергії з метою отримання корисної роботи.

Предмет: енергія та робота в макроскопічних системах, тобто загальні властивості системи (P , V , T).

Не враховує рух індивідуальних частинок, їх взаємодію між собою, сили, що діють на них.



Області термодинаміки

Класична термодинаміка

Предмет: енергія та робота в макроскопічних системах, тобто загальні властивості системи (Р, V, T).
Не враховує рух індивідуальних частинок, їх взаємодію між собою, сили, що діють на них.

Хімічна термодинаміка

Предмет: взаємоперетворення різних форм енергії та її обмін між системою й зовнішнім середовищем, а також енергетичні ефекти, що супроводжують хімічні та фазові процеси, можливість і напрям їх самочинного перебігу.

Розглядає лише початковий і кінцевий стан, не враховуючи шлях перебігу процесу та його розвиток у часі.

Статистична термодинаміка

Предмет: енергетичні закономірності та статистична поведінка значних груп частинок.
Застосовує закони статистики до мікроскопічних частинок, з яких складаються макроскопічні системи (математичні методи квантової теорії).

Хімічна термодинаміка – наука про хімічну і фазову рівноваги. В основі термодинаміки – три закони і два постулати.

Особливості хімічної термодинаміки: у хімічних перетвореннях розглядають тільки вихідні речовини (реагенти) та продукти проте не розглядають внутрішню структуру хімічних систем.



Застосування хімічної термодинаміки для:

- передбачення можливості перебігу хімічної реакції;
- вивчення стабільності сполук і фаз;
- обчислення складу реакційної суміші та виходу хімічних реакцій;
- обчислення кількості енергії, що виділяється в результаті довільного перебігу реакції, або теоретично необхідної для її здійснення;
- одержання термодинамічних даних для нових сполук;
- передбачення ступеня просування реакції до досягнення стану рівноваги



Термодинамічні величини:

- інтенсивні величини, що не залежать від розмірів системи, мають смисл у точці.

Приклади: температура, густина, тиск, мольна частка, магнітна індукція.

- екстенсивні величини, що характеризують кінцеву область простору, використовують для гомогенних систем, пропорційні кількості речовини.

Приклади: об'єм, маса, енергія, ентальпія, теплоємність.



Функції стану мають аналогічні властивості;

до них належить ряд величини, які залежать від параметрів системи.

Функція стану теж не залежить від способу досягнення певного стану системи.

Зміна функції дає уявлення про енергетику процесів.

До функцій стану (параметрів стану) належать:

- **повна енергія E**

(складається з кінетичної E_k , потенціальної E_p , внутрішньої енергії системи U : $E = E_k + E_p + U$);

- **ентальпія H** (тепловміст, теплоздатність системи);
- **ентропія S** (хаотичність, безлад в системі);
- **енергія Гіббса G** (здатність системи здійснювати роботу);
- **температура T** (ступінь нагрітості тіла, міра інтенсивності теплового руху);
- **тиск P;**
- **об'єм V.**

Зміна термодинамічних величин – функцій стану свідчить про те, що система здійснює процес.





Термодинамічний процес - будь-яка зміна стану системи, що супроводжується зміною хоча б одного параметру стану.

Класифікація процесів:

1. Залежно від того, які параметри залишаються незмінними, при переході системи з одного стану в інший, розрізняють:

- **ізохорні процеси($V=const$)** – в автоклаві;
- **ізобарні процеси($P=const$)** – хімічні реакції у відкритій колбі;
- **ізотермічні процеси($T=const$)** – приготування їжі при визначеній температурі.

Якщо, $P=const$, $T=const$ – процес ізобарно-ізотермічний (проведення хімічної реакції в пробірці з виділенням газоподібної речовини).



Типи термодинамічних процесів



Ізобарний процес відбувається при постійному тиску.(вимагає передачі тепла під час розширення, щоб підтримувати постійний тиск).

Ізохорний процес - це той, при якому обсяг утримується постійним, а це означає, що робота, виконана системою, буде дорівнює нулю.

Ізотермічний процес - це зміна термодинамічної системи, при якій температура залишається постійною.

Адіабатичний процес - це будь-який процес, що відбувається без посилення або втрати тепла всередині системи.



2. Залежно від теплового ефекту:

- **екзотермічні процеси**(супроводжуються виділення теплоти);
- **ендотермічні процеси**(супроводжуються поглинанням теплоти).

Залежно від самостійності перебігу процесу розрізняють:

- **спонтанні процеси**(відбуваються самостійно і супроводжуються виділенням енергії у вигляді теплоти або роботи);
- ті, що потребують зовнішнього впливу та надходження енергії ззовні.

- **Оборотні (рівноважні) процеси:**

Оборотний процес – при якому система, проведена в зворотному напрямі, повертається у початковий стан через ті самі проміжні стани, що й в прямому процесі, а стан тіл поза системою залишається незмінним.

Приклади: всі рухи в механіці, що відбуваються без тертя; електромагнітні без електричного опору; незатухаючі коливання матеріальної точки, підвішеної на абсолютно пружній пружині у вакуумі.

- **Необоротні (нерівноважні) процеси:**

Необоротний процес – який не можна реалізувати в оберненому напрямі без відповідних змін або в самій системі, або в тілах, що її оточують. Всі реальні процеси – необоротні, відбуваються з певними швидкостями.

Приклади: необоротні хімічні реакції; теплообмін при скінчених різницях температур; розширення газу у вакуумі; дифузія; різні процеси з тертям.

Головною ознакою необоротного процесу є компенсація за перебіг у зворотному напрямі.

Поняття оборотних і необоротних процесів має теоретичну і практичну цінність для повного розкриття II закону термодинаміки і явищ, пов'язаних з ним; для аналізу процесів перетворення теплоти в роботу за допомогою теплових машин.



Закони термодинаміки

I закон термодинаміки (Майєр, Гельмгольц)

- Енергія ізольованої системи зберігається.
- Кількість теплоти, переданої системі, витрачається на:
 - а. збільшення внутрішньої енергії (ΔU),
 - б. виконання роботи (A).
- Формула: $\Delta U = Q + A$

Наслідки:

- $Q>0, A>0 \rightarrow \Delta U>0$ (система отримує енергію).
- $Q>0, A<0, Q>A \rightarrow \Delta U>0$ (система отримує енергію з урахуванням виконаної роботи).
- $Q>0, A<0, Q<A \rightarrow \Delta U<0$ (система втрачає енергію).

Для окремих процесів:

- Ізохорний ($V=\text{const}$): $\Delta U = QV$
- Ізобарний ($P=\text{const}$): $QP = \Delta U + p\Delta V = \Delta H$
 - $\Delta H > 0 \rightarrow$ реакція ендотермічна
 - $\Delta H < 0 \rightarrow$ реакція екзотермічна

Ентальпія (H): функція стану, що характеризує тепловміст системи.

Значення:

- Підтверджує закон збереження та взаємоперетворюваність енергії.
- Визначає енергетичний баланс реакцій.



Ентропія (S)

- Міра невпорядкованості системи.
- Визначається за формулою Больцмана:

$$S = k \ln W,$$

- де W – термодинамічна ймовірність (кількість мікростанів, що відповідають даному макростану).
- Чим більше можливих мікростанів \rightarrow тим вища ентропія.
 - $W = 1 \rightarrow$ повністю впорядкований стан.

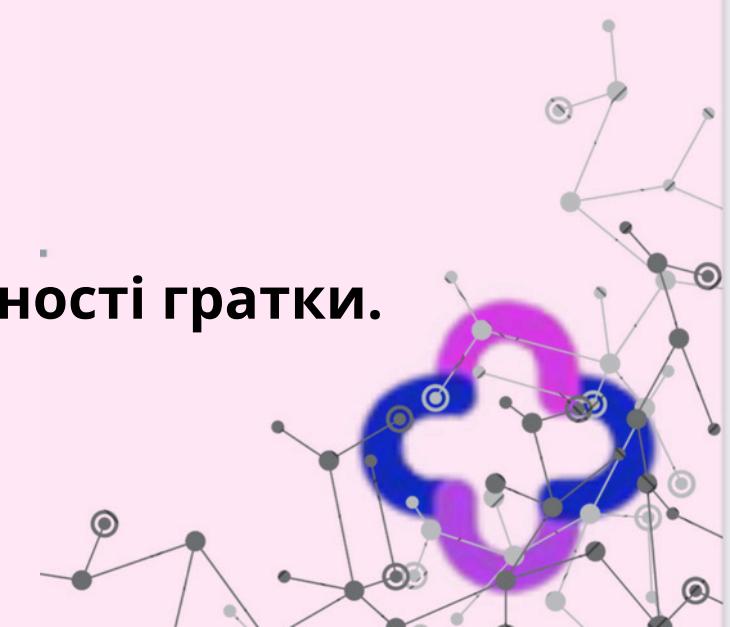
Ізольовані системи завжди прямають до стану з максимальною ентропією.

Зміни ентропії

- Ентропія зростає при:
 - нагріванні, плавленні, випаровуванні, сублімації;
 - розширенні газів, змішуванні речовин;
 - реакціях зі збільшенням об'єму.
- Ентропія зменшується при:
 - охолодженні, твердінні, кристалізації;
 - полімеризації;
 - реакціях зі зменшенням об'єму.

Приклади

- Зростання ентропії: самочинне змішування газів ($\Delta H = 0$).
- Хімічні реакції горіння: виділення енергії \rightarrow зростання ентропії середовища.
- Мінімальна ентропія відома для алмазу ($\approx 2,4$ Дж/(моль·К)) завдяки високій впорядкованості гратки.



II закон термодинаміки (Клаузіус, Томсон)



Формулювання

- В ізольованій системі спонтанні процеси відбуваються у напрямку збільшення ентропії.
- Хімічна енергія реагентів = Вільна енергія + Зв'язана енергія: $\Delta S_{\text{повн}} = \Delta S_{\text{сист}} + \Delta S_{\text{оточення}}$

Вільна енергія – корисна частина внутрішньої енергії, що здатна виконувати роботу, під час здійснення роботи системою поступово зменшується. Якщо $P=\text{const}$, $T=\text{const}$ – ізобарно-ізотермічний потенціал, або зміна енергії Гіббса (ΔG), відповідає зміні працездатності системи.

Зв'язана енергія – непродуктивна частина внутрішньої енергії, яка не перетворюється в роботу, пов'язана з невпорядкованістю системи. Мірою зв'язаною енергії є ентропія. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Критерій самодовільності процесів

- ΔG – рушійна сила процесу.
- Якщо:
 - $\Delta G < 0 \rightarrow$ реакція спонтанна в прямому напрямку;
 - $\Delta G > 0 \rightarrow$ можлива лише зворотна реакція;
 - $\Delta G = 0 \rightarrow$ стан хімічної рівноваги.

Співвідношення ΔH та ΔS

1. $\Delta H < 0, \Delta S > 0 \rightarrow$ завжди $\Delta G < 0 \rightarrow$ реакція можлива при будь-якій T .
2. $\Delta H > 0, \Delta S < 0 \rightarrow$ завжди $\Delta G > 0 \rightarrow$ реакція неможлива.
3. $\Delta H < 0, \Delta S < 0 \rightarrow$ реакція можлива тільки при низьких T .
4. $\Delta H > 0, \Delta S > 0 \rightarrow$ реакція можлива тільки при високих T .

Температурна залежність

- Низькі T : $\Delta G \approx \Delta H \rightarrow$ перебігають екзотермічні реакції.
- Високі T : $\Delta G \approx -T\Delta S \rightarrow$ перебігають реакції зі зростанням ентропії.



У ізобарно-ізотермічних умовах для прогнозування можливості напряму самовільних процесів використовують зміну.

- A. *Енергії Гіббса
- B. Внутрішньої енергії
- C. Ентропії
- D. Ентальпії
- E. Енергії Гельмгольца

Критерієм спрямування самочинного процесу при $P = \text{const}$ та $T = \text{const}$ є вільна енергія Гіббсу (ізобарно-ізотермічний потенціал).



Термодинамічні розрахунки дозволяють визначити можливість і напрямок самовільних процесів. У ізольованій системі з цією метою використовують зміну такої термодинамічної функції:

- A. *Ентропія**
- B. Енергія Гібса**
- C. Енергія Гельмгольца**
- D. Внутрішня енергія**
- E. Ентальпія**

В ізольованих системах, для яких $V=const$ і $U = const$, напрям перебігу самовільних процесів визначається зміною ентропії (ΔS)

