

Міністерство освіти і науки України
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

**Геннадій Сіренко
Марія Складанюк**

**ФІЗИЧНА ХЕМІЯ.
ФІЗИЧНА ТА ХЕМІЧНА
ТЕРМОДИНАМІКА**

Курс лекцій

Івано-Франківськ
Супрун В. П.
2019

УДК 541.1(075.8); 544 (075.8); +541.11+547; 541.11/123(075.8); 536.7(075);
536.212.2

ББК 24.5:22.317.1

C40

*Рекомендовано до друку Вченою радою ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» як підручник для студентів вищих навчальних закладів
(протокол засідання Вченої ради № 12 від 26.12.2014 року)*

Автори:

Сіренко Геннадій Олександрович – заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії технологічних наук України, доктор технічних наук, професор (м. Івано-Франківськ);

Складанюк Марія Богданівна – кандидат фізико-математичних наук (м. Івано-Франківськ).

Рецензенти:

Галій П. В. - доктор фізико-математичних наук, професор (м. Львів);

Ільчук Г. А. - доктор фізико-математичних наук, професор (м. Львів);

Лобанов В. В. - доктор хімічних наук, професор (м. Київ);

Стасюк З. В. - доктор фізико-математичних наук, професор (м. Львів);

Фреїк Д. М. - доктор хімічних наук, професор (м. Івано-Франківськ).

Сіренко Г. О., Складанюк М. Б.

C40 Фізична хемія. Фізична та хемічна термодинаміка. Курс лекцій / Г. О. Сіренко, М. Б. Складанюк ; ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника». – Івано-Франківськ : Супрун В.П., 2019. – 242 с. – Літ. 396. – Форм. 1005. – Рис. 38. – Табл. 6.

ISBN 978-617-7468-40-9

Підручник містить означення та теоретичні основи фізичної та хемічної термодинаміки і математичний опис явищ та процесів, які відбуваються в ідеальних та реальних термодинамічних системах. Курс лекцій адресується студентам та викладачам вищої школи, вчителям середніх шкіл, зайнятих викладанням хемії, фізики, біології, біохімії тощо.

УДК 541.1(075.8); 544 (075.8); +541.11+547;
541.11/123(075.8); 536.7(075); 536.212.2
ББК 24.5:22.317.1

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2019

© Сіренко Г. О., Складанюк М. Б., 2019

ISBN 978-617-7468-40-9

ВСТУП

Курс лекцій (підручник) з фізичної хемії містить:

- передмову, у якій розглянуто становлення та поступ української хемічної термінології, вживання букви «г», в українській науковій термінології, відповідає на питання: «Чому хемія, а не хімії» та вживання закінчення «сти», а не «сті» тощо;
- означення фізичної хемії як науки і предмета; означення фізичної та хемічної термодинаміки та показаний зв'язок та обумовленість фізичних та хемічних процесів, сформульовані завдання, що вирішує фізична хемія та проблеми, що розв'язує фізична хемія, сформульована мета вивчення фізичної хемії, дано перелік технічних проблем, які розв'язує фізична хемія, вказані основні розділи фізичної хемії як предмета, а також описані методи фізичної хемії;
- науковий фундамент термодинаміки, дані означення і зміст фізичної, хемічної та технічної термодинаміки і сформульовані головні завдання, що вирішує хемічна термодинаміка;
- означення термодинамічної системи і параметрів термодинамічного стану та їх одиниці розмірностей, абсолютного тиску, об'єму, абсолютної температури, внутрішньої енергії, ентальпії, ентропії;
- означення термодинамічного процесу і параметрів термодинамічного процесу, енергії у формі термодинамічної роботи та у формі тепла, рівняння термодинамічного процесу; означення нульового та першого начал термодинаміки, рівняння термодинамічного стану ідеальних та реальних газів;
- теоретичні основи теплоємності, методи обчислення кількості енергії у формі тепла, геометричні образи теплоємності, означення ізобарної та ізохорної теплоємностей, рівняння Майєра, зв'язок теплоємності з ентропією, залежність теплоємності від температури газів, рідин, твердих тіл, молекулярно-кінетичну та квантову теорії Дебая, теплоємність шарових структур твердих тіл;
- основи термохемії та методів розрахунків теплових ефектів, формулювання закону Гесса, означення енергії у формі тепла розведення розчину;
- означення другого та третього начал термодинаміки, термодинамічних циклів, означення цикла Карно, рівняння другого начала термодинаміки, фізичний смисл коефіцієнтів ефективності термодинамічних циклів, математичні вирази другого начала термодинаміки;
- зв'язок характеристичних функцій з параметрами термодинамічного стану, означення стандартного стану, хемічного потенціалу;
- означення активності реальних газів та розчинів і хемічної рівноваги, рівняння рівноваги та константи рівноваги, способи її вираження, закон діяння мас, рівняння рівноваги та напрямок хемічної реакції, означення стандартного потенціалу Гіббса, стандартного потенціалу хемічної реакції, показана залежність рівноваги від тиску і температури.

ПЕРЕДМОВА I

Сучасний світ перебуває у стані усталення термінології та номенклатури у різних галузях знань. Наприклад, Міжнародна анатомічна термінологія та номенклатура, як основа медичного спілкування, що ґрунтується на принципах використання у різних країнах однакових назв будь-якої медичної структури, у 1997 році у м. Сан-Пауло (Бразилія) була прийнята у новітній латино-англійській редакції (за виданням «Terminologia Anatomica. International Anatomical Terminology. FCAT. Federative Committee on Anatomical Terminology. – Stuttgart – New York: Thieme, 1998»).

На основі цієї термінології та номенклатури була створена українська (Київ, 2001) (за виданням «Міжнародна анатомічна номенклатура / за ред. І.І. Бобрика, В.Г. Ковешникова. – Київ: Здоров'я, 2001»), а потім російська (Москва, 2003), які були схвалені відповідними національними номенклатурними комісіями, які й замінили всі раніше видані списки термінології та номенклатури.

Як зазначив у [20] Гуцуляк Б.М., хемічна термінологія та номенклатура почали розроблятися з кінця ХІХ століття. У 1892 році Міжнародна конференція хеміків у Женеві заклала основи першої наукової міжнародної хемічної термінології та номенклатури – т. зв. Женевської номенклатури.

У 1920 р. була створена Міжнародна Спілка теоретичної і прикладної хемії (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC – ІЮПАК)). ІЮПАК є міжнародною організацією, що здійснює зв'язки між науковими центрами різних країн, координує дослідження в галузі хемії, розробляє і затверджує хемічну термінологію та номенклатуру хемічних первнів та хемічних сполук, визначає терміни хемічних та фізико-хемічних процесів та явищ. Офіційна мова ІЮПАК – англійська. ІЮПАК входить до Міжнародної Ради Наукових Спілок (International Council of Scientific Unions (ICSU – ІКСУ)), яка, в свою чергу, має консультативний статус при ЮНЕСКО (UNESCO).

У 1930 р. Х конференція ІЮПАК у м.Льєж (Бельгія) затвердила т. зв. «*Льєзьку хемічну номенклатуру*».

У 1957 р. ХІХ конференція ІЮПАК розробила і затвердила новий варіант номенклатури хемічних речовин, який увійшов у науковий обіг як «*Номенклатура ІЮПАК*» (англійський варіант).

У багатьох країнах, які є членами ІЮПАК, створено Національні Комітети або Комісії з хемічної термінології та номенклатури. Після відновлення державної незалежності України у 1991 р. група вчених-хеміків звернулася до Верховної Ради України з пропозицією про створення Національної комісії з української хемічної термінології та номенклатури. У відповідь на це звернення у вересні 1992 р. Комісія Верховної Ради України з питань народної освіти і науки затвердила Положення про Українську Національну Комісію з хемічної термінології і номенклатури (надалі УНКХТН або Комісія), за яким Комісія Верховної Ради України затвердила персональний склад УНКХТН.

Положення про Національну Комісію з хемічної термінології і номенклатури затверджено у такій редакції [6]:

Термінологічна Комісія з хемії:

- розглядає і узагальнює пропозиції щодо української хемічної термінології та номенклатури, які можуть надходити від колективів і окремих фахівців з хемії з метою її удосконалення та уніфікації;
- розповсюджує через наукові журнали, комп'ютерні мережі та інші засоби масової інформації, а також на дискетах нові правила хемічної номенклатури, списки нових термінів і назв, що пропонуються для використання у навчальній і науковій літературі;
- виконує термінологічний нагляд за правилами для авторів тих видавництв, які друкують навчальну і наукову хемічну літературу, з метою уніфікації українських хемічних термінів і назв з наближенням їх до загальноосвітніх стандартів;
- створює концепцію комп'ютерного збереження хемічної інформації та прогнозування корисних медико-біологічних властивостей хемічних сполук за допомогою експертних систем;
- запрошує для вирішення термінологічних проблем провідних та авторитетних фахівців з різних галузей хемії та інших наук;
- здійснює спілкування та обмін термінологічною інформацією з подібними комісіями і їх установами інших країн, що входять до мережі Комітету IUPAC з метою уніфікації і вдосконалення української хемічної термінології і номенклатури в межах міжнародних правил.

Положенням Комісії передбачено, що Голова термінологічної комісії обирається з числа її членів на термін 5 років. Розподіл обов'язків між членами Комісії визначається на її Установчому засіданні. Члени Комісії працюють на громадських засадах. Термінологічна Комісія збирається не рідше двох разів на рік. Ухвала Комісії вважається дійсною, якщо в її обговоренні взяло участь не менше 2/3 її персонального складу, а за ухвалу проголосувало не менше половини членів комісії. Голова Комісії інформує раз на рік Комісію Верховної Ради України з питань науки та освіти про роботу Термінологічної Комісії.

Створеній Комісії доручено розробляти пропозиції щодо хемічної термінології, розповсюджувати відповідні правила та інші матеріали термінологічного характеру і контролювати їх виконання.

Україна стала членом ІЮПАК. Це дає право державним установам і Комісії та окремим її членам перекладати українською мовою документи ІЮПАК, видавати відповідні довідники, посібники, словники, присвячені українській хемічній термінології та номенклатурі.

У своїй роботі УНКХТН виходить з таких основних принципів, покладених в основу її діяльності:

- наближати українські хемічні наукові терміни до міжнародних стандартів;
- притримуватися українського правопису;
- усувати помилки, що стихійно виникають у процесі українського хемічного терміноутворення.

За час, що минув від створення Комісії, її члени розробили Державний Стандарт для хемічних первнів і простих речовин і видали “Англо-українсько-російський словник з хемії”, “Тлумачний термінольоґічний словник з хемічної кінетики”, “Тлумачний термінольоґічний словник з органічної та фізико-органічної хемії”, посібники “Хемічна термінольоґія та номенклатура”, “Вступ до хемічної номенклатури”. Затверджено низку Державних стандартів України (ДСТУ), що відносяться до термінольоґії фізичних та фізико-хемічних одиниць та величин.

Українська хемічна термінольоґія, тобто назви хемічних первнів, сполук, процесів, явищ, наукового обладнання тощо, перебуває у занедбаному стані, хоча є історична тяглість української термінольоґії та номенклатури. Досі не існує загально визнаних, чітко визначених правил побудови, написання і використання хемічних назв. Більшість існуючих українських термінів копіює терміни російські, бо протягом останніх десятиліть українська термінольоґія було пристосована до російської хемічної термінольоґії, не завжди досконало і вдалої. Отже, виникає питання про відродження, фактично – створення української хемічної термінольоґії і номенклатури, а також збереження і раціональне використання великих масивів наукової інформації. Це має вирішальне значення для розвитку національної хемічної освіти і науки. В окремих наукових колективах таку роботу вже розпочато. Ці зусилля треба підтримати і консолідувати.

Автори курсу лекцій відмовилися від користування правописними нормами українофоба Ніколая Кагановича (1934-1960 р.р.), які введені у 1934р. після голодомору – геноциду українців у 1932/1933 роках і які активно використовувалися у 1934-1960 роках, і які найшли відбиток у правописах 1990, 1993, 1996, 1999 роках та й у проекті правопису української мови у 2018 році. Автори також відмовилися від змосковщиної термінольоґії, а у курсі лекцій спиралися на термінольоґію, лексику та правописні норми авторів:

Голоскевич Григорій. Правописний словник: Близько 40000 слів. Видання тринадцяте (Перше видання 1914 р. у Петрограді, 7 видання – результат участі автора в Державній правописній комісії 1927-1929 р.р.; 8-11 видання в діаспорі, 12-е – у Львові 1994 р.). – К.: Пульсари, 2006. – 452 с (с. 424). – ISBN 966-8767-34-9.

Грінченко Б.Д. Словар української мови. В 4-х томах. Близько 70000 слів/ Упоряд. з додатком власного матеріалу Борис Грінченко/ НАН України: Ін-т української мови/ Додаток О.О. Тараненка.– К.: Наукова думка, Т.1. – 1996. – 496с; Т.2. – 1996.– 580с; Т.3. – 1996. – 507с; 1997. – Т.4. – 1997. – 610с. (Надруковано з видання 1907 – 1909 рр. фотоспособом).

Іваницький С. Російсько-український словник. 35.000 слів / С. Іваницький, Ф. Шумлянський. – К.: Обереги, 2006. – 528 с. (с. 499). – (Сер. «Abecedarium»). – ISBN 966-513-096-X. (Друкується за виданням: С.Іваницький, Ф. Шумлянський. Російсько-український словник. – Вінниця: Видання відділу народної освіти Подільської Губерніяльної Народної Управи, 1918 р.).

Ковальський Іван. Англо-німецько-французько-український хемічний словник. У 2-х том. – Львів: Наук. тов-во ім. Шевченка, 1999. – Т. I (основна частина). – 669с. – Т. II (мовні покажчики). – с. 387. – ISBN 966-7155-45-5.

Козирський В., Шендеровський В. Українсько-англійсько-німецько-російський словник фізичної лексики. – 30.000 лексем. – К.: Рада, 1996. – 934 с. – ISBN 966-7087-00-X.

Гуцуляк Б.М., Татарчук Т.Р., Сіренко Г.О. та ін. Основи сучасної української хімічної термінології та номенклатури: Довідник / Під ред. Б.М. Гуцуляка та Г.О. Сіренка. – Івано-Франківськ: Вид, Третяк І.Я., 2009. – 206 с.

Фаріон Ірина. Правопис – корсет мови. – Львів: Свічадо, 2004. – 120с.

Сіренко Г.О., Кузишин О.В. Тлумачний словник наукових термінів з буквою г. – Івано-Франківськ: Вид. Третяк І.Я., 2007.- 319 с.

ПЕРЕДМОВА II

У Вступі до [20] Сіренко Г.О. ретельно розглядає історію становлення української хемічної термінології та номенклатури:

Становлення та поступ української хемічної термінології: проблеми та етапи

Історія формування української хемічної термінології – це процес зміни одного періоду формування й становлення іншого, при якому простежується тісний зв'язок кожного з попереднім періодом. У цілому це становить єдиний неперервний рух і поступ. **Німчук В.В.** [1] виділяє чотири періоди у більш, як тисячолітній історії становлення українського правопису:

1) XI-XVI ст. – пристосування правопису до особливостей староукраїнської (давньоруської) мови до ортографічної традиції просвітителів Кирила й Методія;

2) XVI-XVII ст. – вплив на староукраїнське (давньоруське) письмо південнослов'янської ортографії;

3) XVII – поч. XIX ст. – загальноукраїнське визнання ортографічних норм українського мовознавця, просвітника, письменника Мелетія Смотрицького [«Грамматика...» (1619 р.)];

4) поч. XIX – XX ст. – формування і розвій нової української літературної мови на загальнонародній національній основі.

Українська нація була поневолена різними народами і, хоча жила на своїх споконвічних етнічних землях, була вимушена перебувати у різних державах, владні чинники яких по-різному ставилися до української мови та української нації взагалі, що спричинило до виникнення різних правописних норм. Тому, непорозумінь у мовознавчому тлумаченні хемічного називництва предостатньо. Друга половина XIX-XX ст. є особливо важливим періодом, бо саме в цей час було закладено підвалини для поступового, поступального розвитку української наукової хемічної термінології та номенклатури як системи і навчальної термінологічної лексики як складової її частин.

На шляху утворення і розвитку української хемічної термінології, як і української хемічної мови взагалі, траплялося і трапляється чимало перешкод

позамовного і позанаціонального характеру. Тривала бездержавність української нації, заборони та обмеження щодо вживання української хемічної термінології та номенклатури і української мови взагалі гальмували їх формування та становлення. У той час, коли були видані ганебні Валуєвський циркуляр (1863) та Ємський указ (1876) про заборону української мови, а Конгрес соціалістів у Швейцарії (1881), де були делегатами соціалісти – члени I Інтернаціоналу – росіянин П. Лавров (Міртов) та німець Ф. Енгельс порадили українцям асимілюватися з поляками та росіянами, і Європа зі своїми комунами, соціальними та національними революціями, Інтернаціоналами тощо проковтнули цю наругу над українцями та українською мовою, лише геній Івана Франка вибухнув:

«Не пора, не пора, не пора
Москалеві й ляхові служити!
Довершилась України кривда стара,
Нам пора для України жити.»

Актуальність сучасної української хемічної термінології та номенклатури полягає в необхідності вивчення історії розвитку української хемічної термінології та номенклатури, яка зародилася та розвивалася у хемічних наукових школах, а саме: у Науковому товаристві імені Шевченка (НТШ) у Львові та США та в Інституті Української Наукової Мови (ІУНМ) тощо.

В Україні цілеспрямована термінологічна робота особливо актуальна під сучасну пору, тому що розбудова незалежної української України зумовила розширення сфери функціонування наукової хемічної термінології та сфери вживання української мови взагалі.

Мета написання передмови до курсу лекцій полягала у розкритті етапів і проблем формування хемічної термінології та номенклатури за літературними джерелами кінця ХІХ-початку ХХІ ст. Для досягнення вказаної мети можна поставити наступні завдання:

- виявити передумови формування української хемічної термінології в історичному аспекті;
- провести літературний огляд і аналізу хемічної термінології від кінця ХІХ до початку ХХІ ст.;
- дослідити етапи і проблеми розвитку хемічної термінології у галицькій та совітській школах;
- дослідити сучасну українську хемічну термінологію в контексті європейської;
- розкрити становлення української хемічної термінології.

Формування української хемічної термінології у Харкові та Києві в совітський період

Відома Київська наукова школа хемічної термінології, яка ще на початку ХХ ст. зробила перші спроби систематизації української термінології та номенклатури через багаточисельні комісії при наукових установах, головним

чином Наукового товариства в Києві. У часи УНР в серпні 1918 р. була заснована Комісія Природничої секції Київського Наукового Товариства, головним завданням якої було складання шкільної термінології (голова комісії Г.Холодний). Протягом 1918-1920 років цим переймалися хемічна, медична, математична, фізична, геологічна та інші підкомісії.

Голова цієї Комісії Г.Холодний ще на початку 1918 р. доручив Олені Курило скласти словник української хемічної термінології для шкільного вжитку. За Постановою уряду УНР вперше вийшли у світ «Найголовніші правила українського правопису» (1918 р.), які були підписані міністром освіти Української Народної Республіки, видатним українським мовознавцем, культурно-освітнім діячем Іваном Огієнком. А у 1919 році (теж за Постановою уряду УНР і підписом Івана Огієнка) вийшли у світ «Головніші правила українського правопису». Обидва проекти правописного кодексу І. Огієнка були значно розширені Олексою Синявським та допрацьовані Агатангелом Кримським та Євгеном Тимченком, який був виданий під назвою «Найголовніші правила українського правопису» у 1921 році. А у 1923 р. вийшов «Словник хемічної термінології (проект)». До утворення термінів сприяло перекладання книжок з інших мов і практика оригінальних підручників для шкіл різного рівня. Але у 1920 р., не маючи жодних матеріальних засобів, припинила своє існування.

30 травня 1921 р. остаточно об'єдналися Київське наукове товариство з Академією Наук України (АНУ), а також злилися і обидві термінологічні комісії в одну спільну інституцію при Академії наук України із назвою «Інститут Української Наукової Мови» (ІУНМ), головою якого був А.Кримський, а пізніше – Г.Холодний.

У 1921 році А.Кримський та Є.Тимченко опублікували фундаментальну працю: «Найголовніші правила українського правопису», в яких використовували термін «хемія» і його похідні. У травні 1927 р. майже одночасно завершили складання проектів української хемічної термінології та номенклатури харківська група хіміків, об'єднаних у хемічно-номенклатурну комісію під керівництвом І.Телетова, київська група хеміків, об'єднаних у Номенклатурну комісію при Товаристві Природознавців під керівництвом Семенцова та хемічна секція Інституту Української наукової мови в Києві, який мав свою філію в Харкові, які зробили спробу остаточно погодити свої проекти. Кожна школа у своїх проектах використовувала термін «хемія» та його похідні.

У словник 1925 р. Черняхівський О.Г. публікує український «Анатомічний».

У травні 1927 р. майже одночасно завершили складання проектів української хемічної термінології та номенклатури харківська група хеміків, об'єднаних у хемічно-номенклатурну комісію під керівництвом І.Телетова, київська група хеміків, об'єднаних у Номенклатурну комісію при Товаристві Природознавців під керівництвом Семенцова та хемічна секція Інституту Української наукової мови в Києві, який мав свою філію в Харкові, які зробили спробу остаточно погодити свої проекти. Кожна школа у своїх проектах використовувала термін «хемія» та його похідні. Ці напрацювання були

покладені у фундаменті проекту першого загальноукраїнського правопису, який, після тривалого обговорення та широких дискусій, був прийнятий на Великій нараді мовознавців та правописної комісії у 1928 році в Харкові, підписаний до друку народним комісаром освіти УСРР Миколою Скрипником (тому названий харківським або скрипниківським правописом). Цей правопис опублікований у 1928 році під назвою «Український правопис» та введений у практику з 1 січня 1929 року. Авторами дійсно українського правопису 1928 року були видатні українські мовознавці: Леонід Булаховський, Всеволод Ганцов, Володимир Гнатюк, Григорій Голоскевич, Агатангел Кримський, Олена Курило, Олекса Синявський, Василь Сімович, Степан Смаль-Стоцький, Євген Тимченко та ін. Варіанти цього правопису були видані в діяспорі Я. Рудницьким (1942 р.) та І. Зілинським (1943 р.).

Діяльність Інституту, а згодом і значна частина термінологічних праць, були схарактеризовані комуністично-московською окупаційною владою як «націоналістично-шкідницькі», і на процесі Спілки Визволення України (СВУ) 1930 р. багато членів Інституту мусили покинути свою працю. А коли комуністичний уряд 1934 р., після організованого московсько-більшовицьким окупаційним режимом в Україні штучного голодомору 1932-1933 р.р. (Європа знову мовчки спостерігала і мовчки дивилася на багатомільйонні жертви від геноциду голодомором), остаточно відмовився від українізації, то тоді Інститут повністю перебудували. Керівником призначили Ніколая Кагановича – брата сумно відомого ката українського народу Лазаря Кагановича. Йому доручили змінити план роботи Інституту. І згодом він одержав нову назву: «Інститут мовознавства АН УРСР імені О.О.Потебні». Перший Інститут Наукової Мови, як окрема установа скасований, а всі його україномовні термінологічні словники вилучили з бібліотек і були знищені або заховані у спецховищах. Зараз про їхнє існування мало що відомо. Таким чином, був започаткований процес зросійщення української хемічної мови, який тривав понад 50 років.

Відома харківська наукова школа хемічної термінології, яка, окрім іншого, дотримувалася терміну «хемія» та його похідних. Всеукраїнська нарада у справі усталення української хемічної термінології, що відбулася 1927 р. у Харкові, своїми ухвалами систематизувала термінологію в т. ч. і написання терміну «хемія» та його похідних. Харківська група хіміків, об'єднаних у хемічно-номенклатурну комісію під керівництвом І.С.Телетова, логічно завершила термінологічний процес. Нарада хеміків при Народному Комісаріаті Освіти (НКО) УРСР, а потім і Всеукраїнська нарада, що була скликана НКО в жовтні 1927 р. в Харкові, остаточно розв'язали питання усталення української хемічної номенклатури, в т.ч. і вживання терміну «хемія» і його похідних. Значний внесок у термінологію «хемія» і його похідних відіграли С.Зенкевич, А.Семенов, М.Ганіткевич, А.Зелізний та А.Карпо.

У 1927 р. Зенкевич опублікував у Харкові «Словник хемічної номенклатури: Неорганічна хемія. (Проект)». До цього Словника входили чимало вдалих термінів, а саме: назви «первнів» (елементів), бінарних сполук, кислот, основ, солей тощо. Серед них зустрічалися терміни: родень (радикал),

«гостра вода» («царська вода», «царська водка»), галун (кварц), лищак (слюда) тощо.

Процес формування української хемічної термінології в Галичині

Становлення галицької наукової школи хемічної термінології сягає 70-х років XIX ст., коли в Академічній гімназії у Львові було впроваджено українську мову, внаслідок чого з'явилися перші підручники Полянського, Огожовського та ін. з фізики та хемії українською мовою для гімназії. У цих підручниках вжитий термін «хемія» та його похідні.

Одним із перших хеміків, який надав термінам хемічних первнів та речовинам українські назви був львівський вчений М.Левченко (середина XIX ст.).

Уперше у 1884 р. народно-національну термінологію використали під час написання підручника з хемії. Це була перша хемічна книга українською мовою під назвою «Хемія», підручник для середньої школи англійця Раскоє (Rascoe), професора хемії в Манчестері у перекладі українською Володимира Шухевича – батька майбутнього командира УПА, генерал-хорунжого Романа Шухевича (Тараса Чупринки). Переклад був виконаний бездоганно з наукового та навчально-методичного погляду.

Основними представниками галицької хемічної термінології були: В.Левицький, який написав статтю «Начерк термінології хемічної», І.Горбачевський, який написав підручник «Уваги о термінології хемічній». Ці вчені були представниками НТШ. В.Левицький був прихильником української національної термінології. Іван Горбачевський був ініціатором створення української міжнародної хемічної термінології.

У працях М.Левченко, Ю.Гірняк, Е.Туркевич, В.Шухевич вже у той час вживали термін «хемія» та його похідні. У працях галицьких хеміків у 1923-1930 роках були використані досягнення в розробці української хемічної термінології вчених з Великої України – О.Курило, М.Доманицького, Е.Тимченка, Б.Грінченка та ін.

У 1873 р. у Львові був створений перший український науковий центр нового типу – Наукове товариство імені Шевченка (НТШ), яке виконувало місію Всеукраїнської Академії Наук. Разом з «Руським педагогічним товариством» (1881-1912 р.р.), згодом перейменованим в Українське педагогічне товариство (1912-1926 р.р.) та на «Рідну школу» (1926-1939 р.р.), НТШ видавало освітню хемічну літературу, у якій використовували термін «хемія» і його похідні. З 1893 р. в НТШ утворено математично-природничо-лікарську секцію (директор І.Верхратський), яка у 1880-1890 р.р. почала друкувати у «Записках НТШ» термінологічні словники В.Левицького, І.Верхратського, К.Глібовецького, П.Огожовського. У 1903 р. НТШ затвердило «Основні положення української номенклатури в неорганічній хемії», які базувалися на праці В.Левицького «Начерк термінології хемічної» (1903 р.).

Хемічна термінологія В.Левицького, який вжив термін «хемія» та його похідні, була використана в галицьких підручниках з хемії Краве-Цегельського,

з мінералогії і хемії Ю.Гірника, з мінералогії та геольогії Мельника, з хемічної термінології І.Кандяка та в інших наукових розвідках та науково-популярних виданнях. Тільки у 1910 р. вийшов другий підручник з хемії для середніх шкіл: Р.Цегельський переклав книгу К.Кравса «Основи хемії», де перекладач певною мірою врахував зауваги І.Горбачевського.

Репресивні заходи відносно української термінології та номенклатури, що почалися на Великій Україні у 1932-1933 р.р. московсько-більшовицькими окупантами, торкнулися і Галичини з 1939 р. Саме з другої половини 30-х років ХХ ст. відбулася переорієнтація української термінології та номенклатури на російську, в основному через калькування з російської. У 1932-1933 р.р. український правопис піддали суттєвим змінам у бік зросійщення, літеру [г], фонему /г/ було вилучено з азбуки та вжитку, також змінено термін «хемія» і його похідні на «хімія». Правопис 1933-1934 р.р., як і наступні 1946 та 1960 років, утвердили цю наругу над українською мовою і зокрема над українською хемічною термінологією та номенклатурою.

Ще один легендарний представник галицької хемічної школи був Петро Франко – син письменника Івана Франка. Працюючи у Харкові, він написав безліч наукових праць, серед яких: «Підручник неорганічної хемії»; «Енциклопедичний словник хемічної термінології» (рукопис цього словника загубився в архівах НКВД); «Технологія Казеїну»; «Німецько-український словник» (50 000 слів); «Англійсько-український словник» (10 000 слів); «Українсько-німецький словник»; «Теорія зглядности»; «Перевірка ягід та овочів»; «Що кожний повинен знати про змінок»; «Історія хемії». Після московсько-більшовицької окупації Галичини, негайно розпочалися репресивні акції проти членів НТШ. Жертвою репресії став також видатний хемік Петро Франко: у червні 1941 р. він трагічно загинув від рук НКВД під Львовом. Вся його наукова спадщина, яка зберігалася у музеї, була знищена НКВД.

Процес формування української хемічної термінології після II Світової війни у совітській Україні

Жорстка (а часто-густо і жорстока) імперсько-шовіністична політика комуно-московської окупаційної влади в Україні не ослабла й після II-ї Світової війни. Тому великий вплив на формування хемічної термінології за совітських часів справила російська мова. Так звані «русизми», а вірніше «росіянізми», чи «мокселізми», міцно ввійшли в українську науку. Так, наприклад, російське «окисление» довго панувало в підручниках у вигляді кальки з російської «окислення», хоча рідне українське слово «**оксидація**», принаймні «окиснення» використовувалося рідше, не дивлячись на його близькість до європейського «oxidation». Вартий уваги також такий приклад: по суті українське слово «**спроба**», що відповідає російському «опыт», але частіше зустрічаємо в українських підручниках «дослід». Хоча ця назва ближча до російського «исследование», що відповідає українському «**дослідження**», «замісник» – треба «**замінник**»; «радикал» – треба «родень»; «елемент» – треба «первень»; «аміак» – «амоніак», «амоньяк»; «плавлення» – «топлення»; «латунь»

– «мосяж»; «горизонтальний» – «поземний»; «насос» – «помпа», «смок»; «фарфор» – «порцеляна»; «вертикальний» – «простовисний», «прямовисний»; «паралельний» – «рівнобіжний»; «емаль» – «склиця»; «бронза» – «брондза», «спиж»; «сплав» – «стоп»; «датчик» – «давач»; «співпадання» – «збіг»; «іон» – «йон»; «комірка» – «чарунка»; «сталь» – «криця»; «слюда» – «лищак», «лосняк»; «масштаб» – «мірило»; «карта» – «мапа»; «умовні позначення для карти» – «легенда до мапи»; «вимірювач» – «мірник»; «перпендикулярний» – «сторчовий»; «фактор» – «чинник»; «коефіцієнт» – «сучинник»; «термометр» – «тепломір»; «фон» – «тло»; «твердіння» – «тужавіння»; «установка» – «устава»; «фільтр» – «цідило»; «дія» – «чин»; «дієвий» – «чинний»; «схема» – «шкіц»; «холостий хід» – «яловий хід»; «штифт» – «шпеник»; «котушка» – «шпуля» тощо. Тому таких історично обумовлених невідповідностей досить багато в хемічній та й взагалі науковій літературі.

Процес формування української хемічної термінології в українських діаспорних поселеннях, а саме: у Подєбрадах у Чехії та у Сполучених Штатах Америки

Велике значення для розвитку української хемічної термінології мав осередок в Подєбрадах у Чехії. Ним стала у 1922 р. Українська господарська Академія (УГА). До неї входили висококваліфіковані емігранти з України, як зі Східних, так і Західних регіонів. На інженерному факультеті працював хеміко-технольогічний відділ. Тільки за перше десятиліття своєї діяльності (1922-1932 р.р.), як видно з навчального проекту (1931/1932 р.), Академія надрукувала 37 книжок і 35 скрипнів (конспектів лекцій) та видала 2146 аркушів навчальних текстів, серед яких: «Аналітична хемія. Квантитативна аналіза» Вікула, «Аналітична хемія. Квалітативна аналіза» Комарецького, «Неорганічна хемія» Форманека. Але розвій української хемічної термінології та номенклатури набув чинности в колі науковців та педагогів в інших українських діаспорних поселеннях.

Другим центром хемічної термінології в діаспорі було Наукове Товариство імені Шевченка в США, Український Вільний університет в Празі, потім в Мюнхені, Українська Вільна Академія, Українська Могилянсько-Мазепинська Академія Наук та Український термінольогічний Центр. Найяскравішим вченим останнього та НТШ у галузі української хемічної термінології і номенклатури був Анатоль Вовк. Він зробив вагомий внесок для формування української хемічної термінології, був звичайним членом Наукового Товариства імени Шевченка (НТШ) у США, Нью-Йорку (НТШ-А з 1963 року). З утворенням Термінольогічної комісії НТШ у 1958 році А.Вовка обрано заступником голови цієї комісії. Цю функцію він виконував до своєї смерті. У 1966 році А. Вовк став одним із ініціаторів створення Українського Термінольогічного Центру (УТЦ), що, згідно із статутом, є автономною клітиною НТШ та Всеукраїнської Академії Наук (ВУАН). З цього року до 1978 А.Вовк був заступником голови УТЦ, а після смерті цього ж року голови УТЦ, редактора В. Давиденка обрано діючим головою Центру. Він писав свої статті і

упорядковував словники в 1960-1980-их роках, у часи, коли в Україні наукову термінологію систематично зросійщували з наміром остаточного злиття мов та утворення єдиного совітського народу в СРСР. У НТШ та УТЦ робота з української термінології виконувалася цілеспрямовано, щоби свою спадщину колись передати незалежній Україні. Так і сталося: Анатоль Вовк ще встиг передати свої твори до Національного університету "Львівської політехніки", а на основі його праць науковці в Україні почали відроджувати питому українську наукову термінологію.

А.Вовку належать такі основні публікації: «Хемічна номенклатура на правописній сесії ПКУС»; «Назовництво кислот в українській хемічній номенклатурі»; «Модерна українська номенклатура неорганічної хемії»; «Правописні проблеми в українській хемічній номенклатурі»; «Розвиток і проблематика української хемічної номенклатури»; «Англійсько-український словник вибраної лексики (природничі науки, техніка, сучасний побут)» тощо.

Процес формування української хемічної термінології у роки відновленої незалежності України

Надання українській мові статусу державної (1989) та відновлення Україною незалежності (1991), повернення української мови до наукових та вищих навчальних закладів створили потужні стимули для термінологічної праці на принципово нових засадах. З відновленням незалежності України до нас почали прилітати багатообіцяючі вістки про відродження традиційної та питомої української хемічної термінології.

У новий та новітній періоди значний внесок у розбудову української хемічної термінології зробили фізико-хеміки А.І. Астахов, М.Й. Ганіткевич, А.М. Голуб, О.А. Голуб, А. Зелізний, С.Д. Ісаєв, Б. Кінаш, Б.М. Кожушко, М.Ю. Корнілов, Й.О. Опейда, В.В. Скопенко, О.П. Швачка, Я.О. Фіалков, Н.А. Цимбал, І. Ковальський та ін. Так, М. Ганіткевич, А. Зелізний опублікували «Російсько-український словник з хемії та хемічної технології». – Львів: Львівська політехніка, 1993; М. Ганіткевич, Б. Кінаш – «Російсько-український словник інженерних технологій»; Іван Ковальський. Англо-німецько-французько-український хемічний словник. У 2-х том. – Львів: Наук. тов-во ім. Шевченка, 1999.

Відродженням української хемічної термінології та номенклатури зайняті Національний університет "Львівська політехніка" та Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, «Українська наукова асоціація» в Києві, Київський національний університет ім. Т.Г. Шевченка, Інститут фізико-органічної хемії та вуглехемії ім. Л.М. Литвиненка НАНУ тощо. Хронологія публікацій з української хемічної наукової термінології та номенклатури така (у квадратних дужках приведена нумерація використаних джерел інформації, приведених у [20]).

1990 р. Е. Некряч, Ю. Назаренко, В. Чернецький [368];
1992 р. І.Кочан [223]; О. Голуб [128];

1993 р. Д. Коновалюк [214]; М. Ганіткевич [100, 101]; В. Скопенко, О. Голуб [396];
1994 р. О. Кочерга, В. Кулик [224, 225];
1995 р. М. Корнілов [218, 485];
1995-1997 р. р. Й. Опейда, О. Швайка [309-314];
1996 р. М. Корнілов, О. Білодід, О. Голуб [219]; В. Козирський, В. Шендеровський [211];
1997 р. Є. Чорний, О. Шадріна [506];
1998 р. В. Гейченко, В. Завірюхіна, О. Зеленюк та ін. [364];
1999 р. І. Ковальський [210];
2000 р. С. Нечай [297];
2001 р. Н. Цимбал [500];
2003 р. М. Галушак, Б. Гуцуляк, О. Мельник [99];
2004 р. О. Білий, А. Середя, Л. Біла [36]; Г. Сіренко, О. Ємець, В. Козубай, О. Гавришків [2];
2005 р. П. Бех, О. Капля, С. Хижняк та ін. [18]; А. Середя, О. Голуб, А. Стоєцький [392];
2007 р. О. Голуб, О. Гордієнко, С. Ісаєв та ін. [486]; Г. Сіренко, О. Кузишин [395];
2008 р. М. Саврук [379];
2010 р. О. Кочерга, Є. Мейнарович [423];
2011 р. Я. Криль, О. Флюнт, Г. Криль [235] тощо.

Перша Міжнародна наукова конференція з української науково-технічної термінології відбулася у Львові 22-25 вересня 2001 року. Доповідь Анатолія Вовка «Термінологічна праця української діаспори в 1950-1990 роках» прочитав його колега професор Андрій Зелізний, а доповідь про два словники Анатолія Вовка – професор Віктор Муромцев.

Першою такою ластівкою була вістка про Міжнародні наукові конференції в питаннях української термінології, що їх започаткував в 1992 р. Національний університет "Львівська політехніка". У доповідях на цих конференціях йшлося про заклики відродити традиційну українську хемічну термінологію, почавши від самого слова «хемія» замість накинутого нам Москвою «хімія», вживати українські назви хемічних первнів (елементів) там, де вони існують, а де вони відсутні, застосовувати міжнародні терміни, а не російські, або кальки з російської.

Ці і багато інших змін на користь українізації української хемічної термінології зафіксувала друга ластівка зі Львова, що її видала 1993 році "Львівська політехніка" – "Російсько-український словник з хемії та хемічної технології" упорядників Марії Ганіткевич та Андрія Зелізного. Львів не був єдиним в Україні ініціатором на користь українізації науково-технічної термінології. Свій внесок в цьому напрямі зробила теж "Фізико-математично-астрономічна термінологічна комісія" Української наукової асоціації у Києві, яка у своїх пропозиціях до Правописної комісії України в основному поділяла становище своїх львівських колег, передусім відносно відродження терміну "хемія" і вживання літери *Г*. Великим внеском для української хемічної

термінології є виданий у 1999 році у Львові "Англо-німецько-французько-український хемічний словник", що його упорядкував німецький вчений українського походження Іван Ковальський.

У 1994 році виданий державний стандарт ДСТУ 2439-94, розроблений науковцями Київського національного університету імені Тараса Шевченка М.Ю.Корніловим, О.А.Голубом.

Стандарт установлює терміни, визначення та літерні позначення для первнів (елементів) Періодичної системи і простих речовин у галузі хемії, хемічної промисловости та сумісних з ними галузей.

Впровадження української хемічної мови у науковий обіг в різні сфери науки неможливо без термінології, яка би будувалася за історичною тяглістю та за її законами.

В. Козирський та В. Шендеровський в «Фізичному кур'єрі» (1993) сформулювали кілька визначальних, на їх думку, вимог, що мають задовольняти термінологічні видання довідкового характеру, укладені українською мовою:

- термінологія має бути переважно українською лексично;
- має бути збережена семантика термінів;
- терміни мають бути узгоджені з вимогами мовного довілля (можливість утворення термінологічних куців т.ін.).

На погляд авторів має відродитися термінологія в українській живій мові, тому автори подають низку завважень щодо правописних норм, яких доцільно дотримуватися. Зберігаючи головню чинний український правопис, на думку авторів, **необхідно повернути «права громадянства» деяким ортографічним нормам 1928 року**, що достоту відбивали притаманні українській мові особливости, а саме:

1. У родовому відмінку однини іменники ж.р., що в називному закінчуються двома приголосними, мають закінчення *-и*: *радість – радости, гордість – гордости, старість – старости*, а також – *любви, крови, соли, осени, Руси*.

2. У запозиченнях з грецької мови (наприклад, *гігієна, гімназія, гіпс, граматика, трагедія, програма, Євангелія* тощо в утвореннях з *гео-, -лог-, -гог-, -грам-, гідро-, -граф-, гігро-, гетеро-, гекса-*) та інших пишемо і вимовляємо г.

3. У давніх зукраїнізованих запозиченнях з інших мов також вживаємо г (*Англія, газета, гвардія, генерал, геній* і под.).

4. У новіших запозиченнях з європейських мов [g] передаємо через [г], [h] через [г] (наприклад: *летенда, гума, гарантія*, але *гокей*); зокрема це стосується власних назв: *Гріг, Гете, Гвінея*, але *Гайне, Гонекер, Гельсінки*). Особливу увагу слід звернути на слова, де є обидві фонемі (*Гамбург, Гетель, Гюго, гідальго*).

5. Грецьке *ν* передаємо літерою т, а не ф (*Атени, Теби, театр, теологія, патос, ортографія, етер, міт, арифметика, логаритм, Пітагор, Коринт, Методій* (але *Федір*), *Атос* (*Афон*), *Тома* (*Хома*)).

6. Для уникнення неевфонічного збігу приголосних [тр], [др] між ними відповідно до законів української мови вставляється звук [е] (*барометер, діаметер, семестер, реєстер, Олександр, міністер, майстер, циліндер*).

7. Початкове е і іншомовних словах передається українським е, а не є (*економіка, еkleктика, Європа, Евфрат*).

8. Німецьке [ö], французьке [eu], англійське [a] передаємо літерою [e] (*Гете, Кернер, Бекер*).

9. Німецьке [ei] передаємо [ай], [яй] (*Ляйпціг, Айнштайн, Гайнрих, Швайцарія, Райн, ляйтмотив*).

10. Двозвуки [au], [ou] слід писати як [ав, ов] (*авдиторія, автомобіль, Австрія, автотренінг, Шопенгавер*). У закінченнях та під наголосом зберігаємо [у] (*Ландау, Рауль*).

11. Грецьке або латинське [eu] слід подавати як [ев] (*невралгія, неврастенія, еuforia, невпральний*).

12. Німецьке [eu] слід подавати як [ой] (*Нойбург, Ойленшпигель*).

13. Двозвук [ia] слід подавати як [ія] (*матеріальний, соціальний, асоціація, діаграма*).

Історія вживання літери [ɣ] в українській науковій термінології

Буква [ɣ] (фонема /ɣ/) на сьогодні активно використовується в науковій, художній і, навіть, офіційно-діловій мовах, але значно менше – у розмовній, побутовій, виробничій, технологічній мовах та у засобах масової інформації. Живі стилі, особливо молодіжний сленг, майже не послуговуються термінами з [ɣ], а часто-густо й українською мовою взагалі, тому широке використання [ɣ] у розмовній мові та проникнення [ɣ] (/ɣ/) у молодіжний сленг є проблематичним.

Сьогодні, вже в незалежній Україні, поновився багатовіковий стратегічний курс на знищення української нації під назвою «Україна без українців». Відповідно, йде широкомасштабний наступ на українську мову, українське Слово, яке від Бога, та й українство взагалі, в тому числі і на ще не усталену наукову, особливо технічну термінологію. Загально відомо, що процес транслювання Світові української мови повинен супроводжуватися створенням новітніх словників. Суспільно-політичні зміни, що наступили після відновлення Української Держави у 1991 р. та «помаранчевої» національної та соціальної революції 2004 р., переживаючи посткомуністичний, постколоніальний та постгеноцидний період, поставили низку завдань перед українством у гуманітарній сфері. Одним з таких завдань автори вбачають у зібранні, розвідках та укладанні Словника вживання літери [ɣ] в науковій термінології, і не тільки у ній.

Звук /ɣ/ багато століть, а може і тисячоліть, вживався у розмовній мові разом з давнім, суто українським [ʒ]. Українську мову відносять до індоєвропейської, у якій проривний звук /ɣ/ трансформувався у фарингальний /ʒ/. У праслов'янській мові, ймовірно, більшість слів вимовляли з /ɣ/, але з часом, при становленні білоруської, верхнелужицької, словацької, чеської, української мов він перейшов у /ʒ/. Але звук /ɣ/ лишився у деяких, суто українських словах, а згодом в українську мову увійшли слова з /ɣ/ з інших мов і під сучасну пору цей процес активізувався.

У пам'ятках давньоукраїнської мови XIV ст. звук /г/ передавався на письмі буквосполученням «кг», наприклад, кгвалт, кгрунт, Кгедимінович, Скиркгайло тощо, [так само вже у XIX ст. вживали «кг» як [г] О. Павловський у першій «Граматичі живої української мови» (1818), С. Писаржевський (1840), І. Білецький (1843), видавці альманаху «Молодик» (1843) та «Записок Південно-Західного відділу Російського географічного товариства» (1873) та ін.], пізніше [г] передавали латиною [G], [g], наприклад, Ганжа, Галаданз, граты, groho, прогресь тощо [А. Метлинський (1839), Л. Боровиковський «Байки й прибаютки» (1852), П.Куліш «Граматка» (1857), видавці часопису «Основа» (1861-1862), М. Номис «Українські приказки, прислів'я і таке інше» (1864), М. Лободовський (1910) та ін.]. Свої спеціальні знаки для написання [г] запропонували М. Гатцук та К. Шейковський. Позначали [г] на письмі також як [г'], [ġ]. Особливе написання [г] вперше зустрічається у Пересопницькому Євангелії (1556-1561), у «Граматичі ...» (1616) Мелетія Смотрицького, у «Лексиконі» Памво Беринди (1627), наприклад, гвальть, гезь, гузы, педагогь, румигаю тощо, а також у «Граматичі слов'яно-руської ...» Михайла Лучкая (1830) та у друкованих творах XVII-XVIII ст.ст.

Ці автори використовували курсовий варіант грецької гамми [Γ, γ]. Сучасний варіант [Г, г] вживався в українській мові на письмі і в друці у XVIII – на початку XIX ст.ст., правда з перервами. На теренах етнічних земель Східної України до 1905 року літера [г] майже не вживалася. У 1905 році Російська імперія послабила свій тиск на українське друковане слово і літера [г] була введена в обіг у продукції видавничої справи та ЗМІ, наприклад Петербурзька Академія Наук схвалила українську абетку з літерою [г].

На теренах етнічних земель Західної України літеру [г] вводять: Й. Левицький до «Граматики» (1834), М. Шашкевич до «Азбуки і абецадла» (1836), а, після рішення «Собору учених руських» у Львові (1848), [г] стала обов'язковим елементом у всіх правописних системах, наприклад, у першій українській газеті «Зоря Галицька», офіційному правописі української мови у Галичині Є. Желехівського (1886) (так звана «желехівка» початку 90 років XIX ст.) тощо. Злива «Граматик» живої української мови у першій половині XIX ст. О. Павловського (1818), І. Могильницького (1823-1824), М. Лучкая (1830), М. Шашкевича (1836), І. Вагилевича (1845), Й. Лозинського (1849), Й. Левицького (1849) та ін., що ґрунтувалися на спільній основі народної руської (тобто української) мови, мали вирішальний вплив на формування національної самосвідомості українців.

Дискусії взагалі та адаптації українського правопису та абетки до вимог латинської графіки, так звані «азбучні війни», боротьба за переваги фонетичного принципу над етимологічним, за деталізацію різних варіантів правописів, спроби широко запровадити навіть такі майже «самостійні» правописи української мови, як герцоговінка, желехівка, кулішівка, драгомáнівка, грінчénківка тощо привели до інтегрування всіх пошуків правописного кодексу української літературної мови, що було здійснено на початку XX ст. До підсумкової базової праці слід віднести: чотиритомний тлумачний «Словар української мови» (1907-1909) Бориса Грінчénка, проект

Івана Огієнка «Головніші правила українського правопису», який був виданий, після здобуття Україною незалежності, Центральною Радою 17 січня 1918 р. і до якого наступні автори та правописні комісії вносили зміни та доповнення. Один із варіантів цього проекту доопрацювали А. Кримський та Є. Тимченко, який, під назвою «Найголовніші правила українського правопису», був схвалений Українською Академією Наук у травні 1919 р. і опублікований у 1921 р., і на який спиралися автори всіх наступних проектів правопису. Проект правописного кодексу І. Огієнка був значно розширений О. Синявським, який, після тривалого обговорення та широких дискусій, був прийнятий правописною комісією у 1928 р. і опублікований у 1929 р. під назвою «Український правопис» – т. зв. «Харківський правопис». Варіанти цього правопису видані в діяспорі Я. Рудницьким (1942 р.) та І. Зілинським (1943 р.).

В опублікованому «Українському правописі» 1928 р., який введений у практику з 1 січня 1929 р., були ретельно виписані правила вживання букв [г] і [ґ]. Після штучного голодомору 1932-1933 років, влаштованого комуністсько-московським окупаційним режимом, що приніс біля 7-10 млн. жертв носіїв української мови, у 1933-1934 р.р. з ідеологічних міркувань український правопис піддали суттєвим змінам у бік зросійщення під час реформи правопису, проведеного українофобами Н. Кагановичем і А. Олінтером, букву [г] було репресовано, тобто вилучено з української абетки. Правопис 1933 року, як і наступні правописи 1946 (перша редакція) та 1960 (друга редакція) років, утвердили цю наругу над українською мовою, бо переслідували мету «забезпечення єдності з правописом російським, усунути розбіжності у спільних моментах українського і російського правописів». У Галичині до 1939 року та на Закарпатті до 1944 року, тобто до приєднання цих частин України до Радянської України, літера [г] використовувалась.

Певні зміни було внесено у третє видання українського правопису (1990 р.), яке було доповнено і виправлено у 1993 р. (четверте видання) та у 1996 р. (п'яте видання). У «Проекті найновішої редакції українського правопису» (1999 р.) використали чинний правопис з деякими правилами, узгодженими з правописом 1928 р. і не більше. У 1994 р. Уряд України прийняв Постанову про підготовку й видання у 1994-1996 р.р. «Українського правопису» в новій редакції. Українську національну комісію з питань правопису при Кабінеті Міністрів України очолив на той час віце-прем'єр-міністр академік Микола Жулинський. У комісію входили видатні мовознавці, працівники Національної академії наук України і вищих навчальних закладів: І. Вихованець, К. Городенська, А. Грищенко, В. Жайворонок, Н. Клименко, В. Німчук, Г. Півторак, О. Пономарів, Н. Тоцька. Комісія запропонувала включити до проекту орфографічного кодексу низку тих норм правопису, що відповідають історичним тенденціям розвитку української мови, а саме:

- повернути закінчення «и» родового відмінка однини іменників жіночого роду 3-ї відміни на «ть» з попереднім приголосним;
- повернути написання «и» в словах «інший», «інакше»;
- замінити написання сполуки «іа» в словах іншомовного походження на «ія» (наприклад, індустриальний, соціальний, провіянт тощо);

•впровадити відмінювання слів із закінченням «о» (наприклад, кіно – кіна, метро – метра, дзюдо – дзюда тощо) та інше, в тому числі і розширення використання літери «г».

Але з-за шаленого спротиву українофобних засобів масової інформації, науковців-захисників радянської мовної політики, очолених академіками П. Толочко та В. Русанівським, підготовлений проект нового українського правопису було провалено.

З відновленням української державности у 1991 році літеру [г] було повернуто в українську азбуку. Власне звук /г/та слова з літерою [г] народ і не вилучав з розмовної мови (ганок, вагон, гирлига, гринджоли та ін.).

Іншомовне [g] у нових запозиченнях передавали через [г] (елегантний, інтелігент, міграція тощо). Теперішній правопис установлює застосування [z] в цій групі слів. В іншомовних словах давнішого запозичення вживають [z] на місці h, g, наприклад, граматика, голокост, гігант, гінді тощо. У словах грецького походження на місці γ («гамма») та інших звукосполучень вживають [z], наприклад, гео- (геолог, географія), гігро- (гігроскопічний), грам, гідро- (гідрологія, гідродинаміка), гіпер- (гіперкуб), гіпо- (гіпофункція), голо- (голограма), тощо. Але, разом з тим, в медичних та інших термінах слова грецького походження автори вживають з [z] і [г], наприклад С. Нечай в «Російсько-українському медичному словнику з іншомовними назвами»: ген, генеалогічний, генетика тощо, наводячи докази переходу цих слів з грецької до латинської мови, тобто переходу з z в g і, відповідно, запозичення українською мовою цих слів з латинської мови.

Сучасний правопис не унормовує, а лише пояснює вживання літер [z] і [г] як в українських словах, так і в давньозапозичених і зукраїнізованих: áгрус, га́ва, га́зда, гандж, гату́нок, гвалтува́ти, те́гати, гедзь, гелготáти, герготáти, герготíти, гігнути, гирлига, глей, гніт (у лампі), го́гель-мо́гель, грасувáти, грати (іменник), гратча́стий, грéчний, гринджóли, грунт, гúдзик, гу́ля, джигу́н, дзі́га, дзиглик тощо та похідні від них, а також в українських прізвищах Галага́н, Гудзь і под.», а найбільш характерне звучання літери z в словах: гарний, горло, голос, погода, гомін, гай, гадка, гречка, гривня, гуля (дієслово), голка, грати (дієслово), глей, гніт (іменник, «тиск») тощо.

Ясно, що приблизно 30 словами сучасний правопис не охоплює всі слова з г. Окремі Словники подають від 500 до 2000 слів з [г]. Автори Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин «Тлумачного словника наукових термінів з буквою [г]» [395] зібрали більше, ніж 8.000 термінів і словосполучень з [г], /г/. Але, разом з тим, зауважимо, що слів з фонемою /г/ в українській мові набагато менше, ніж з фонемою /z/.

Літера [г] знайшла своє місце у прізвищах хеміків, хемічних термінах та номенклатурі, хемічній технольогії:

В іменах Нобелівських лавреятів з хемії за 1912-2006 роки:

▪Гріньяр Віктор [Grignard Victor]. Нобелівський лавреят з хемії (1912 р.) за створення реактиву Гріньяра, що сприяв розвитку органічної хемії.

- Прегль Фріц [Pregl Fritz]. Нобелівський лавреят з хемії (1923 р.) за винахід методу мікроаналізи органічних речовин.
- Зігмонді Ріхард [Zsigmondy Richard]. Нобелівський лавреят з хемії (1925 р.) за визначення гетерогенної природи колоїдних розчинів і за розроблені у зв'язку з цим методи, що мають фундаментальне значення для сучасної колоїдної хемії.
- Сведберг Теодор [Svedberg Theodore]. Нобелівський лавреят з хемії (1926 р.) за роботи в галузі дисперсних систем.
- Бергіус Фрідріх [Bergius Friedrich]. Нобелівський лавреят з хемії (1931 р.) за розвиток та впровадження методів високого тиску в хемії та хемічній технолоґії.
- Ленгмюр Ірвінг [Langmuir Irving]. Нобелівський лавреят з хемії (1932 р.) за відкриття та дослідження в галузі хемії поверхневих явищ.
- Сіборґ Гленн Т. [Seaborg Glenn T.]. Нобелівський лавреят з хемії (1951 р.) за відкриття в галузі хемії трансуранових первнів.
- Синґ Річард Л.М. [Synge Richard L.M.]. Нобелівський лавреят з хемії (1952 р.) за відкриття методу розподільної хроматографії.
- Штаудінґер Герман [Staudinger Hermann]. Нобелівський лавреят з хемії (1953 р.) за дослідження в галузі хемії високомолекулярних сполук.
- Полінґ Лайнус [Pauling Linus]. Нобелівський лавреят з хемії (1954 р.) за дослідження природи хемічного зв'язку та розкриття структури комплексних сполук.
- Онсаґер Ларс [Onsager Lars]. Нобелівський лавреят з хемії (1968 р.) за відкриття співвідношення взаємности, названого його ім'ям, що має принципово важливе значення в термодинаміці нерівновагових і необоротних процесів.
- Герцберг Герхард [Herzberg Gerhard]. Нобелівський лавреят з хемії (1971 р.) за внесок у розкриття електронної будови і структури молекул і вільних роднів.
- Віттіґ Георг [Wittig Georg]. Нобелівський лавреят з хемії (1979 р.) за розробку нових методів органічного синтезу складних боро- та фосфоровмісних сполук.
- Берґ Пол [Berg Paul]. Нобелівський лавреят з хемії (1980 р.) за фундаментальні дослідження біохемічних властивостей нуклеїнових кислот, особливо рекомбінантних ДНК.
- Гілберт Волтер [Gilbert Walter]. Нобелівський лавреят з хемії (1980 р.) за внесок у визначення послідовности основ нуклеїнових кислот.
- Сенґер Фредерік [Sanger Frederick]. Нобелівський лавреят з хемії (1980 р.) за внесок у визначенні послідовности основ нуклеїнових кислот.
- Клаґ Аарон [Klug Aaron]. Нобелівський лавреят з хемії (1982 р.) за розробку методу кристалографічної електронної мікроскопії та пояснення структури біологічно важливих комплексів нуклеїнових кислот з білками.
- Гіґер Алан [Heeger Alan]. Нобелівський лавреят з хемії (2000 р.) за відкриття провідних полімерів.

▪Еґр Пітер [Agre Peter]. Нобелівський лавреят з хемії (2003 р.) за вивчення структури та механізму функціонування йонних каналів.

▪ґраббс Роберт Г. [Grubbs Robert H.]. Нобелівський лавреят з хемії (2005 р.) за внесок у розвиток методу метатези в органічному синтезі.

▪Корнберг Роджер Д. [Kornberg Roger D.]. Нобелівський лавреят з хемії (2006 р.) за розкриття механізму копіювання клітинами генетичної інформації.

В іменах великих хеміків: Авогадро, Варбург, Гадолін, Гальвані, Гжіцький, Гіббс, Глаубер, Дарлінг, Лізеганг, Полінг тощо.

У назвах хемічних первнів: Аргентум, Аргон, Гадоліній, Галій, Германій, Гідроген, Манган, Нітроген, Оксиген, Рентгеній, Сиборгій.

В іменах та прізвищах закарпатців [38].

У хемічній термінології та номенклатурі, хемічній технології:

глюконат, гліцерин, гомогенний, калій перманганат, пірогенний, гранула, міліграм, магнезія, гетерогенний, електрокоагуляція, коагулят, коагуляція, число Авогадро, агрогрунтознавство, агар-агар, агат, агрегація, агрохемія, алюмогел, амальгама, аргентит, аргентометрія, бігенова кислота, гомогенізатор, гомогенізація, гомологічний, гомологія, газ, газгольдер, газліфт, газообразивний, газова флегмона, газогіпс, газогенератор, газодинамічний, газоерозійний, газойль, газолін, газонафтовий, газообмін, газорозподілення, газофазний, газовий, газуватий, галофлавін, галун, гальванізація, гальваніка, гальванічні елементи, гальванічне покриття, гальванометер, гальваностегія, гальванотехніка, гартування, гаусманіт, гейзеріт, гель, германіди, германіт, глазур, глауберова (глявберова) сіль, глауконіт, глей, глет, глікоген, глікозиди, гліколіпіди, глікіль, глікопротеїди, глобін, гемоглобін, глюкоза, глюкозиди, глютин, глазур, глязур, глянс, гнайс, гнейс, гравіметрична аналіза, градирня, градус, гранула, гранулометрія, графіт, гума, гумі, гуміт, гумма, гуммігумові, гуммісмоли, дегазатор, дегазація, дегра, дегумування, диспергування, екзогенний, екстрагований, екстрагування, екстрагувати, електрокоагулятор, електрокоагуляція, емульгатор, емульгація, емульгований, емульгування, емульгувати, енергохемічний, інгредієнт, інгредієнтс, індіго, індіговий, індігокармін, кілограм, коагулянт, коагулят, коагуляційний, коагуляція, конгломерат, конгломерація, лангбейніт, легований, легування, легувати, лігатура, лігатурний, лігнін, лігніт, лігнофіль, лігроїн, манганін, манганіт, мангановий, марганець, марганцевокремністий, марганцівка, неорганічна хемія, олігомер, органічна хемія, перманганати, перманганатометрія, пігмент, піттинг, сталагмометр Траубе, стоградусовий, тигель, фітинг, флегма, фольга, фольгівник, фольговальцований, фотогальванічний, фотогальванографія, фретинг-корозія, фунгіциди, халькогеніди, ятрогенний тощо.

У медичній термінології, наприклад [36]: Абдомінальна хірургія, аналігія, ангіт, ангіобіопсія, ангіодерматит, андрогенез, гіпоглікемія, геофізика, гліцерин, глюкоза, грип, діагностика, хірург тощо.

Підсумок: вживання літери [г] [16]: з відновленням української державности у 1991 році літеру г було повернуто в українську азбуку. Звук [г] багато століть, а може і тисячоліть, вживався у розмовній мові разом з давнім, суто українським [z], а буква г була в українському алфавіті та літературній

мові. Звук [г] не є штучним утворенням, а притаманний українській мові у правдиво українських словах, зукраїнізованих та чисто давнього і нового чужоземного (особливо з латині) запозичення, можливо, окрім грецького походження або грецизмів.

А також треба відновити вживання -сти [17-19]: закінчення «и» родового відмінка однини іменників жіночого роду 3-ї відміни на «ть» з попереднім приголосним (наприклад, радости, сучасности, певности, цінности, рівности, толерантности, справедливости тощо) – норма правопису, що відповідає історичним тенденціям розвитку української мови.

Чому хемія, а не хімія і Чому необхідно повернути слово хемія у наукове називництво?

Термін «хемія» широко вживався в українській мові до 30-40-х років ХХ ст. І навіть всі тогочасні совітські шкільні підручники до 1933-1936 років використовували виключно цей термін. Пізніше, у зв'язку з директивною тенденцією наближення української мови до російської, почали вживати термін «хімія».

Сучасне означення науки «Хімія» або «Хемія» також виводять від лат. *chemia*, *chymia*, що від грец. *chyma* – лиття, *chemeia* (*chymeia*) – вміння топити метал; середньолат. *alchemia*, *chemia*, що від араб. *al-kimiya*; англ. *chemistry* (кемістрі)). Хемія – одна з галузей природознавства, наука про речовини, їхній склад, будову, перетворення і властивості, предметом вивчення якої є хемічні елементи (атоми, йони), які утворюють прості та складні речовини (молекули), їх перетворення та закони, яким підпорядковані ці перетворення, а також навчальний предмет, що викладає зміст цієї науки.

Назву науки хемія найперше виводять із давньоукраїнської мови наших предків Оранти – оріїв, антів, що означає: «хема» - золота, а «хемія» - мистецтво топити золото. Орії вийшли з України і через азійські землі досягли Півночі Індії, куди принесли «Веди» та інші знання і технології, у тому числі й мистецтво топити золото (й досі на Півночі Індії принцес називають Хема - золота).

Через тисяліття орії, повертаючись в Україну, подарували слово «хемія» арабам, в мові яких після «х» писали «і» а не «е». араби це слово подарували грекам, а ті латинянам та давнім єгиптянам.

У сучасній українській мові зустрічаються імена «Хемка», «Хімка», що означає «золота».

Після льодовикового періоду на афро-азійських теренах знаходилися дві зони, які були сприятливі для господарювання – продуктивного життя. Одна з них – територія сучасної Туреччини, Месопотамія і далі Південний Схід до річки Інд, друга – верхня долина річки Ніл майже до Півдня Африки. Саме у цих двох зонах осіла людина в неолітичну епоху (7-8 тис. років тому). Ніл часто виходив з берегів, після повені зоставалося багато родючого чорного намулу, який арабською називали «Кемет», «Кеміт», «Хемет», «Хеміт», звідки і відповідна назва Єгипту.

Хемія (від лити, лиття, мистецтво стоплення металів) певні вчені вважають, що походить від арабської скороченої назви Єгипту «Кемі», «Хемі», в якому метали, звичайно, прагнули перетворити у «благородні». Ця назва прийшла до у Європу з грецької через латинь та німецької мов.

Зокрема, в угро-фінських мовах «кемі» – означає «річка», у тувинців і хакасів слово «кемь» – означає теж «річка», англійський Кембридж – «місто на річці», французьке місто Кемпер – старобретонською мовою означає «злиття рік», древнє латвійське поселення Кемері – побудоване біля мінерального джерела тощо. Та власне кімерійці (кемерійці) – наші предки – жили на Півдні України при впаданні багатьох річок у Руське (Чорне) море. Кемі-обинська культура трипільської Аратти локалізована в Криму і пониззі Дніпра та Південного Бугу і була відома ще в III-I тис. до н.д.

У формі старогрецької «Chēmía» зустрічається у Плутарха від старої назви Єгипту, яка вимовлялася як «Хем», або «Хаме» – чорний у значенні «наука чорної землі» – Єгипту, «єгипетська наука». Власне тубільці – єгиптяни називали свою країну – «Чорна» (земля біля річки).

Показово, що самоназва єгиптян «кемі» («хемі»), безумовно, має зв'язок з іншими культурами. Зокрема, в угро-фінських мовах «кемі» – означає «річка», у тувинців і хакасів слово «кемь» – означає теж «річка», англійський Кембридж – «місто на річці», французьке місто Кемпер – старобретонською мовою означає «злиття рік», древнє латвійське поселення Кемері – побудоване біля мінерального джерела тощо. Та власне кімерійці (кемерійці) – наші предки – жили на Півдні України при впаданні багатьох річок у Руське (Чорне) море. Кемі-обинська археологічна культура трипільської Аратти була локалізована в Криму і пониззі Славутича (Дніпра) та Південного Бугу (Богу) і була відома ще в III-I тис. до н.д.

Назву науки «хемія» виводять також із середньовічної арабської та грецької мов із значенням мистецтва стоплення металів (золота).

Інші тлумачення цього феномену: слово «хемія» увійшло у науковий обіг в Європі через латинь із старогрецької мови як назва острова Хемі, де у давні часи у значній кількості видобували золото, яке випалювали з руди.

Василь Кобиліух [21-24] за санскритом (як прамови української, чи, навпаки праяукраїнська є прамовою санскриту розшифровує слова «хемія» і «хімія» таким чином:

•слово «хемія», його похідні та словосполучення: 1) **hema** – золото; 2) **hemara** – золото, той, хто видобуває, чи топить золото; 3) **hemaya** – (досл.) народження (поява) золота; який зроблений, виготовлений, створений із золота; 4) **hema-kanti** – блискучий, як золото; 5) **hema-kara** – те, чим обробляють золото; 6) **hema-kartar** – золотар, сницар, майстер золотих виробів; 7) **hemagiri** – Золота Гора в оповідях сумерів (шумерів), що десь на заході в горах; 8) **hema-garbha** – золото, що ховається у надрах землі; 9) **hemanga** (hema+anga) – золоті прикраси; 10) **hema-abha** (hema+abha) – золотистий; подібний до золота; 11) **hema-varna** – кольору золота; золотистого кольору; 12) **heman** – золото; золоті прикраси; золота монета; гаман; гаманець. Крім того, в українській та інших європейських сучасних мовах слово «**hema**» вживається у переносному

сміслі – в означенні золота дитина; золота епоха; **heman** – (астр.) – Меркурій, який блищить, як золото; у латинській мові є похідні із коренем гем: **haematos** – кров, що дорожча за золото; похідні від слова **haemo** – переважно в медичному називництві, наприклад, гемоглобін, гематоген, гематурія тощо;

•слово «хімія», його похідні та словосполучення: 1) **himya** – покритий таїною, таємничий, утаємничений, прихований; замаскований, засніжений, покритий снігом; 2) **himalaya** – Гімалаї (дослівно: гори, що покриті таємницею снігів, оселя незвіданих снігів; 3) **himarati** (hima+arati) – таємниця вогню та Сонця; Сонце як невидимий ворог холоду; 4) **himani** – глибокий, утаємничений, неторканий сон.

Автор [21-24] вважає, що від санскритського **himani** походять грецькі слова: 1) **hymenaios** (гіменайос) – **гіменей** – мітологічний бог шлюбу; 2) **гіменеї** – вид давньогрецької хорової лірики (весільної пісні); 3) **гіменій** – [(бот.) плівка, покрив, шкірка] – покривний шар спороутворювальних клітин у багатьох видів грибків та лишайників; 4) гіменоміцети та гіменоптери (бот.); 5) **hymnos** – славень, гімн (гимн).

Таким чином, Василь Кобелюх із двох означень із санскриту [hemaaya (хемія) – виготовлений із золота чи himya (хімія) – покритий таїною, утаємничений] віддає перевагу himya, стверджує, що етимологічно правильна назва науки «хімія» – про таємничі, невидимі процеси в природі. Основою для такого твердження вибрано вихідну тезу, що санскрит є праукраїнською мовою, хоча Красуський М. порівняльною аналізою довів, що праукраїнська мова та санскрит – дві рідні мови, з яких старшою є праукраїнська, а не навпаки.

Окрім того назва наука «хемія» виводять також із середньовічного арабського та грецького із значенням мистецтва стоплення металів [2].

Староукраїнська назва хемії – лучба; хемік – лучбник. За сучасним українським правописом пишуть «хімія» (як кальку з російської), але до 1933-1940 р.р. вживали «хемія», принаймні, останнім виданням у підсовітській Україні, в якому зустрічаємо слово «хемія», а не «хімія», був Словник А. Карпо «Російсько-український словник хемічної номенклатури і термінології для середньої школи» [205], який побачив світ у 1936 році.

Додамо, що 2-х томний підручник російського вченого Д.І. Менделєва на оригінальній московській мові названий так: «Курс органічної хемії».

Неукраїнськими (як раніше мовили «німецькими») сучасними мовами терміни «хімія» і «хемія» і похідні від них звучать і пишуть так:

Англійською мовою [3, 4]: хемія, хемічна технологія – chemistry [kemistri]; хемік, аптекар, фармацевт – chemist [kemist]; хемосорбція – chemisorption; хемізм, хемічна енергія – chemism; хемілюмінесценція, хемолумінесценція – chemiluminescence.

Німецькою мовою [4, 7]: хемія – Chemie; хемік – Chemiker; хеміотерапія – Chemotherapie; хемічний – chemisch; хемічна чистка – chemische Reinigung; хемілюмінесценція – Chemilumineszenz.

Есперанто [5]: хемія – kemio, ĥemio; хемічний – kemia; хемік – kemisto.

Іспанською мовою [6]: хемія – química; хемік, хемічний – químico, de química; алхемік – quimista; хемікати – productos' quicos.

Італійською мовою [9]: хемія – chimica; хемічний, хемік – chimico.

Польською мовою [10]: хемія – chemia ; хемічний – chemiczny; хемік – chemic.

Французькою мовою [4, 11]: хемія – chimie; хемічний – chimique; хемік – chimiste; хемілюмінесценція – chimiluminescence.

Португальською мовою [12]: хемія – química; хемічний – químico.

Латинською мовою [13, 14]: хемік, хемічний – chemicus; хемія – chemia, chymia; біологічна хемія – biochemia; хеморецептор, хемоцептор – chemioreceptor, chemioseptio.

Російською мовою [15]: хемілюмінесценция, хемілюмінесцентный анализ, хеміосмотическая гипотеза, хемогенные отложения, хемомеханика, хеморецептор, хеморецепция, хемосинтез, хемосорбция, хемостерилизаторы, хемотаксис, хемотроника, хемотропизм, хемоядерный реактор, химия, химизация, химическая лаборатория, завод, химико-механическая обработка, химико-термическая обработка, химико-технологические институты, химико-технологическое образование, химико-фармацевтическая промышленность, химиопрофилактика, химиотерапевтические средства, химиотерапия, химическая кинетика, химическая мелиорация, химическая поляризация ядер, химическая промышленность, химическая разведка, химическая связь, химическая термодинамика, химическая технология, химические волокна, химические знаки, химические реакции, химические уравнения, химические формулы и тому подобное.

Українською мовою [1, 8]: хемі, хемо – частина слів, що відповідає поняттям «хемія», «хемічний процес», наприклад хемотаксис, хемогенний, хемілюмінесценція, хемосинтез, хемосорбція, хемосорбент, хемотропизм, хемогенний, хемосинтез, хемотаксис, хемолюмінесцентний, хемолюмінесценція, але й хемізація, хемічний, хемізм, хемізувати, хемік, хемія, хемікалії, хемікат, хеміотерапевтичний, хеміотоксичний, хеміосинтез, хеміотаксис, хеміко-бактеріологічний, хеміко-металургійний, хеміотерапія, хеміотропизм, хеміотронний тощо.

Латинською мовою ці терміни пишуть і вимовляють так: хемія, хемік – chemia, chymia; біологічна хемія – biochemia; хемічний – chemicus, a, um; хеморецептор, хемоцептор – chemoreceptor, chemioreceptor, chemioreceptio, chemioseptor, chemioseptio тощо.

В українській науковій мові ми зустрічаємо як хемі, хемо (лат.) – частина слів, що відповідає поняттям «хемія», «хемічний процес», наприклад хемізм, хемік, хемія, хемічний, хемілюмінесценція, хемосинтез, хемосорбція, хемогенний, хемолюмінесцентний, так, разом з цим, в підручниках, енциклопедіях, словниках, довідниках є хемізація, хемічний, хемізм, хемізувати, хемік, хемія, хемікат, хеміосинтез тощо.

Наукове товариство імені Шевченка видає Науковий вісник і в наукових працях використовує слово «хемія» і похідні від нього.

Словники містять таку інформацію, що пов'язана з термінами «хемія» і «хімія» та їх похідними:

•(укр.) хемізм, -ма, -мові; хемік, -ка, -міки, -ків; хемічний, -на, -не; хемія, -мії, -мією;

•(укр.) хемі-, хемо-, хемогенний, хемосинтез, хемотаксис, хемотропізм, хім.-, хімізація, хімізм, хімізувати, хімік, хімікалії, хімікати, хімікат, хемікати, хіміко-, хіміо-, хіміотерапевтичний, хіміотерапія, хіміотропізм, хімічка, хімічний, хімічний олівець, хімічна кінетика, хімічна реакція, хімічна сполука, хімічна спорідненість, хімічний елемент, хімічно, хімія, аналітична хімія, квантова хімія, колоїдна хімія, неорганічна хімія, органічна хімія, радіаційна хімія, фізична хімія, велика хімія, хімотрон, хімотроніка, хімотронний, хімчистка, хімічна чистка;

• (лат.) **chemicus, -i, m;** (рос.) **химик;** (укр.) **речовинозмiнець,** речовиноперетвiрник, хемік, хімік (чол.); речовинозмiниця, речовиноперетвiрниця, хемікиня, хемічниця, хеміця, хімікиня, хімічниця, хіміця (жін.) (укр.); хеміорецептор, хеміоцептор, хеморецептор, хемоцептор (рос.) (лат. chemioreceptor, -oris, m; chemioceptor, -oris, m; chemoreceptor, -oris, m; chemoseptor, -oris, m) – речовиносприймач, речовиновiдчувач, хеморецептор, хемоцептор, хеморецептор, хемоцептор, хіміорецептор, хіміоцептор (укр.); хеміорецепція, хеміоцепція, хеморецепція, хемоцепція (рос.) (лат. chemioreceptio, -onis, f; chemioceptio, -onis, f; chemoreceptio, -onis, f; chemoseptio, -onis, f) речовиносприймання, речовиновiдчування, хеміорецепція, хеміоцепція, хеморецепція, хемоцепція, хіміорецепція, хіміоцепція (укр.); хеміотерапія (рос.) (лат. chemiotherapia, -ae, f) – хеміотерапія, хіміотерапія (укр.); химический (рос.) (лат. chemicus, -a, -um) – речовинозмiнний, речовиноперетвiрний, речовино-перетворний, хемічний, хімічний (укр.); химия (рос.) (лат. chemia, -ae, f; chymia, -ae, f; від гр.chemeia; chymeia – вмiння плавити метал; середньо-лат. (al-) chemia, -ae, f; (al-) chimia, -ae, f – алхімія; від араб. al-kimiya) – речовинозмiна, речовиноперетвiр, -вору, хемія, хімія (укр.); (англ. chemistry [кемістрі]); химия биологическая (рос.) (лат. biochemia, -ae, f) – біохемія, біологічна хемія, біохімія, біологічна хімія;

• **хімізація (укр.) – chemicalization (англ.); хімізм (укр.) – chemism (англ.); хімік (укр.) – chemist (англ.); хімікалії збірн. (укр.) – chemicals (англ.); хіміко-технологічний (укр.) – chemical-engineering (англ.); хіміотерапевтичний мед. (укр.) – chemotherapeutic (англ.); хіміотерапія (укр.) – chemotherapy (англ.); хімічний (укр.) – chemical (англ.); хімічний аналіз (укр.) – chemical analysis (англ.); хімічний елемент (укр.) – chemical element (англ.); хімічний олівець (укр.) – indelible (ink) pencil (англ.); хімічна війна (укр.) – chemical (gas) warfare (англ.); хімічна промисловість (укр.) – chemical industry (англ.); хімічна сполука (укр.) – chemical compound (англ.); хімічне чищення (одягу) (укр.) – dry cleaning (англ.); хімічні засоби боротьби з бур'янами (укр.) – chemical means of dealing with weeds (англ.); хімічні засоби захисту рослин (укр.) – chemical weed and pest killers (англ.); хімія (укр.) – chemistry (англ.); агрономічна хімія (укр.) – agriculture chemistry (англ.); біологічна хімія (укр.) – biological chemistry (англ.); геологічна хімія (укр.) – geochemistry (англ.); квантова хімія (укр.) – quantum**

chemistry (англ.); колоїдна хімія (укр.) – colloid(al) chemistry (англ.); неорганічна хімія (укр.) – inorganic chemistry (англ.); органічна хімія (укр.) – organic chemistry (англ.); побутова хімія (укр.) – house-hold chemical goods (англ.); радіаційна хімія (укр.) – radiochemistry, radiation chemistry (англ.); фізична хімія (укр.) – physical chemistry (англ.); хімія низьких температур (укр.) – low-temperature (cryogenic) chemistry (англ.); хімчистка (*скороч. від хімічна чистка*) **1.** (процес) (укр.) – dry cleaning, chemical cleaning (англ.); **2.** (*майстерня*) dry cleaners (англ.);

• **chemical** (англ.) – **химический** (рос.); **chemical activity** (англ.) – химическая активность (рос.); chemical addition agent, chemical additive (англ.) – химическая присадка (рос.); chemical affinity (англ.) – мера химического сродства, химическое сродство (рос.); chemical agent (англ.) – реагент, реактив (рос.); chemical analysis (англ.) **1.** химический анализ **2.** химический состав (рос.); chemical binding effect (англ.) – эффект химической связи (рос.); chemical bond (англ.) – химическая связь (рос.); chemical brightener (англ.) – блескообразователь (рос.); chemical change (англ.) – химическая реакция (рос.); chemical circulating cleaning (англ.) – очистка промывкой химическими растворителями (рос.); chemical cleaning (англ.) – химическая чистка (рос.); chemical compound (англ.) – химическое соединение (рос.); chemical constant (англ.) – химическая константа (рос.); chemical control (англ.) – регулирование химического процесса (рос.); chemical cooling (англ.) – охлаждение химическими хладагентами (рос.); chemical dosimetry (англ.) – химическая дозиметрия (рос.); chemical dynamics (англ.) – химическая динамика (рос.); chemical efficiency (англ.) – выход химической реакции *или* химического процесса (рос.); chemical element (англ.) – химический элемент (рос.); chemical energy (англ.) – химическая энергия (рос.); chemical-engine hose (англ.) – рукав для химической аппаратуры (рос.); chemical engineering (англ.) – химическая технология (рос.); chemical entity (англ.) – химическая структурная единица (рос.); chemical equation (англ.) – химическое уравнение (рос.); chemical equilibrium (англ.) – химическое равновесие (рос.); chemical equivalent (англ.) – химический эквивалент (рос.); chemical exhaust (англ.) – создание вакуума с помощью химической реакции (рос.); chemical flask (англ.) – химическая колба (рос.); chemical formula (англ.) – химическая формула (рос.); chemical glass (англ.) – стекло для химической посуды (рос.); chemical group (англ.) – радикал R (рос.); chemical group composition (англ.) – групповой химический состав (рос.); chemical industry (англ.) – химическая промышленность (рос.); chemical inertness (англ.) – химическая инертность (рос.); chemical intermediate (англ.) – химический полупродукт (рос.); chemical kinetics (англ.) – химическая кинетика (рос.); chemical mass (англ.) – действующая масса (*в химической реакции*) (рос.); chemical physics (англ.) – химическая физика (рос.); chemical pipe-line (англ.) – трубопровод для транспортировки химических продуктов (рос.); chemical plant (англ.) – химический завод (рос.); chemical polishing agent (англ.) – химическая полирующая присадка (*к маслам*) (рос.); chemical potential (англ.) – химический потенциал (рос.); chemical promotor (англ.) – промотор химической реакции (рос.); chemical properties (англ.) – химические свойства (рос.); chemical pulp

(англ.) – целлюлоза (рос.); chemical purification (англ.) – химическая очистка (рос.); chemical rate of processes (англ.) – кинетика химических процессов (рос.); chemical reaction (англ.) – химическая реакция (рос.); chemical reactor (англ.) – реакционный аппарат, реактор (рос.); chemical reagent (англ.) – реактив, реагент (рос.); chemical refining (англ.) – химическая очистка (рос.); chemical refrigeration (англ.) – охлаждение с помощью охлаждающих смесей (рос.); chemical resistance (англ.) – химическое сопротивление, сопротивление действию химических веществ (рос.); chemical stability (англ.) – **1.** химическая устойчивость; **2.** стойкость к окислению (рос.); chemical stabilization (англ.) – стабилизация химическими методами (рос.); chemical symbol (англ.) – химический знак [символ] (рос.); chemical synthesis (англ.) – химический синтез (рос.); chemical thermodynamics (англ.) – химическая термодинамика (рос.); chemical tower (англ.) – колонна, содержащая химический поглотитель (рос.); chemical treatment (англ.) – **1.** химическая обработка; **2.** химическая очистка (рос.); chemical valence (англ.) – валентность (рос.); chemical war gas (англ.) – боевой отравляющий газ, боевое отравляющее вещество (рос.); chemically clean (англ.) – химически чистый (рос.); chemically combined (англ.) – химически связанный (рос.); chemically combined water (англ.) – химически связанная вода (рос.); chemically pure (англ.) – химически чистый (рос.); chemicals (англ.) – химикалии (рос.); chemiluminescence, chemiluminescence (англ.) – хемилюминесценция (рос.); chemisorption (англ.) – хемосорбция (рос.); chemist (англ.) – **1.** химик; **2.** аптекарь, провизор (рос.); chemistry (англ.) – химия (рос.); chemofining (англ.) – нефтехимический синтез (рос.); chemokinesis (англ.) – хемокинезис (рос.); chemolysis (англ.) – хемолиз (рос.); chemorheology (англ.) – хемореология (рос.); chemosetting (англ.) – отверждение в результате химической реакции (рос.); chemosmosis (англ.) – хемосмос (рос.); chemotaxis (англ.) – хемотаксис (рос.); chemotherapy (англ.) – химиотерапия (рос.); chemotropism (англ.) – хемотропизм (рос.);

- **хемі-, хемо-,** хемілюмінесценція, хемогенний, хемосинтез, хемосорбція, хемотаксис, хемотропізм, хімізація, хімікалії, хімікати, хіміотерапія, хімічний, хімія;

- **chemical (англ.) – химический продукт (рос.); chemicalize (англ.) – обрабатывать химическими веществами (рос.); chemiluminescence (англ.) – хемилюминесценция (рос.); chemisorption (англ.) – хемосорбция (рос.); chemistry (англ.) – химия (рос.); agricultural chemistry (англ.) – агрохимия (рос.); analytical chemistry (англ.) – аналитическая химия (рос.); applied chemistry (англ.) – **1.** прикладная химия; **2.** химическая технология (рос.); capillary chemistry (англ.) – капиллярная химия (рос.); colloidal chemistry (англ.) – коллоидная химия (рос.); crystal chemistry (англ.) – кристаллохимия (рос.); nuclear chemistry (англ.) – ядерная химия (рос.); quantum chemistry (англ.) – квантовая химия (рос.); radiation chemistry (англ.) – радиационная химия (рос.); tracer chemistry (англ.) – химия индикаторов (рос.); chemite (англ.) – химит (рос.);**

- **хемі-, хемо-,** хемілюмінесценція, хеморецепція, фотохімічний, фотохімія;

• **українськими:** хемілюмінесценція, хемогенний, хемосинтез, хемосорбція, хемізатор, хемізаторський, хемізація, хемізований, хемізувати, хемізуватися, хемізм, хемік, хемікалії, хемікат, хеміко-механічний, хеміко-термічний, хеміко-технологічний, хеміко-фармацевтичний, хеміосинтез, хемічно зв'язаний, хемічно складний, хемічний, хемія (аналітична, води, військова, колоїдна, неорганічна, органічна, прикладна, текстильна, фізична);

• **російськими:** хемілюмінесценция, хемогенный, хемосинтез, хемосорбция, але химизатор, химизаторский, химизация, химизированный, химизировать, химизироваться, химизм, химик, химикалии, химикат, химико-механический, химико-термический, химико-фармацевтический, химиосинтез, химически связанный, химически сложный, химический, химия (аналитическая, воды, военная, коллоидная, неорганическая, органическая, прикладная, текстильная, физическая);

• **chemical (англ.) – chemisch (нім.) – chimique (фр.) – хемічний (укр.);** chemical (англ.) – chemischer Stoff (нім.) – produit chimique (фр.) – хемічна речовина (укр.); chemical activity (англ.) – chemische Aktivität (нім.) – activité chimique (фр.) – хемічна активність (укр.); chemical additive (англ.) – chemisches Additiv, chemischer Wirkstoff (нім.) – additif chimique (фр.) – хемічна добавка (укр.); chemical affinity (англ.) – chemische Affinität (нім.) – affinité chimique (фр.) – хемічна спорідненість (укр.); chemical agent (англ.) – chemisches Mittel (нім.) – agent chimique (фр.) – хемічний агент, -у, хемічний реагент, -у (укр.); chemical analysis (англ.) – chemische Analyse (нім.) – analyse chimique, composition chimique (фр.) – хемічний аналіз, -у (укр.); chemical balance (англ.) – Analysenwaage, chemische Waage, Präzisionswaage (нім.) – balance analytique, balance de précision (фр.) – аналітичні терези (укр.); chemical bond (англ.) – chemische Bindung (нім.) – liaison chimique (фр.) – хемічний зв'язок (укр.); chemical composition (англ.) – chemische Zusammensetzung (нім.) – composition chimique (фр.) – хемічний склад, -у (укр.); chemical compound (англ.) – chemische Verbindung (нім.) – compose chimique, combinaison chimique (фр.) – хемічна сполука (укр.); chemical constant (англ.) – chemische Konstante (нім.) – constante chimique (фр.) – хемічна стала (укр.); chemical decomposition (англ.) – chemische Zersetzung (нім.) – décomposition chimique (фр.) – хемічний розклад, -у (укр.); chemical diffusion (англ.) – chemische Diffusion (нім.) – diffusion chimique (фр.) – хемічна дифузія (укр.); chemical element (англ.) – chemisches Element (нім.) – élément chimique (фр.) – хемічний елемент (укр.); chemical energy (англ.) – chemische Energie (нім.) – énergie chimique (фр.) – хемічна енергія (укр.); chemical engineering (англ.) – chemische Technologie (нім.) – génie chimique (фр.) – хемічна технологія (укр.); chemical equation (англ.) – chemische Gleichung (нім.) – équation chimique (фр.) – хемічне рівняння (укр.); chemical equilibrium (англ.) – chemisches Gleichgewicht (нім.) – équilibre chimique (фр.) – хемічна рівновага (укр.); chemical equivalent (англ.) – chemisches Equivalent (нім.) – équivalent chimique (фр.) – хемічний еквівалент, -у (укр.); chemical formula (англ.) – chemische Formel (нім.) – formule chimique (фр.) – хемічна формула (укр.); chemical group (англ.) – chemisches Radikal (нім.) – radical chimique, groupement chimique (фр.) – хемічний радикал, -у, хемічна група

(укр.); chemical industry (англ.) – chemische Industrie (нім.) – industrie chimique (фр.) – хемічна промисловість, хемічна індустрія (укр.); chemical inertness (англ.) – chemische Trägheit (нім.) – inertie chimique (фр.) – хемічна інертність (укр.); chemical kinetics (англ.) – chemische Kinetik (нім.) – cinétique *f* chimique (фр.) – хемічна кінетика (укр.); chemical laboratory (англ.) – chemisches Laboratorium (нім.) – laboratoire chimique (фр.) – хемічна лабораторія (укр.); chemical nomenclature (англ.) – chemische Nomenklatur (нім.) – nomenclature chimique (фр.) – хемічна номенклатура (укр.); chemical passivation (англ.) – chemische Passivierung (нім.) – passivation chimique (фр.) – хемічна пасивація (укр.); chemical phenomenon (англ.) – chemische Erscheinung (нім.) – phénomène chimique (фр.) – хемічне явище (укр.); chemical pickling (англ.) – chemisches Beizen (нім.) – décapage chimique (фр.) – хемічне травлення (укр.); chemical plasticization (англ.) – Plastizierung mit chemischen Plastiziermitteln (нім.) – plastification *n* (фр.) – пластифікація (укр.); chemical polarization (англ.) – chemische Polarisation (нім.) – polarisation chimique (фр.) – хемічна поляризація (укр.); chemical potential (англ.) – chemisches Potential (нім.) – potentiel chimique (фр.) – хемічний потенціал, -у (укр.); chemical properties (англ.) – chemische Eigenschaften, chemisches Verhalten (нім.) – propriétés chimiques (фр.) – хемічні властивості (укр.); chemical radical (англ.) – chemisches Radikal (нім.) – radical chimique, groupe chimique, groupement chimique (фр.) – хемічний радикал, -у (укр.); chemical reaction (англ.) – chemische Reaktion, chemischer Vorgang (нім.) – réaction chimique (фр.) – хемічна реакція (укр.); chemical reactor (англ.) – chemisches Reaktionsgefäß (нім.) – réacteur chimique (фр.) – хемічний реактор (укр.); chemical reagent (англ.) – chemisches Reagenz (нім.) – réactif chimique (фр.) – хемічний реактив, -у (укр.); chemical sensitization (англ.) – chemische Sensibilisierung (нім.) – sensibilisation chimique (фр.) – хемічна сенсibiliзація (укр.); chemical surface treatment (англ.) – chemische Oberflächenbehandlung (нім.) – traitement chimique superficiel (фр.) – хемічна обробка поверхні (укр.); chemical symbol (англ.) – chemisches Symbol, chemisches Zeichen (нім.) – symbole chimique (фр.) – хемічний символ, -у (укр.); chemical synthesis (англ.) – chemische Synthese (нім.) – synthèse chimique (фр.) – хемічний синтез, -у (укр.); chemical technology (англ.) – chemische Technologie (нім.) – technologie chimique (фр.) – хемічна технологія (укр.); chemical thermodynamics (англ.) – chemische Thermodynamik (нім.) – thermodynamique chimique (фр.) – хемічна термодинаміка (укр.); chemical tracer (англ.) – chemischer Indikator (нім.) – indicateur chimique (фр.) – хемічний індикатор, -у (укр.); chemical works (англ.) – chemische Fabrik, chemische Werke (нім.) – fabrique des produits chimiques, usine des produits chimiques (фр.) – хемічний завод, хемічне виробництво (укр.); chemically active (англ.) – chemisch aktiv, chemisch wirksam (нім.) – chimiquement actif (фр.) – хемічно діючий, хемічно активний (укр.); chemically bound water (англ.) – chemisch gebundenes Wasser (нім.) – eau fixée chimiquement (фр.) – хемічно зв'язана вода (укр.); chemically bounded (англ.) – chemisch gebunden (нім.) – chimiquement fixé (фр.) – хемічно зв'язаний (укр.); chemically clean, chemically pure (англ.) – chemisch-rein (нім.) – chimiquement pur (фр.) – хемічно чистий (укр.); chemically pure reagent (англ.) – chemisch reines Reagenz (нім.) –

réactif chimiquement pur (фр.) – хемічно чистий реактив, -у (укр.); chemically pure water (англ.) – chemisch reines Wasser (нім.) – eau chimiquement pure (фр.) – хемічно чиста вода (укр.); chemically resistant glass (англ.) – chemisch beständiges Glas (нім.) – verre résistant aux agents chimiques (фр.) – хемічно стійке скло (укр.); chemically resisting (англ.) – chemisch beständig (нім.) – chimiquement résistant (фр.) – хемічно стійкий (укр.); chemically stable (англ.) – chemisch stabil (нім.) – chimiquement stable (фр.) – хемічно сталий (укр.); chemicals (англ.) – Chemikalien (нім.) – produits chimiques (фр.) – хемікалії, хемічні продукти, хемікати (укр.); chemiluminescence (англ.) – Chemilumineszenz (нім.) – chimiluminescence, chimioluminescence (фр.) – хемолюмінесценція (укр.); chemiluminescent, indicator (англ.) – Lumineszenzindikator (нім.) – indicateur, chimiluminescent (фр.) – хемолюмінесцентний індикатор (укр.); chemism (англ.) – Chemismus (нім.) – mécanisme de réaction, chimisme (фр.) – хемізм, -у (укр.); chemisorption (англ.) – Chemisorption, chemische Adsorption (нім.) – adsorption chimique (фр.) – хемосорбція, активована адсорбція (укр.); chemist (англ.) – Chemiker (нім.) – chimiste (фр.) – хемік (укр.); chemistry (англ.) – Chemie (нім.) – chimie (фр.) – хемія (укр.); chemostress relaxation (англ.) – Chemo-Spannungsrelaxation (нім.) – relaxation de tension chimique (фр.) – релаксація хемічної напруженості (укр.); chemotherapy (англ.) – Chemotherapie (нім.) – chimiothérapie (фр.) – хемотерапія (укр.); chemurgy, agricultural chemistry (англ.) – Ackerbauchemie, Agrikulturchemie (нім.) – chimie agricole (фр.) – агрохемія, агрономічна хемія (укр.);

- **хімікалії (нім.), хіміотерапія (лат., гр.) мед., хімічна зброя, хімічна кінетика, хімічна промисловість, хімічна спорідненість, хімічна технологія, хімічна фізика, хімічне машинобудування, хімічне прополювання, хімічний зв'язок, хімічні війська, хімічні реакції, хімія (лат.);**

- **хемілюмінесценція (рос.) – хемілюмінесценція (укр.); хемитрон (рос.) – хемітрон (укр.), хемогенный геол. (рос.) – хемогенний (укр.), хемометаморфізм геол. (рос.) – хемометаморфізм, -му (укр.); хемосорбционный физ. (рос.) – хемосорбційний (укр.); химизация техн. (рос.) – хімізація (укр.); химизация почвы (рос.) – хімізація ґрунту (укр.), химизация производства (рос.) – хімізація виробництва (укр.), химизированный техн. (рос.) – хімізований (укр.), химизировать техн. (рос.) – хімізувати (укр.), химико-механический техн. (рос.) – хіміко-механічний (укр.), химико-механическая обработка (рос.) – хіміко-механічна обробка (укр.), химико-термический техн. (рос.) – хіміко-термічний (укр.); химико-термическая обработка (рос.) – хіміко-термічна обробка (укр.), химический геол., техн., физ., (рос.) – хімічний (укр.); химическая отбелка (рос.) – хімічна вибілка (укр.); химическая сенсibiliзация (рос.) – хімічна сенсibiliзація (укр.); химическая стойкость (рос.) – хімічна стійкість (укр.); химическая термодинамика (рос.) – хімічна термодинаміка (укр.); химическая физика (рос.) – хімічна фізика (укр.); химический генератор (рос.) – хімічний генератор (укр.); химический метаморфизм (рос.) – хімічний метаморфізм (укр.); химический огнетушитель (рос.) – хімічний вогнегасник (укр.); химический очиститель (рос.) – хімічний очисник (укр.); химический потенциал (рос.) – хімічний потенціал (укр.); химический реактор (рос.) –**

хімічний реактор (укр.); химический электрогенератор (рос.) – хімічний електрогенератор (укр.); химическое машиностроение (рос.) – хімічне машинобудування (укр.); химическое обогащение (рос.) – хімічне збагачування (укр.); химическое стекло (рос.) – хімічне скло (укр.); химическое строение (рос.) – хімічна будова (укр.); физическая химия (рос.) – фізична хімія (укр.);

• **химикъ (рос.) – хемик, химик (укр.); химически (рос.) – хемічно, хемічно (укр.); химический (рос.) – хемічний, хемічний (укр.); химия (рос.) – хемія, химія (укр.);**

• **хемосинтез, хемотаксис;**

• **хемилюминесценция (рос.) – chemiluminescence (англ.) – chemilumineszenz (нім.) – chimiluminescence (фр.); хемомеханика (рос.) – chemomechanics (англ.) – Chemomechanik(нім.) – chimomecanique (фр.);**

• **chemical (англ.) – химический (рос.) – хемічний, лучебний (укр.); chemical flow (англ.) – химическое течение (рос.) – хемічне витікання (укр.); chemiluminescence (англ.) – хемолюминесценция (рос.) – хемілюмінесценція (укр.); chemist (англ.) – химик (рос.) – хемік, лучебник (укр.); chemistry (англ.) – химия (рос.) – хемія, лучба (укр.); chemomechanics (англ.) – хемомеханика (рос.) – хемомеханіка (укр.); chemisorption (англ.) – хемосорбция (рос.) – хемосорбція (укр.).**

Побіжний аналіз вищенаведених даних показує, що сучасні українська і російська хемічні мови містять як терміни «хемія», так і «хімія» та їх похідні, та словосполучення зі складниками «хемі», «хеміо», «хім.-» тощо, що відповідає англійському «chemi-», «chemio-», «chemo-», німецькому «chemi-», «chemo-» тощо.

Висновки:

Таким чином, виходячи з того, що історично слово «хемія» та похідні з нього має всі підстави для такого вживання, а також виходячи з використання слова «хемія» в науковій мові латини та німецькій мові, як засновника хемічної термінології в науці і хемічній технології взагалі та, враховуючи використання слова «хемія» в українській науці на українських етнічних землях до 1936-1940 р.р. та написання багатьох слів з хем-, хеміо-, хемо- в хемії, біології та металургії, в сучасній науковій термінології, доцільно повернутися до написання українською мовою слова «хемія» та похідних з нього.

ІНФОРМАЦІЙНІ ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ ДО ПЕРЕДМОВ:

1. Сучасний словник іншомовних слів / Укладачі О.І.Скопенко, Т.В.Цимбалюк. – К.: Довіра, 2006. – 789 с.
2. Точилкин А.И. Химия / Большая медицинская энциклопедия Гл. ред. Б.В.Петровский. – М.: Сов. энциклопедия, 1985. – Т. 26. – С. 513-514.
3. Большой англо-русский словарь / Под ред. И.Р.Гальперина, Э.М.Медниковой. – М.: Русский язык, 1987. – Т. 1. – С.285.
4. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А.Кабанова, М.С.Акутина, Н.Ф.Бакеева и др. – М.: Сов. энциклопедия, 1977. – Т. 3. – 1152 Стб (стб. 820-821).
5. Бокарев Е.А. Эсперанто-русский словарь. Esperanta-Rusa Vortato.– М.: Русский язык, 1982. – 488 с. (С.218).
6. Español. Словник Іспансько-Український, Українсько-Іспанський / Уклад.: В.Ф.Сахно, С.А.Коваль / За заг. ред. В.Т.Бусла. – К.: Перун, 1997. – 544 с. (с. 231, 518).
7. Deutsch. Словник німецько-український, українсько-німецький / Уклад.: О.В.Дмитрієв, Г.В.Степенко / За ред. В.Т.Бусла. – К.: Перун, 1999. – 720с. (С. 683).
8. Словник української мови / Ред. колегія: І.К. Білодід, А.А.Бурячок, В.О.Вінник та ін. / Ред. тому С.І.Головащук. – К.: Наукова думка. 1980. – Т.11. – 700 с. (С. 50, 72-74).
9. Словник: Італійсько-український. Українсько-італійський / Уклад. О.В.Дмитрієв, Г.В.Степенко. – К.: Перун, 2006. -576 с. (С. 57, 550).
10. Польсько-український та українсько-польський словник / Уклад. Д.В.Бачинський, А.В.Задніпряна, М.М.Хотинська. – К.: Чумацький шлях, 2006. – 538 с. (С. 29, 514).
11. Словник: Французько-український, Українсько-французький / Уклад. В.Б.Бурбело, К.М.Андрашко та ін. – К.: Перун. 2004. -528 с. (С. 43, 472).
12. Словник: Португальсько-український, українсько-португальський / Уклад. О.В.Дмитрієв, Г.В.Степенко. – К.: Перун, 2002. – 624 с. (С. 242, 593).
13. Нечай С. Російсько-український медичний словник з іншомовними назвами. – К.: Укр. лікарське тов-во м. Києва, 2000. – 432 с. (С. 405).
14. Ревак Н.Г., Сулим В.Т. Латинська мова. – Вінниця: Нова книга, 2006. – 440 с. (С. 74-78).
15. БСЭ. Т. 28. – М.: Сов. энциклопедия, 1978. – С. 234-238; 255-285.
16. Сіренко Г.О., Кузишин О.В. Тлумачний словник наукових термінів з буквою Г: близько 8000 слів. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2007. – 319 с.
17. Голоскевич Г.К. Правописний словник: Близько 40000 слів. – К.: Пульсари, 2006. – 464 с.
18. Грінченко Б.Д. Словарь української мови. В 4-х томах. – К.: Наукова думка, 1996. – Т. 1. – 496 с.; Т. 2. – 588 с.; Т. 3. – 516 с.; 1997. – Т. 4. – 616 с.
19. Фаріон Ірина. Правопис – корсет мови? – Львів: Свічадо, 2004. – 120 с.

20. Гуцуляк Б.М., Татарчук Т.Р., Сіренко Г.О. та ін.. Основи сучасної української хімічної термінології та номенклатури / Під ред.. Б.М. Гуцуляка та Г.О. Сіренка. – Івано-Франківськ: Вид. Третяк І.Я., 2009. – 206 с.
21. Кобилюх В.О. 167 – син омічних назв землі у санскриті. – Тернопіль: Мандрівець, 2011. – 208с.
22. Кобилюх В.О. Музика Праукраїни та її відлуння у санскриті. – Тернопіль: Мандрівець, 2015. – 480 с.
23. Кобилюх В.О. Праукраїна і санскрит. – Тернопіль: Мандрівець, 2011. – 512 с.
24. Кобилюх В.О. Українські козацькі назви у санскриті. – Львів – Київ – Донецьк: ІПШ «Наука і освіта», 2003. – 244 с.
25. Наливайко С.І. Індодарійські таємниці України. – Київ: ВЦ «Просвіта», 2004. – 448 с.
26. Наливайко С.І. Українська індодарика. – Київ: Вид. «Євшан зілля», 2007. – 640 с.
27. Наливайко С.І. Тисяча найновіших тлумачень давніх українських назв, імен, прізвищ (на індодарійському матеріалі): Довідник. – Київ: Вид. «Євшан зілля», 2008. – 360 с.
28. Наливайко С.І. Таємниці розкриває санскрит. – Київ: ВЦ «Просвіта», 2000. – 281 с.
29. Наливайко С.І. Етнічна історія Давньої України. – Київ: Вид. «Євшан зілля», 2007. – 624 с.
30. Наливайко С.І. Індодарійський міф: Український коментар. – Київ: Вид. Сергій Наливайко, 2010. – 508 с.
31. Наливайко С.І. Давньоіндодарійські імена, назви, терміни: Проекція на Україну: Довідник. – Київ: Вид. Сергій Наливайко, 2009. – 504 с.
32. Губерначук С.С. Прадавність української мови. – Київ: Четверта хвиля, 2010. – 352 с.
33. Тищенко К.М. Іншомовні топоніми України: Етимологічний словник – посібник. – Тернопіль: Мандрівець, 2010. – 240 с.
34. Лексикон античної словесності / За ред. М. Борецького, В.Зварича. – Дрогобич: Коло, 2014. – 730 с.
35. Звонська – Денисюк Л.Л. Давньогрецька мова: Підручник. – Київ: Вид. «Томіріс», 1997. – 592 с.
36. Черняк П.І. Медична енциклопедія. – Вид. 3-те, доп. – Київ: ВЦ «Просвіта», 2012. – 1504 с.
37. Таранець В.Г. Трипільський субстрат походження давньоєвропейських мов: Могографія г. – Одеса ОРІДУНАДУ, 2009. – 276 с. ISBN 978-966-394-014-4.
38. Чучка П.П. Антропонімія Закарпаття: Монографія. – Київ: Київ.держ. ун-т ім. Т.Г. Шевченка, 1969. – 673 с. ISBN 978-966-96740-1-2.

Лекція 1

ФІЗИЧНА ХЕМІЯ ЯК НАУКА І ПРЕДМЕТ. ФІЗИЧНА ТА ХЕМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Зв'язок та обумовленість фізичних та хемічних процесів.

Фізична хемія як наука. Мета і завдання, які вирішує фізична хемія. Особливості фізичної хемії. Наукові і технічні проблеми, які розв'язує фізична хемія. Предмет фізичної хемії. Основні розділи предмету фізичної хемії. Теоретичні методи досліджень фізичної хемії.

Хемічна термодинаміка. Науковий фундамент термодинаміки. Термодинаміка як наука і метод. Класична термодинаміка. Феноменологічний метод. Загальна (фізична), технічна і хемічна термодинаміка. Завдання хемічної термодинаміки. Статистична термодинаміка.

1.1. ЗВ'ЯЗОК ТА ОБУМОВЛЕНІСТЬ ФІЗИЧНИХ ТА ХЕМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Світ уявляє собою сукупність енергії, матерії та інформації, які існують у безконечній багатообразності форм, неперервно перетворюючих одна в одну. Ці постійні зміни і рух – невід'ємні властивості Всесвіту і, отже, матерії. Енергія є характеристикою цього руху як з кількісної, так із якісної сторони, тобто його мірою (енергія – міра руху матерії, а маса – міра її інертності). Енергія і маса системи при всіх її перетвореннях не змінюються, інформація неперервно накопичується.

1. Хемічні процеси супроводжуються та ініціюються фізичними. З іншого боку, фізичні властивості тіл суттєво залежать від їх хемічного складу.

Механізм хемічних процесів може бути зрозумілий лише на основі фізичних теорій. Фізичні та хемічні явища взаємообумовлені. Ці явища не випадкові: вони підлягають певним закономірностям, які зв'язані з різними формами руху матерії. Хемічні реакції можуть бути джерелом тепла, світла, електричної енергії, а також приводити до вибуху. Течія і кінцевий результат хемічної реакції суттєво залежать від підведення чи відведення теплової, електричної, механічної, електромагнітної форм енергії.

2. Багато фізичних явищ не зумовлені хемічними процесами. Наприклад, при охолодженні тіл хемічні реакції можуть і не відбуватися. Але є багато фізичних явищ, які зумовлені хемічними процесами, наприклад:

- а) у гальванічному елементі електричний струм створюється за рахунок енергії хемічних реакцій;
- б) під час горіння органічного палива виділяється енергія у формі тепла;
- в) у двигунах внутрішнього згорання за рахунок енергії горіння палива виконується механічна робота.

3. Вивчення фотохемічних реакцій дозволяє глибоко зрозуміти суть складних процесів фотосинтезу.

4. Теоретичні основи фізичної хемії лежать в основі фізіології рослин, мікробіології, біохемії, агрохемії, захисту рослин, ґрунтознавства, тощо.

5. *Знання фізичної хемії* потрібні лікарю, який постійно стикається з фізико-хемічними процесами, що протікають в організмі як здорової, так і хворої людини.

1.2. ФІЗИЧНА ХЕМІЯ – наука, яка пояснює хемічні явища на основі фізичних принципів та законів і займається дослідженням хемічних реакцій та хемічних процесів, що супроводжують їх.

Таким чином, фізична хемія вивчає невід’ємний зв’язок між фізичними і хемічними формами руху матерії, охоплює всі питання теорії хемічних перетворень і розглядає вплив фізичних параметрів на хемічні процеси та хемічного складу на фізичні властивості, розкриває яким чином хемічні реакції пов’язані з різними фізичними процесами – поглинанням і виділенням тепла, теплопередачею, поглинанням та випромінюванням електромагнітної енергії, електричними явищами, тощо.

Як вказує сама назва «фізична хемія», ця наука охоплює питання і проблеми, що знаходяться на межі між хемією та фізикою. Тому, явної межі між фізикою і хемією, між фізичною хемією та іншими хемічними науками встановити не можна. Взаємопроникливість наявна.

1.3. ЗАВДАННЯ, ЩО ВИРІШУЄ ФІЗИЧНА ХЕМІЯ, є передбачення ходу хемічного процесу, його кінцевого результату та складу кінцевих продуктів; розкриття можливості керування хемічними процесами, тобто забезпечення найбільш швидкого та повного оптимального проведення хемічних процесів, а також кількісний опис хемічних явищ і процесів.

Нехай, наприклад, відбувається реакція



Цей процес можна вивчити так:

- 1) проаналізувати склад речовин, що вступили в реакцію та які утворилися в її наслідок (хемічний метод дослідження);
- 2) вивчити теплові ефекти реакції (фізичний метод дослідження).

Нехай, наприклад, два гази, які реагують між собою, перебувають у замкнутому об’ємі. В міру перебігу хемічної реакції змінюється тиск суміші газів. Вимірюючи цей тиск, можна зробити висновки про перебіг реакції (фізичний метод дослідження).

1.4. МЕТОЮ ВИВЧЕННЯ ФІЗИЧНОЇ ХЕМІЇ є пізнання та застосування законів фізики, що прикладені до хемічних явищ.

1.5. ФІЗИЧНА ХЕМІЯ РОЗВ’ЯЗУЄ НИЗКУ НАУКОВИХ ПРОБЛЕМ, а саме:

- *хемічної рівноваги*: основою теорії будь-якого хемічного виробництва є розрахунок максимально можливого виходу хемічної реакції як функції фізичних параметрів (t, p, \dots);

- **швидкості хемічних реакцій**: виробність хемічних апаратів визначається швидкістю хемічних перетворень, а можливість інтенсифікації процесу – шляхами її підвищення;
- **зв'язку властивостей тіла з його структурою і хемічним складом**: необхідно дати відповідь на те, чим визначається і як досягається пластичність, твердість і міцність тіла, тощо;
- **хемічного зв'язку**: необхідно дати відповідь на те, чим визначається реакційна здатність, структура, форма, електричні і енергетичні характеристики молекул і т. п.

1.6. ФІЗИЧНА ХЕМІЯ РОЗВ'ЯЗУЄ НИЗКУ ТЕХНІЧНИХ ПРОБЛЕМ,

а саме:

- отримання матеріалів із заданими властивостями (жароміцних, термотривких, високопружних і високоміцних тощо);
- аналізи і розділення речовин (газів, рідин, ізотопів, продуктів піролізу і т. ін.);
- отримання особливо чистих матеріалів (напівпровідників, надпровідників і т. ін.);
- експресної фізико-хемічної аналізи і визначення властивостей (автоматизація виробництва);
- характеристики структури стопів і швидкостей процесів, які відбуваються в них;
- застосування надвисоких температур і тисків для синтезу штучних алмазів та інших матеріалів з унікальними властивостями тощо.

З фізичною хемією пов'язані і досягнення в матеріалознавстві, біології, медицині, атомній промисловості, радіології, теорії горіння палива, в ракетній техніці тощо.

1.7. ОСНОВНІ РОЗДІЛИ ФІЗИЧНОЇ ХЕМІЇ ЯК ПРЕДМЕТА

Курс фізичної хемії ділиться на кілька основних розділів:

1. Розділ «Будова і властивості речовини», в якому вивчається взаємозв'язок між будовою атомів, молекул, йонів, радикалів та надмолекулярних утворень і фізичними та хемічними властивостями; зв'язок будови речовини, яка знаходиться в газовому, рідкому, твердому та плазменному агрегатних станах, з фізичними та хемічними властивостями. В цьому розділі розглядається геометрія молекул, внутрішньомолекулярний рух і природа міжмолекулярних сил та сил між атомами в молекулі; розглядається утворення хемічного зв'язку, природа йонного, ковалентного та полярного зв'язків, взаємний вплив атомів, поляризація, дипольний момент і полярна структура молекул, йон-гідрогену та водневий зв'язок.

У цьому розділі розглядається також агрегатний стан речовин, природа газового стану, ідеальні, неідеальні та реальні гази, рівняння стану цих газів, кінетична теорія газів, рідкий стан, в'язкість, густина та мольний об'єм рідин,

кристали та аморфні тверді тіла, йонні кристали, кристали з ковалентним зв'язком, молекулярні кристали. Цей розділ вивчається окремо від фізичної хемії як предмета і становить основу одного із розділів неорганічної хемії та фізики і хемії твердого тіла.

2. Розділ *«Хемічна термодинаміка»*, в якому на основі загальної (фізичної) термодинаміки вивчаються баланси фізичних і хемічних процесів в різних умовах, зв'язок між різними формами енергії, встановлюються можливості напрямку процесів та закономірности термодинамічної, хемічної та фазової рівноваг, їх зміщення при зміні параметрів.
3. Розділ *«Вчення про розчини»*, в якому розглядається природа, внутрішня структура і властивости розчинів у залежности від природи і концентрації розчинника і розчиненої речовини, процеси утворення розчинів і особливости протікання в них реакцій, фазова рівновага в конденсованих системах, екстракція і кристалізація з розчинів, взаємна розчинність рідин, тверді розчини.
4. Розділ *«Електрохемія»*, в якому розглядаються розчини електролітів, електродні процеси і електрорушійні сили, закономірности взаємного перетворення електричної і хемічної форм матерії і енергії, будова і властивости розчинів електролітів, електропровідність розчинів, процеси електролізу, робота електрохемічних елементів, електросинтез речовин, хемічна і електрохемічна корозія металів і методи захисту металів від корозії.
5. Розділ *«Кінетика хемічних реакцій і каталіз»*, в якому вивчається швидкість і молекулярний механізм хемічних реакцій в гомогенних і гетерогенних системах, вплив зовнішніх умов на ці процеси, а саме: температури, тиску, середовища, переміщення, каталізаторів, тощо; ланцюгові реакції, горіння і вибух, люмінесценція і фотохемія, фотохемічні реакції, каталіз, властивости каталізаторів та механізми гомогенного та гетерогенного каталізів, електрохемічна кінетика реакції ізотопного обміну, кінетика радіоактивних процесів.
6. Розділ *«Поверхневі явища»*, в якому розглядається термодинаміка поверхневих явищ та їх вплив на хемічну рівновагу, поверхневі властивости рідин, розчинів та твердих тіл, адсорбція на поверхні твердих тіл та із розчинів, поверхневий натяг, абсорбція; залежність цих явищ від природи тіл і зовнішніх факторів, поверхневі плівки на твердих тілах, природа адсорбційних явищ, адсорбційна рівновага та іонний обмін, адгезія рідин і порошоків, когезія твердих тіл, капілярні явища; механізм утворення і будова подвійного електричного шару.
7. Розділ *«Колоїдний стан»*, в якому розглядаються фізико-хемічні властивости дисперсних систем, енергетика диспергування і конденсація, кінетичні властивости і методи дослідження дисперсних систем, седиментація, осмос, електрокінетичний потенціал, явища електроосмосу і електрофорезу, оптичні властивости дисперсних систем, міцелуутворення, дифузія в колоїдних системах, ліофобні золі, явища набрякання, гелеутворення, в'язкості, течії; емульсії і суспензії,

розчини високомолекулярних систем, істинні і колоїдні розчини полімерів, термодинаміка розчинів, механічні властивості розчинів і драглів полімерів; явище і механізм пластифікації, поверхнево-активні властивості полімерів, адгезія, адсорбція, набрякання полімерів, колоїдні суміші полімерів; молекулярні колоїди і високомолекулярні електроліти, міцелярні електроліти, аерозолі, піни, поверхнево-активні речовини і їх властивості, реологічні властивості дисперсних систем.

8. Розділ «Високомолекулярні сполуки і полімерні композиційні матеріали»,

в якому розглядаються внутрішня (хемічна і фізична) будова полімерів, гнучкість ланцюгів, фазовий стан і структура та фізико-хемічні, теплові і механічні властивості полімерів у твердому стані; високоеластичний стан, стан скла і в'язкотекучий стан та фазові переходи в полімерах; повзучість і релаксаційні процеси в полімерах; електричні і магнітні властивості полімерів, хемічна стійкість; старіння, термо-, окисна і механічна деструкція полімерів; тертя та зношування полімерів; реологічні властивості полімерів у в'язкотекучому стані; істинні і колоїдні розчини полімерів, термодинаміка розчинів, механічні властивості розчинів і драглів полімерів; явище і механізм пластифікації, поверхнево-активні властивості полімерів, адгезія, адсорбція, набрякання полімерів, колоїдні суміші полімерів; взаємодія полімерів з газами і рідинами, проникність полімерів; емульсії, дисперсії і піни полімерів, емульсійна, суспензійна і дисперсійна полімеризація; емульсійна і міжфазна поліконденсація; іонообмінні високомолекулярні сполуки; композиційні матеріали, наповнені системи, адгезія полімерів до наповнювачів; релаксаційні процеси в композиційних матеріалах.

Цей розділ вивчається окремо від фізичної хемії як предмета і становить основу дисциплін «Хемія високомолекулярних сполук» і «Фізична хемія полімерів».

9. Розділ «Фізико-хемічна аналіза», в якому розглядається рівновага і хемічні взаємодії в складних багатокомпонентних системах за допомогою геометричних досліджень залежності фізичних властивостей від складу і умов існування системи та за допомогою фізико-хемічних методів дослідження, а саме:

- а) термічна, термографічна і термогравіметрична аналізи;
- б) фотолюмінесцентна аналіза розчинів;
- в) хроматографічна аналіза;
- г) методи пулюй-рентгенографічної та фотоелектронної спектроскопії;
- г) електронікроскопічна аналіза;
- д) мас-спектральна та енерго-мас-спектральна аналізи;
- е) методи інфрачервоної, ультрафіолетової та видимої спектроскопії;
- є) методи електро- та теплопровідності;
- ж) потенціометрії;
- з) фотометрії;
- и) емісійної аналізи;

- і) криоскопії;
- ї) ядерного магнітного резонансу;
- й) електронного парамагнітного резонансу;
- к) ОЖЕ-спектроскопії;
- л) методи визначення електричних дипольних моментів молекул;
- м) методи спектроскопії комбінаційного розсіяння світла;
- н) методи газової електронографії;
- о) методи квадрупольного і гамма-резонансу ядер (метод мьоссбауерської спектроскопії);
- п) методи дослідження оптично-активних речовин: дисперсії оптичного обертання та кругового дихроїзму;
- р) методи вивчення поляризованості і магнітної оптичної активності за допомогою ефектів Керра та Фарадея.

Цей розділ вивчається окремо від фізичної хемії як предмета і складає основу дисциплін «Аналітична хемія» та «Фізико-хемічна аналіза органічних сполук», «Фізичні методи дослідження речовин» та інші дисципліни.

1.8. МЕТОДИ ФІЗИЧНОЇ ХЕМІЇ

При вивченні закономірностей фізичних і хемічних процесів прагнуть їх кількісного вираження, при цьому користуються такими методами:

1. Метод статистичної механіки, який спирається на вчення про молекулярну природу тіл і розглядає властивості речовини, яка складається з великої сукупності частинок, виходячи із законів руху і властивостей окремих частинок і їх розподіленням у відповідності до теорії ймовірності. Як відомо, за нормальних фізичних умов в 1мм^3 міститься близько $N_L=2,685\cdots\cdot 10^{15}$ молекул (число Лошмідта), а 1 моль речовини містить $N_A=6,022\cdots\cdot 10^{23}$ молекул (число Авогадро).

Цей метод дозволяє порівняти макроскопічні властивості тіл з мікроскопічними властивостями молекул. Метод статистичної механіки дозволяє обґрунтувати поняття і закони термодинаміки. Всі ці поняття формулюються як результат опису досліду без проникнення в молекулярний механізм процесів.

Метод застосовується для розв'язання завдань хемічної кінетики і каталізу, рівноваги та її зміщення, кінетики адсорбційних процесів, кінетики процесів колоїдних розчинів.

2. Метод термодинаміки, який полягає у знаходженні зв'язків між різними термодинамічними величинами, які визначають стан термодинамічної системи, речовини, і формами перетворення енергії системи без розгляду механізму процесів. Цей метод дає змогу розв'язати низку важливих питань: перетворення різних форм енергії в хемічних процесах; про напрям і характер хемічних процесів та фазових переходів; про хемічну рівновагу.

Метод використовується в хемічній термодинаміці, теорії розчинів, електрохемії, хемії колоїдного стану речовини та високомолекулярних сполук.

Сумісне використання статистичних і термодинамічних методів привело до створення **статистичної термодинаміки**.

3. Метод квантової механіки, який базується на корпускулярно-хвильовому уявленні про будову матерії, в першу чергу про будову атомів і молекул, дискретності енергії станів. Метод дозволяє пояснити властивості молекул і твердих тіл на основі законів руху і властивостей складових їх частинок, в першу чергу електронів.

Квантово-механічний метод застосовується при вивченні будови речовини.

У фундаментальних дослідженнях фізичної хемії можна зустрітися з використанням всіх трьох методів теоретичних досліджень.

Теоретичні методи фізичної хемії пов'язані з використанням експериментальних фізичних і хемічних методів.

Курс фізичної хемії читається з розрахунку, що студенти ознайомлені з основами математичної аналізи, фізики та неорганічної хемії.

1.9. НАУКОВИЙ ФУНДАМЕНТ ТЕРМОДИНАМІКИ

ТЕРМОДИНАМІКА (від гр. Therme – жар, тепло) – наука про взаємні енергетичні перетворення та стани рівноваги в системах, в яких мають місце теплові ефекти.

Термодинаміка вивчає закономірності перетворення різних форм енергії(тепла, роботи, хемічної, електричної, магнітної, випромінювання...) та властивості тіл, завдяки яким проходять ці перетворення. Термодинаміка має справу із властивостями термодинамічних систем, що знаходяться в рівновазі. Вона не описує протікання процесів у часі. Термодинаміка дає точне співвідношення між вимірюваними властивостями термодинамічних систем і відповідає на питання, наскільки глибоко пройде дана реакція до досягнення рівноваги, дозволяє впевнено передбачити вплив температури, тиску та концентрації на хемічну рівновагу.

Існує і термодинаміка нерівновагових процесів.

Історично склалася назва предмету «термодинаміка» (що не відповідає його змісту) за аналогією з «гідродинамікою», а в дійсності рух тепла (як форми енергії) в ній не розглядається.

ТЕРМОДИНАМІКА ґрунтується на двох основних началах (законах, принципах, положеннях, постулатах), які є узагальненням закономірностей, що спостерігаються в природі і в практиці людської діяльності, які застосовані до хемічної рівноваги, електрорушійних сил, фазових рівноваг і поверхневих і міжфазних явищ.

Перше начало термодинаміки є законом еквівалентності енергії, і витікає із загального закону збереження і перетворення енергії речовини, прикладеного до термодинамічних систем і процесів. На його основі складається баланс енергій у будь яких перетвореннях, при цьому використовуються властивості функцій термодинамічного стану тіл, що енергетично взаємодіють. Але перше начало не визначає можливості і спрямованість термодинамічних процесів.

Друге начало термодинаміки встановлює умови можливостей змін у заданому напрямі, умови рівноваги і ступінь завершеності процесів, які можуть проходити у прямому і зворотньому напрямках.

Обмеження, що накладає друге начало на термодинамічний процес, виражається за допомогою деяких параметрів і функцій стану – ентропії (S), потенціалів Гіббса (G) і Гельмгольца (F) тощо.

Ці два начала доповнені нульовим принципом і третім началом термодинаміки.

Нульовий принцип стверджує про самочинне досягнення теплової рівноваги в ізольованих системах.

Третє начало термодинаміки є доповненням другого у тій частині, що відноситься до розрахунків хемічної рівноваги на основі термічних властивостей речовин та стану і властивостей речовин, стану рівноваги при абсолютному нулі температур.

Ці основні положення термодинаміки мають досить узагальнений характер, а їх формулювання та окремі застосування визначаються залежно від конкретного змісту явищ. Термодинаміка побудована таким чином, що дослідним шляхом встановлені основні начала і положення та застосовано до них звичайний, доволі простий апарат математичної аналізи.

Феноменологічна термодинаміка. Сукупність закономірностей, що виведені математичним шляхом на основі логічного розвитку начал термодинаміки, становить зміст *феноменологічної (класичної) термодинаміки*. Вона побудована на чисто дедуктивному принципі: закони термодинаміки розглядають як дослідні (або внаслідок спостережень) узагальнення, з яких виводять наслідки (висновки) для різних окремих випадків (**дедукція** – від лат. *виведення, перехід від загального до частинного; процес логічного висновку, тобто переходу за тими чи іншими правилами логіки від певних пропозицій-посилок до їх наслідків (висновків, заключень), при цьому наслідки завжди можна охарактеризувати як «окремий випадок (приклад)» загальних посилок*).

Феноменологічна термодинаміка побудована на таких принципах:

- застосовується лише до макросистем. Окремі частинки (молекули, атоми, електрони) або невелика їх сукупність і, відповідно, структура речовини та механізм процесів на мікроскопічному рівні не розглядаються. Границею макросистем можна вважати сукупність молекул, що визначається числами Лошмідта та Авогадро.
- не вдаючись до мікроскопічного змісту таких макроскопічних величин як тиск, об'єм, густина і т. п., встановлюють між ними зв'язок на основі даних дослідів;
- має справу з властивостями систем, які знаходяться у рівноваговому стані;
- вона не описує протікання процесів у часі;
- дає точне співвідношення між вимірними властивостями системи;
- відповідає на питання: наскільки глибоко пройде даний процес до того, як буде досягнута рівновага;

- дає можливість передбачити вплив температури, тиску, концентрації на рівновагу;
- їй не прийнятні модельні уявлення про структуру речовини і характер руху частинок;
- сила її полягає у незалежності висновків від конкретної моделі системи та наближень, до яких неминуче вдається статистичний підхід.

У залежності від того, в якій галузі науки і техніки розглядається перетворення енергії, розрізняють загальну (фізичну), технічну і хемічну термодинаміку.

ФІЗИЧНА (ЗАГАЛЬНА) ТЕРМОДИНАМІКА – наука, в якій викладені теоретичні основи термодинаміки, її начала та їх застосування до фізичних явищ; вона встановлює математичні співвідношення між різними термодинамічними величинами; яка вивчає процеси перетворення різних форм енергії в твердих, рідких, газових (в т.ч. і плазменних) тілах і властивості цих тіл; яка розглядає електричні і магнітні явища, випромінювання і поглинання в цих тілах тощо.

Фізична термодинаміка є теоретичною базою технічної і хемічної термодинаміки.

ТЕХНІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА вивчає: основні закони фізичної термодинаміки у прикладанні до двох форм енергії – тепла і роботи; процеси, які відбуваються в робочих тілах (газах і парах); властивості робочих тіл (газів і пари); встановлення взаємозв'язку між тепловими і механічними процесами в теплових машинах і холодильникових установках; займається розробкою теорії теплових двигунів для раціонального їх конструювання та експлуатації.

ХЕМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА вивчає: застосування начал, принципів і загальних положень фізичної термодинаміки до хемічних і фізико-хемічних явищ і термодинамічних систем; процеси і теплові баланси фізичних процесів розчинення, випаровування, кристалізації, адсорбції тощо та хемічні реакції, в яких мають місце теплові ефекти; термодинамічну рівновагу і вплив на термодинамічну рівновагу зовнішніх умов; фазові рівноваги для індивідуальних речовин і сумішей; хемічну рівновагу; вплив на фазову і хемічну рівноваги зовнішніх умов; процеси і умови самочинного протікання хемічних реакцій.

1.10. ГОЛОВНИМИ ЗАВДАННЯМИ ДЛЯ ХЕМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

є наступне:

- визначення умов, при яких даний хемічний чи фізико-хемічний процес можливий (без звершення роботи ззовні);

- знаходження границь стійкості даної речовини або сукупності речовин за певних умов;
- з'ясування, яким чином можна зменшити кількість (або взагалі виключити) утворення небажаних речовин, тобто подавити або виключити бічні реакції;
- вибрати оптимальний режим процесу (температуру, тиск, концентрацію реагентів тощо); якщо термодинамічні розрахунки вказують на принципову здійсненність процесу, то експериментальним шляхом знаходять умови, які сприяють протіканню процесів з достатньою швидкістю.

Лекція 2

ТЕРМОДИНАМІЧНІ СИСТЕМИ І ПАРАМЕТРИ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО СТАНУ

Основні означення, терміни і величини в термодинаміці.

Термодинамічні системи та їх класифікація. Робоче тіло і зовнішнє середовище. Ізольована, відкрита і замкнута (замкнута) термодинамічна системи. Адіабатна система. Однорідна і неоднорідна системи. Термічно однорідна система, гомогенна і гетерогенна системи. Термодинамічний стан. Рівноваговий і нерівноваговий стан. Стаціонарний стан. Агрегатний стан. Фази. Фазова рівновага. Однофазний, двофазний і трифазний стани. Поліморфізм. Фазові і поліморфні переходи.

Природа газового стану. Ідеальний і реальний газ.

Параметри і функції термодинамічного стану. Рівняння стану ідеальних і реальних газів.

Термодинамічні параметри стану і їх розмірність. Абсолютний тиск, питомий об'єм, кількість речовини, абсолютна температура (поняття температури, температурні скалі, прямі і непрямі методи вимірювання температур, абсолютна температурна скаля, температура плазми і атомних ядер, від'ємні абсолютні температури). Внутрішня енергія, ентальпія, ентропія. Класифікація параметрів термодинамічного стану.

2.1. ТЕРМОДИНАМІЧНІ СИСТЕМИ ТА ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ

1. Будь який об'єкт, який виокремлений з простору для термодинамічної аналізи реальними або уявними фізичними замкненими поверхнями від зовнішнього щодо нього середовища називається **системою**.

2. Система, частини якої можуть енергетично взаємодіяти між собою та із зовнішнім середовищем і обмінюватися з ними речовиною називається **термодинамічною системою**.

Термодинамічною системою може бути сукупність тіл, одне окреме тіло або його частина, частина простору, що наповнена випромінюванням.

У загальному термодинамічна система є частиною простору, для якої поняття тепла (Q) і температури (T) має смисл* і може бути піддано дослідженням термодинамічними методами. Найпростішою термодинамічною системою є **робоче тіло (Р.Т.)** як об'єкт безпосереднього вивчення у кожному конкретному випадку, в якому і відбувається взаємне перетворення двох форм енергії– тепла та роботи, і яке взаємодіє із зовнішнім середовищем у вигляді різних джерел енергії– верхнього (**ВДТ**) з T_1 та нижнього (**НДТ**) з T_2 , при цьому $T_1 > T_2$, що віддають енергію робочому тілу або дістають її від нього (рис. 2.1). Власне в робочому тілі і відбувається перетворення двох форм енергії– тепла (Q_0) в роботу (L_0) і навпаки.

*смысл – 1. Уявлення про щось, поняття, розуміння чого-небудь. 2. Роль, важливість чого-небудь. 3. Внутрішній зміст, суть чого-небудь; значення. 4. Мета, завдання, призначення чого-небудь.

3. *Все, що знаходиться* поза термодинамічною системою називається *зовнішнім* (навколишнім) *середовищем*.

Часто взаємодія термодинамічної системи (Р.Т.) і зовнішнього середовища відбувається з передачею тепла (Q) і звершенням роботи (L) як двох форм енергії.

4. *Термодинамічна система*, що не обмінюється енергією і речовиною через свою «межу» з іншими системами або зовнішнім середовищем та має постійний об'єм називається *ізолюваною* (для такої системи об'єм і енергія є сталими).

5. *Якщо через «межу» системи* переходить речовина, то система називається *відкритою*, а якщо ні – то *закритою* (замкнутою). При цьому в обох випадках обмін енергією з навколишнім середовищем можливий.

6. *Система може* бути піддана змінам, при яких вона обмінюється енергією у формі тепла і роботи із зовнішнім середовищем. При цьому змінюється як система, так і оточуюче середовище.

Якщо «межа» не пропускає енергію у формі тепла, то будь-які процеси, які відбуваються в системі носять назву *адіабатних* (гр. *adiabatos* – непрохідний) – різновидність ізолюваної системи, – а «межа» системи (явна або уявна) – *адіабатною оболонкою*.

Адіабатний процес спостерігається і тоді, коли реальна фізична оболонка відсутня, а швидкість течії робочого тіла набагато перевищує швидкість теплообміну робочого тіла і навколишнього середовища, наприклад плазма в електромагнітному полі, чи струмінь відпрацьованого палива у соплі реактивного літака.

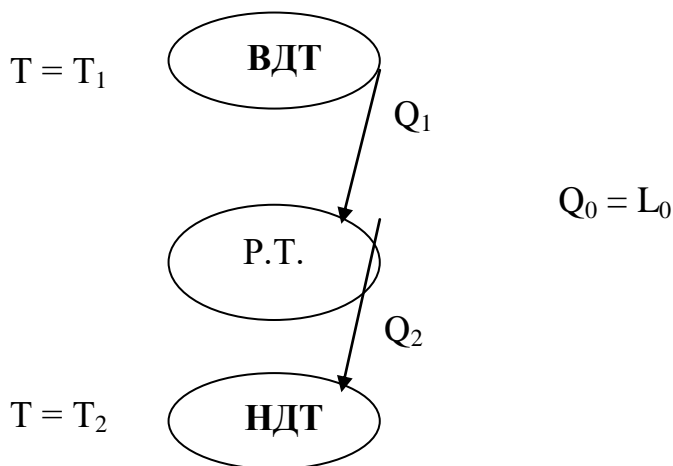


Рис. 2.1. Схема теплової машини (в широкому сенсі).

7. *Ознаки*, які не можуть бути однаковими для усієї системи та окремих її частин, називаються *екстенсивними*.

Ознаки, які можуть бути однаковими для усієї системи та її окремих частин, називаються *інтенсивними*. До них відносяться густина ρ , питома вага γ , температура T , тиск p , хемічний склад, діелектрична стала, коефіцієнт заломлення світла, тощо.

8. Система називається **однорідною**, коли кожна з інтенсивних ознак однакова у всіх її частинах, а якщо принаймні одна із цих ознак неоднакова у всіх її частинах, –система **неоднорідна**.

9. Однорідні системи, у всіх точках яких температура є однаковою і, відповідно, має місце термічна рівновага, називаються **термічно однорідними**.

10. Система називається **гетерогенною**, якщо вона складається із різних за своїми властивостями частин, розмежованих поверхнями розділу. Система, в якій відсутні поверхні розділу, що відокремлюють одну від одної частини системи, і які можуть навіть різнитися за властивостями, називається **гомогенною**. Гомогенні системи, в основному, однорідні, але може мати місце і неоднорідність, яка обумовлена безперервною від точки до точки зміною властивостей по всьому об'єму (наприклад, стовп повітря, що піднімається над вертикальною поверхнею).

11. Будь яка термодинамічна система характеризується певним **термодинамічним станом** – сукупністю фізичних і хемічних властивостей, що її характеризують.

12. Якщо термодинамічний стан системи не змінюється у часі, тобто в системі відсутні потоки енергії речовини, та її сталість не обумовлена ніякими зовнішніми процесами, то система знаходиться у **рівноваговому стані**. Тобто, якщо стан системи залишається сталим при одночасній сталості оточуючого середовища, то такий стан є **термодинамічною рівновагою**. Під рівноваговим станом тіла розуміють такий стан, при якому у всіх точках його об'єму параметри стану p, v, T (де v – питомий об'єм) і всі інші фізичні властивості тіла однакові.

А якщо стан системи залишається сталим тільки завдяки певним змінам зовнішнього середовища, то він є **стаціонарним**.

13. У залежності від температури і тиску речовина може знаходитися у газовому (г), рідкому (р) і твердому (т) агрегатному стані та в плазменному стані.

Але не для всіх речовин всі ці стани можна досягти. Наприклад, для процесу:



стан (р) та (г) для CaCO_3 не існує. Поняття термодинамічного і агрегатного стану різні.

14. Частина системи (або вся система), якій властиві певний хемічний склад і макроскопічні властивості, називається **фазою**. Це сукупність всіх гомогенних частин системи, однакових за хемічними властивостями.

15. Фази розділені фізичними поверхнями, при переході через які властивості різко змінюються. Фаза – це термодинамічно рівноваговий стан речовин, що відрізняється за фізичними властивостями від інших рівновагових станів, інших фаз тієї ж речовини.

16. Іноді нерівноваговий стабільний стан речовини теж називають фазою, яка по суті своїй є метастабільною.

17. Перехід речовини від однієї фази до іншої носить назву фазового переходу, який пов'язаний з якісною зміною властивостей речовини.

Наприклад, газовий, рідкий і кристалічний стани (фази) речовини суттєво різняться характером руху частинок (молекул) і наявністю або відсутністю упорядкованої структури.

18. Система, яка складається із однієї фази, гомогенна, а багатофазові системи – гетерогенні. Речовини, що входять до складу фаз називаються **компонентами системи**. Фази, які складаються з однієї будь якої хемічно індивідуальної речовини, називаються **простими** (чистими), а фази, що містять дві і більше індивідуальні речовини, називаються **змішаними фазами**. Будь яка гомогенна система являє собою одну фазу. Гетерогенні системи містять не менше двох фаз.

19. Однофазні системи: (т); (р); (г). Але речовина може перебувати одночасно у кількох агрегатних станах. Так, двофазні системи, якщо дві фази знаходяться у рівновазі: (т + р); (р + г); (т + г), або трифазні системи, якщо три фази знаходяться у рівновазі: (т + р + г).

20. Кожній хемічній сполуці або простій речовині відповідає одна форма газового стану і у більшості випадків одна форма рідкого стану (за виключенням двох форм для рідкого гелію та рідких кристалів). У твердому стані одній і тій же речовині відповідає одна, дві, три і більше форм (модифікацій), які різняться внутрішньою будовою і властивостями.

21. Явище існування кількох модифікацій твердого стану тіла у вигляді сполук або простих речовин з різною атомною кристалічною структурою носить назву **поліморфізму** (від гр. polymorphos – багатообразний). Відносна стійкість цих модифікацій (термодинамічних фаз) визначається температурою і тиском. Перехід із однієї модифікації твердого стану тіл до іншої називається **поліморфним перетворенням** або **переходом I роду**. Для рідких кристалів теж характерний поліморфізм.

Так, вуглець має кубічну (алмаз) і гексагональну (графіт) модифікації, які відрізняються фізичними властивостями. Біла цина має тетрагональну об'ємноцентровану ґратку – є пластичний метал, добрий електропровідник, а сіра цина має низькотемпературну модифікацію з типоалмазною тетрагональною решіткою – крихкий напівпровідник електрики.

22. При високих температурі і тиску речовина переходить у стан плазми, яка складається з електронів та йонів, атомів та недисоційованих молекул.

23. Різні кристалічні фази можуть відрізнятися одна від одної електропровідністю, наявністю електричного або магнітного моментів, типом кристалічної структури, існуванням надпровідності. Різні рідкі фази відрізняються одна від одної концентраціями компонентів, наявністю надтекучості (у рідких ^3He та ^4He), або її відсутністю, анізотропією пружних і електричних властивостей.

24. У більшості випадків фази просторово однорідні. Але відомі винятки, коли фази просторово неоднорідні: змішаний стан надпровідників другого роду, феромагнетика в слабких магнітних полях і таке подібне.

25. Фазова рівновага – одночасне існування термодинамічних рівновагових фаз в багатофазній системі. Приклади:

а) рівновага рідини зі своєю насиченою парою;

б) рівновага рідкої води (р) і твердого льоду (т) при температурі топлення;

в) рівновага води рідкої (р), її насиченої пари (г) і твердого льоду (т) в потрійній точці води при параметрах: $p_a=611$ Па, $t_a=0,01^\circ\text{C}$, $v_a=0,001\text{м}^3/\text{кг}$;

г) розшарування суміші води з триетаноламіном на два несумісні шари (дві фази), які просто відрізняються концентраціями.

26. Фазовий перехід, фазове перетворення – в широкому розумінні – перехід речовини з однієї фази в іншу при зміні зовнішніх умов – **t**, **p**, магнітних і електричних полів, а у вузькому розумінні – стрибова зміна фізичних властивостей при безперервній зміні зовнішніх параметрів.

27. Розрізняють фазові переходи двох родів:

а) **першого роду**, коли стрибком змінюються такі термодинамічні характеристики речовини, як густина, концентрація компонента, в одиниці маси поглинається або виділяється певна кількість енергії у формі тепла – тепло переходу I роду. До них відносяться такі процеси: випаровування і конденсація, топлення і твердіння, перегін (сублімація) і конденсація у тверду фазу (деперегін), деякі структурні переходи у твердих тілах (наприклад, утворення мартенситу у стопі Fe-C);

б) **другого роду**, коли певна фізична величина, яка дорівнює нулю з одної сторони від точки переходу, поступово зростає при віддаленні від точки переходу в інший бік. При цьому густина і концентрація змінюються неперервно; енергія у формі тепла не виділяється і не поглинається.

Приклади:

1) поява (нижче певної, в кожному випадку різної, температури) магнітного моменту у магнетика під час переходу «парамагнетик-ферромагнетик»;

2) антиферомагнітного упорядкування під час переходу «парамагнетик-антиферомагнетик»;

3) виникнення надпровідності в металах і стопах*;

4) виникнення надтекучості в ^3He і в ^4He ;

5) упорядкування кристалів;

б) поява самочинної (спонтанної) поляризації речовини під час переходу «параелектрик – сегнетоелектрик» тощо.

Л. Ландау (1937р.) запропонував розглядати фазові переходи II роду як точки зміни симетрії: вище точки переходу система має більш високу симетрію, чим нижче точки переходу.

28. Перехід речовини з рідкого стану в газовий називається пароутворенням, коли цей процес відбувається з поверхні рідини – **випаровуванням**. Аналогічний перехід з твердого стану в газовий – **перегін (сублімація)**, зворотні процеси носять назву **зрідження** при переході газу до рідкого стану, **деперегін (десублімація)** – при переході газу у твердий стан. Для обох випадків ці процеси – **конденсація пари** (у зв'язку з цим твердий і рідкий стани називають **конденсованими**).

*стоп (укр.) – сплав (рос.), alloy (анг.), Legierung (нім.).

Перехід з твердого стану до рідкого називається *плавленням*, а зворотній процес – *твердінням* (*тужавінням* для цементу) або замерзанням, коли процес відбувається при низькій температурі.

Всі ці процеси супроводжуються виділенням або поглинанням енергії у формі тепла (Q пароутворення, Q випаровування, Q перегону (сублімації), Q топлення, Q поліморфного перетворення, тощо).

З двох станів або двох модифікацій речовини більш стабільна за більш високої температури ($p = \text{const}$) та із форм, перехід в яку супроводжується поглинанням енергії у формі тепла. При більш низькій температурі ($p = \text{const}$) більш стабільна є та з форм, перехід в яку супроводжується виділенням енергії у формі тепла.

Топлення $[(t) \rightarrow (p)]$ і випаровування $[(p) \rightarrow (r)]$ завжди супроводжуються поглинанням енергії у формі тепла, тому рідкий стан більш стабільний при високій температурі, ніж твердий, а газовий – ніж рідкий (при $p = \text{const}$).

2.2. ГАЗ І ПАРА. ІДЕАЛЬНИЙ, НЕІДЕАЛЬНИЙ ТА РЕАЛЬНИЙ ГАЗИ

1. Газ – це пара рідини або твердого тіла в стані, далекому від зрідження (конденсації).

2. Пара – це газ у стані, близькому до стану зрідження (конденсації).

Природа газового стану.

Газ складається з молекул, які пересуваються у наданому їм об'ємі з тепловими швидкостями і прямолінійно від одного стикання до іншого. Стикання відбуваються між молекулами газу або стінками посудини, в якій знаходиться газ.

Результати ударів молекул об стінку є сила, що неперервно діє на стінку. Величина цієї сили, віднесена до одиниці поверхні, є тиск газу. Незважаючи на дуже малі розміри молекул величини тиску газів показують, що кількість ударів молекул об стінку достатньо велика і що молекули рухаються з великими швидкостями.

Порівняно з об'ємом, що займає газ, об'єм простору, що займають самі молекули, у звичайних умовах, дуже малий. Так при конденсації газу до рідини об'єм його зменшується в тисячі разів внаслідок зменшення вільного простору між молекулами, а не розмірів самих молекул.

Молекули деяких газів спроможні до асоціації в 2, 3 і більше об'єднань – асоціатів.

Ідеальний та неідеальний газ

Сукупність молекул як пружних матеріальних точок, які звершують хаотичний рух, і для яких не враховують: власний об'єм молекул; сили міжмолекулярної взаємодії між ними; асоціацію молекул, – називається **ідеальним газом**.

Цим терміном позначають газ, властивості якого точно описані законами ідеального газу. Фактично ідеальний газ уявляє собою фізичну модель, а в багатьох випадках – лише математичну модель. Якщо газ відхиляється від властивостей ідеального газу, вони є неідеальними. Реальні гази ще далі відхиляються за властивостями від ідеальних, ніж неідеальні.

До властивостей ідеального газу наближені реальні гази з малим радіусом молекул і при $T \rightarrow \max$, $p \rightarrow 0$. Для ідеального газу за законом Шарля тиск лінійно змінюється з температурою при $v = \text{const}$.

У тих випадках, коли маються на увазі різні реальні гази, які знаходяться в умовах, при яких їх властивості близькі до ідеальних газів і для яких прикладені закони ідеального газу, вживають термін «ідеальні гази».

Неідеальні і реальні гази відхиляються від властивостей ідеальних газів внаслідок наявності власного об'єму молекул, сил міжмолекулярної взаємодії і асоціації молекул, що і враховується при описі їх поведінки.

2.3. ПАРАМЕТРИ І ФУНКЦІЇ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО СТАНУ

2.3.1. Загальні означення. Класифікація параметрів термодинамічного стану

1. *Термодинамічний стан* можна охарактеризувати сукупністю величин – термодинамічними параметрами (p , v , T , S) та термодинамічними функціями (U , H , F , G) стану термодинамічної системи,

де p – абсолютний тиск;

v – питомих об'єм;

T – абсолютна температура;

S – ентропія;

U – внутрішня енергія;

H – ентальпія;

F – потенціал Гельмгольца;

G – потенціал Гіббса.

2. *Розрізняють зовнішні і внутрішні* параметри стану системи:

а) *зовнішні* – це є фізичні величини, які залежать від положення у просторі системи і різних властивостей тіл, які є зовнішні по відношенню до даної системи. Для газу – це об'єм посудини, так як об'єм газу залежить від розташування зовнішніх тіл – стінок посудини. Для рідини, що знаходиться у відкритій посудині, це є також атмосферний тиск.

б) *внутрішні* – фізичні величини, які залежать як від положення зовнішніх тіл по відношенню до системи тіл, так і від координат і швидкості частинок, які утворюють певну термодинамічну систему. Для газу внутрішні параметри є його тиск і енергія.

3. *Параметри p , V , T* називають **основними**, бо через них можна визначити решту параметрів і функцій.

Разом з тим параметри p , V , T називають **термічними**, а U , H , S – **калоричними** параметрами термодинамічного стану.

4. *У теплових розрахунках* для термічних параметрів (p , V , T) термодинамічного стану характерні їх *абсолютні числові значення*, для калоричних параметрів (U , H , S), а також для *спеціальних функцій* (F , G) важливі їх зміни в термодинамічних процесах. Розрахунок зводиться до визначення відносних значень цих величин і виконується відносно так званого нульового стану.

5. *Нульовим станом* називається довільно вибраний стан тіла. Для якого значення будь-якої функції (або кількох функцій) стану вважається рівним нулю.

6. *Параметри* p, T – називаються *інтенсивними*, що не залежать від *кількості речовини* (наприклад, маси тіла), а V, U, H, S – називаються *екстенсивними* параметрами, що залежать від кількості речовин (маси тіла) (їх питомі величини v, u, h, s – стають *інтенсивними*).

7. *В термодинаміці* найбільшу зацікавленість становить дослідження простих тіл, тобто таких тіл, стан яких цілком визначається значенням двох незалежних змінних – характеристик стану, наприклад, T і p ; S і V ; S і p і т.і. Простими тілами є ізотропні тіла і, зокрема, гази, пара, рідини.

8. *Поділ зазначених величин* ($p, V, T, S, U, H, F, G, \dots$) на параметри і функції стану до певної міри є умовним. До числа параметрів стану при цьому відносять ті величини, які при математичному описі загальних термодинамічних властивостей систем або робочих тіл найзручніше вибирати попарно як незалежні змінні (p, V, T, S).

Групу характеристичних функцій стану становлять величини, за допомогою яких (або через похідні яких) найпростіше можуть бути виражені термодинамічні властивості робочого тіла або системи (U, H, F, G).

2.3.2. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ СТАНУ ТА ЇХ РОЗМІРНОСТІ

1. Абсолютний тиск p [Н/м^2]

Одиниці розмірності в системі SI: $1\text{Н/м}^2 = 1\text{Па}$ (Паскаль). Одиниці розмірностей, які носять імена вчених пишуть з великої літери.

Кратні одиниці:

$$1\text{кПа(кіло)} = 1 \cdot 10^3\text{Па}$$

$$1\text{мПа(мілі)} = 1 \cdot 10^{-3}\text{Па}$$

$$1\text{МПа (мега)} = 1 \cdot 10^6\text{Па}$$

$$1\text{мкПа (мікро)} = 1 \cdot 10^{-6}\text{Па}$$

$$1\text{ГПа (гіга)} = 1 \cdot 10^9\text{Па}$$

$$1\text{нПа (нано)} = 1 \cdot 10^{-9}\text{Па}$$

$$1\text{ТПа (Тера*)} = 1 \cdot 10^{12}\text{Па}$$

$$1\text{пПа (піко)} = 1 \cdot 10^{-12}\text{Па}$$

Інші (поза системою SI) одиниці розмірності тиску:

$$1\text{бар} = 0,1\text{МПа} = 10^5\text{Н/м}^2$$

Інші розмірні величини тиску пов'язані із стовпом рідини (в мм або м) H_g або H_2O , ..., що урівноважує тиск середовища при 0°C (для H_g) та 4°C (для води) (Тут кг – маси; кгс – кг сили):

$$1\text{мм рт.ст.} = 133,322\text{Па} = 13,6\text{кгс/м}^2 = 13,6 \cdot 10^{-4}\text{ат} = 13,6 \cdot 10^{-3}\text{мм вод.ст.};$$

$$1\text{мм вод.ст.} = 10^3\text{кгс/м}^2 = 0,1\text{ат} = 73,56\text{мм рт.ст.} = 9803\text{Па};$$

$$1\text{кгс/м}^2 = 10^{-4}\text{ат} = 7,356 \cdot 10^{-2}\text{мм рт.ст.} = 10^{-3}\text{м вод.ст.} = 98,0665\text{кПа};$$

$$1\text{ат. (технічна)} = 98,0665\text{кПа} = 10^4\text{кгс/м}^2 = 735,6\text{мм рт.ст.} = \\ = 10\text{мм вод.ст.} = 1\text{кгс/см}^2 = 0,0980665\text{МПа};$$

$$1\text{атм (фізична)} = 1,033 \cdot 10^4\text{кгс/м}^2 = 1,033\text{ат} = 760\text{мм рт.ст.} = \\ = 10,33\text{мм вод.ст.} = 101325\text{Па} = 0,101325\text{МПа}.$$

Абсолютний тиск p є повним тиском тіла або середовища, що відлічується від гіпотетичного абсолютного нуля тиску.

*тера від гр. "teras" – чудовисько

Тиск атмосферного повітря вимірюється *барометром* і називається *барометричним* тиском $p_{\text{бар}}$. Якщо тиск перевищує барометричний, то для вимірювання його застосовують *манометри*. При цьому різниця між абсолютним і барометричним тиском називається надлишковим або манометричним тиском $p_{\text{ман}}$:

$$p_{\text{ман}} = p - p_{\text{бар}}, \quad (2.1)$$

звідки абсолютний тиск (рис.2.2):

$$p = p_{\text{ман}} + p_{\text{бар}}. \quad (2.2)$$

При вимірюванні тиску в технічних атмосферах (ат) числові значення надлишкового (манометричного) тиску позначають *ати*, а числові значення абсолютного тиску – розмірністю *ата*.

Якщо тиск у посудині нижчий від барометричного, то для його вимірювання застосовують *вакуумметри*. При цьому різницю між барометричним і абсолютним тиском називають *вакуумметричним* тиском або розрідженням (вакуумом) $p_{\text{вак}}$:

$$p_{\text{вак}} = p_{\text{бар}} - p, \quad (2.3)$$

звідки абсолютний тиск (рис.2.2):

$$p = p_{\text{бар}} - p_{\text{вак}}. \quad (2.4)$$

Особливості визначення тиску середовища і відповідних обчислень абсолютного тиску ілюструється схемою (рис.2.2).

2. Об'єм. Питомий об'єм

Одиниці об'єму V [м³], [л]. V_n [нм³] – об'єм, який займає газ при нормальних [н] фізичних умовах: $p = 760$ мм рт.ст. = 1 атм; $t = 0^\circ\text{C}$ (нормальні технічні умови, наприклад: $p = 1$ ат. = 1 кгс/см² = 735,6 мм рт.ст.; $t = 20^\circ\text{C}$).

Питомий об'єм

$$v = V/m \quad [\text{м}^3/\text{кг}] \text{ – об'єм одиниці маси;} \quad (2.5)$$

об'єм одного кіломоля V_μ [м³/кмоль]. Система SI: молярний об'єм V_M [м³/моль].

Густина ρ пов'язана з питомим об'ємом:

$$\rho = 1 / v \quad [\text{кг}/\text{м}^3] \text{ – маса одиниці об'єму.} \quad (2.6)$$

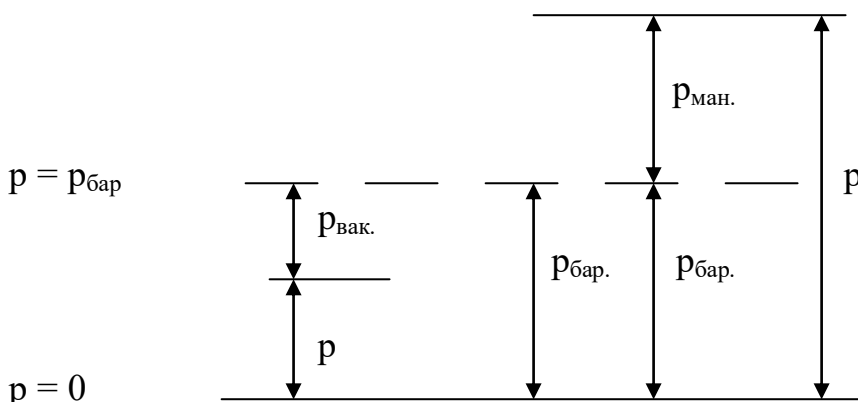


Рис.2.2. Схема визначення тиску.

3. Кількість речовини

а) Позначення у системі SI:

1) *відносна атомна маса первня* $A_r(E)$, наприклад, Ферум $A_r(Fe)$

(r – relatio – лат. відношення);

2) *відносна молекулярна маса речовини*, наприклад, карбону (IV) оксиду $M_r(CO_2)$;

3) *Об'єм газу*, наприклад, кисню $V(O_2)$;

4) *Молярний об'єм* V_{III} [$m^3/моль$] (V_{μ}), (V_M) у системі SI.

б) *Кількість речовини* – це фізична величина, яка визначається числом структурних елементів. Кількість речовини не є синонімом маси. Одиницею кількості речовини є *моль* і його похідні *кіломоль* [кмоль], *мілімоль* [ммоль], *мікромоль* [мкмоль] тощо.

в) *Моль* – міра кількості речовини. Моль – кількість простої або складної речовини, яка містить таку кількість структурних елементів (атомів, молекул, йонів або електронів тощо), яка дорівнює кількості атомів у 12 г ізотопу Карбону ^{12}C , а саме $N_A=6,022045(31)\cdot 10^{23}$ [моль $^{-1}$] з відносною похибкою $5,1477\cdot 10^{-6}$ (за новітніми даними $N_A=6,0220978\cdot 10^{23}$) [моль $^{-1}$].

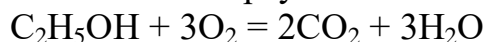
Тому говорять про моль атомів, моль молекул, моль йонів, моль електронів, тощо. Наприклад, 1 моль – це $6,022045\cdot 10^{23}$ [моль $^{-1}$] атомів Сульфуру або така ж кількість молекул етилового спирту або стільки ж йонів Купруму (II), або $6,022045\cdot 10^{23}$ електронів і таке інше.

А $0,6022045\cdot 10^{23}$ структурних одиниць – це вже 0,1 моль тих же атомів, молекул, йонів, електронів тощо. Можна говорити про кількість моль первнів в 1 моль сполуки, наприклад, 1 моль кальцій хлориду $CaCl_2$ містить 1 моль Кальцій – йонів ($6,022045\cdot 10^{23}$ окремих йонів) і 2 моль хлорид-йонів ($12,04409\cdot 10^{23}$ окремих атомів).

Подібно цьому, 1 моль натрій нітрату $NaNO_3$ містить 1 моль Натрій – йонів ($6,022045\cdot 10^{23}$ атомів), 1 моль атомів Нітрогену ($6,022045\cdot 10^{23}$ атомів) і 3 моль атомів Оксигену ($18,066135\cdot 10^{23}$ атомів).

г) *Молярна маса* (M або μ) – відношення маси до кількості речовини. Її розмірність в системі SI: [кг/моль], [кг/кмоль], [г/моль], [мг/моль] тощо. Наприклад, молярна маса карбон(IV) оксиду CO_2 дорівнює 44 [г/моль] (а не 44г); молярна маса сульфатної кислоти H_2SO_4 , дорівнює 98 [г/моль] (а не 98г).

г) Для реакції згоряння етилового спирту:



правдиво, що з 1 моль етилового спирту утворюється 2 моль CO_2 і 3 моль H_2O і що з 46 г/моль C_2H_5OH утворюється $2\cdot 44 = 88$ г/моль CO_2 та $3\cdot 18=54$ г/моль H_2O .

д) *Як пов'язані кількість моль і молекулярна маса?*

Кількість моль простої або складної речовини (n) знаходять із відношення маси (m) цієї речовини до її молекулярної маси (M):

$$n = \frac{m}{M} = \frac{m}{\mu}; \left[\frac{\frac{g}{g}}{\frac{g}{mоль}} \right] = [mоль] \quad (2.7)$$

І навпаки, масу речовини визначають як добуток молярної маси на кількість речовини:

$$m = M \cdot n = \mu \cdot n \text{ [г]}. \quad (2.8)$$

Розрахунок молярної маси газу або пари за рівнянням Клапейрона:

$$\mu = M = \frac{mR_{\mu}T}{V \cdot p}, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К} \cdot \text{м}^3} \cdot \frac{\text{К}}{\frac{\text{Н}}{\text{м}^2}} \right] = \left[\frac{\text{г}(\text{Н} \cdot \text{м})\text{К} \cdot \text{м}^2}{\text{моль} \cdot \text{К} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{Н}} \right] = \left[\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right],$$

де R_{μ} – універсальна газова стала.

4. Абсолютна температура T [К]

4.1. Температура як параметер термодинамічного стану. Температура є величина, яка характеризує потенціал (рушійну силу) в процесах термічної взаємодії між робочим тілом і зовнішнім середовищем або між частинами термодинамічної системи. Для нерівновагової термічної взаємодії характерна одностороння напрямленість процесів: тепловий потік між тілами ізольованої системи (без компенсації у вигляді додаткових змін у цій системі) можливий лише в одному напрямку – від більш нагрітих тіл до тіл більш холодніших. Тобто температура тіл (або частин даного тіла), що контактують, прагне вирівнятися, щоби система перейшла у стан теплової рівноваги.

Великий закон Природи полягає у тому, що в Природі тіла, що контактують, прагнуть самочинно вирівняти свої температури. В механіці процеси протікають по-різному: маятник може коливатися у різних площинах і припиняти коливання внаслідок тертя у підвісці та тертя до повітря; колесо може обертатися у будь якому напрямі і припиняти рух внаслідок тертя колеса з віссю.

З теплом справи інші: гарячий чайник остигає в кімнаті сам по собі, але сам по собі нагрітися не може; щоб охолодити холодильник необхідно звершити роботу; можна нагріти кімнату електричним каменем, але неможливо нагріти камінь тільки за рахунок охолодження кімнати.

Теплове випромінювання має парадоксальні властивості: якщо у фокусі увігнутого дзеркала помістити кусок льоду, то термометр, який розміщений у фокусі навпроти теж увігнутого дзеркала покаже зниження температури.

Якщо в систему не надходить енергія у формі тепла або в іншій формі, то система переходить у стан теплової рівноваги, в якій потоки тепла в кінці кінців зникають. Коли настає тепла рівновага, то система «забуває» про свою «історію», бо в системі відбулися необоротні процеси.

• З цим можна зв'язати таке пояснення поняття температури: це – параметер термодинамічного стану, що визначає напрямок некомпенсованого теплообміну між тілами ізольованої системи.

Отже, тепловий потік може бути напрямлений без компенсації від тіла А до тіла В, якщо температура тіла А вища, ніж температура тіла В.

Якщо тіла А і В мають однакові температури, то вони перебувають у стані термічної рівноваги. Про теплообмін при цьому можна говорити лише як про

граничний випадок, що відповідає поняттю зовнішньо оборотнього процесу, коли неможлива як завгодно мала кінцева різниця температур між тілами.

• Будь-яка кінцева різниця температур є мірою відхилення тіл від стану термічної рівноваги і приводить до зовнішньо необоротних процесів теплообміну.

4.2. Температура – міра інтенсивності теплового руху молекул, атомів, йонів, електронів; міра нагрітості тіла у стані рівноваги; міра середньої кінетичної енергії поступального руху молекул для одноатомних газів, близьких до властивостей ідеального газу у стані рівноваги.

Температура і температурні скалі*

☆ Якщо температура є фізична величина, то повинні існувати і способи її визначення (не вимірювання, бо вимірюється величина термометричної властивості).

Температуру можна визначити непрямыми методами – за зміною фізичних властивостей термометричного тіла. Тобто, температура безпосередньо не вимірюється. Її значення визначається за зміною певної властивості термометричної величини при підведенні або відведенні енергії у формі тепла:

1) розширення рідини під час нагріву – ця зміна властивості покладена в основу рідинних термометрів;

2) зміна об'єму газу при $p = \text{const}$ або зміна тиску газу при $v = \text{const}$ під час нагріву – газових термометрів;

3) зміна електричного опору матеріялу при нагріві – термометрів електричного опору; під час нагріву зміна ЕРС (електрорушійної сили з'єднаних високоомних спеціальних стопів («хромель-алюмель» – термопара ХА; «хромель-копель» – термопара ХК; «платина-платинородієвий стоп» – термопара ППР (ПП)) – термопар фіксується на вторприладі – самописці – потенціометрі тощо.

4) термопари використовуються в самих різних діапазонах температур. Так, термопара «золото, леговане залізом, – мідь або хромель» перебиває діапазон температур 4-270 К; «мідь-константан» – 70-800К; «хромель-копель» – 220-900К; «хромель-алюмель» – 220-1400К; «платина-платинородій» – 250-1900К; «вольфрам-реній» – 300-2800К. Електрорушійна сила (ЕРС) термопар знаходиться в межах 5 – 60 мВ, точність визначення температури – від 0,01 до кількох К;

5) порівняння випромінювання з еталонним випромінюванням тіл – оптичних пірометрів.

б) Характеристиками випромінювання є чорні температури – це температури, які б мало сіре тіло (випромінювання якого аналогічне випромінюванню абсолютно чорного тіла, але меншої інтенсивності), якби його випромінювання було чорним (рівноваговим для даної системи тіл):

☆ для поглибленого вивчення
*скала – шкала

а) **радіаційна чорна температура** T_P , коли порівнюються поверхнева густина потоків випромінювання сірого тіла $q(T)$ і абсолютно чорного тіла $q_0(T_0)$:

$$q(T) \sim q_0(T_0). \quad (2.9)$$

Реальна температура тіла T пов'язана з радіаційною чорною температурою T_P співвідношенням:

$$T = T_P \sqrt[4]{\frac{1}{\varepsilon}}, \quad (2.10)$$

де ε – інтегральна ступінь чорноти сірого тіла;

б) **кольорова чорна температура** T_K , коли порівнюються співвідношення спектральних яскравостей J для довжин хвиль λ_1 і λ_2 сірого тіла і T та спектральних яскравостей абсолютно чорного тіла J_0 для цих же довжин хвиль і T_0 :

$$\frac{J_{\lambda_1}(T)}{J_{\lambda_2}(T)} \sim \frac{J_{0\lambda_1}(T_0)}{J_{0\lambda_2}(T_0)} \quad (2.11)$$

Реальна температура тіла T пов'язана з кольоровою чорною температурою T_K співвідношенням:

$$\frac{1}{T_K} - \frac{1}{T} = \frac{\ln \frac{\varepsilon_{\lambda_1}}{\varepsilon_{\lambda_2}}}{c_2 \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right)}, \quad (2.12)$$

де ε_{λ_1} і ε_{λ_2} – спектральна ступінь чорноти сірого тіла для довжин хвиль λ_1 і λ_2 ;

c_2 – друга константа Планка ($c_2 = 0,01438786 \text{ м} \cdot \text{К}$);

λ_1 і λ_2 – довжини хвиль.

в) **яскрава чорна температура** T_Y , коли порівнюються спектральні яскравості для довжин хвилі λ сірого тіла з T та абсолютно чорного тіла для цієї ж довжини хвилі λ і T_0 :

$$J_{\lambda}(T) \sim J_{0\lambda}(T_0). \quad (2.13)$$

Реальна температура тіла T пов'язана з яскравою чорною температурою T_Y співвідношенням:

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_Y} = \frac{\varepsilon_{\lambda} \cdot \lambda}{c_2}, \quad (2.14)$$

де λ – довжина хвилі;

ε_{λ} – спектральна ступінь чорноти сірого тіла.

г) всі чорні температури є псевдотемпературами. Найменше відхилення від реальної температури тіла дає T_K , потім T_Y , найбільше T_P :

$$|T - T_K| < |T - T_Y| < |T - T_P|. \quad (2.15)$$

7) **Характерною особливістю температурних вимірювань** за емпіричними скалями є залежність результатів вимірювань від умов порівняння стану тіл – вибір температурної ознаки і властивості термометричних речовин.

Співвідношення між різними температурними скалями приведені в табл.2.1.

Таблиця 2.1

Співвідношення між температурними шкалами (скалями)

Температурна скаля	Позначення	Шкала Цельсія $t(^{\circ}\text{C})$	Шкала Ранкіна $T(\text{Ra})$	Шкала Фаренгейта $T(^{\circ}\text{Fr})$	Шкала Реомюра $T(^{\circ}\text{R})$
Цельсія	$T(^{\circ}\text{C})$	–	$5/9T(\text{Ra}) - 273,15$	$T(^{\circ}\text{Fr}) - 32/1,8$	$1,25 t(^{\circ}\text{R})$
Ранкіна	$T(\text{Ra})$	$1,8[t(^{\circ}\text{C}) + 273,15]$	–	$T(^{\circ}\text{Fr}) + 459,67$	$1,8 [1,25t(^{\circ}\text{R}) + 273,15]$
Фаренгейта	$T(^{\circ}\text{Ф}), (\text{Fr})$	$1,8t(^{\circ}\text{C}) + 32$	$T(\text{Ra}) - 459,67$	–	$9/4 t(^{\circ}\text{R})$
Реомюра	$T(^{\circ}\text{R})$	$0,8 t(^{\circ}\text{C})$	$0,8(5/9T(\text{Ra}) - 273,15)$	$4/9 [t(^{\circ}\text{Fr}) - 32]$	–

4.3. Абсолютна термодинамічна скаля температур

4.3.1. На основі теореми Карно і співвідношення Карно-Клаузіуса :

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \quad (2.16)$$

У. Томсон (Кельвін) у 1848 році запропонував нову температурну скалю – термодинамічну скалю температур, яка не залежить від властивостей робочого тіла. Так як у співвідношення (2.16) входить відношення температур, то щоби термодинамічна температура мала визначене значення, необхідно було задати довільно для однієї точки числове значення температури. Якщо встановити одну опорну точку (і абсолютний нуль температур) за допомогою ідеального циклу Карно, то всі решта точок можна виміряти, а не задавати довільно.

Термодинамічна скаля температур виявилася близькою до скалі газових термометрів і співпала з нею для ідеальних газів. Після чого всі основні значення температур визначалися за допомогою циклу Карно:

$$T_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot T_2, \quad (2.17)$$

вимірявши енергію у формі тепла Q_1 і Q_2 .

Але практично реалізувати ідеальний цикл Карно неможливо.

4.3.2. **Термодинамічна скаля має властивості симетрії:** якщо всі значення температур перемножувати на один і той же множник, то формули залишаться без змін. Це означає, що на пониження температури заданого тіла від 100 до 99 градусів і від 200 до 198 градусів необхідно витратити однакову кількість енергії у формі термодинамічної роботи.

4.3.3. **Постало питання про побудову скалі** еталонного термометра, який був би придатний для реальних вимірювань.

Так як точки топлення льоду і кипіння води залежать від тиску та й погано відтворюються, то була вибрана реперна точка (точка відліку) – потрійна точка

води $T_A = 273,16\text{K}$ ($0,01^\circ\text{C}$), для якої існують у рівновазі всі три фази води: пара (г) – вода (р) – лід (т).

Співвідношення між температурою Кельвіна і Цельсія:

$$T[\text{K}] = t [^\circ\text{C}] + 273,15 \text{ (при цьому } dT = dt). \quad (2.18)$$

Кельвіна і Ранкіна:

$$T [\text{K}] = 1,8T [\text{Ra}].$$

(Скала Ранкіна теж відноситься до термодинамічних скаль).

Окрім потрійної точки у 1968 році для градування еталонних термометрів прийняті і інші точки, температури яких вважаються точними (К):

1) потрійні точки:

H_2O	273,16 ($v_a = 0,001\text{м}^3/\text{кг}$; $p_a = 611\text{Па}$)
H_2	13,81
O_2	54,361
Ar	83,798;

2) точки твердіння:

Sn	505,1181
Zn	692,73
Ag	1235,08
Au	1337,58;

3) запропоновані у 1976 році базові точки – температури переходу до надпровідникового стану (К):

Pb	7,1999
In	3,4145
Al	1,1795
Zn	0,851
Cd	0,519.

4.3.4. У лабораторній практиці користуються Міжнародною практичною температурною скалею – **МПТШ-68**, прийнятою у 1968 році. За цією скалею температура кипіння води дорівнює точно 100°C . Така скаля не співпадає з термодинамічною, так як температура опорних точок не абсолютно точна. Розходження між МПТШ-68 і термодинамічною скалею становить $0,004\text{--}0,005\text{K}$ у ділянці точки кипіння води. Таким чином, практичне вимірювання температури дає похибку в кілька десятих відсотка.

Температура мабуть сама неточна величина, що ми вимірюємо (а вірніше визначаємо) – найкращі вимірювання дають похибку $5 \cdot 10^{-3} \%$. Таку точність має і відоме на сьогодні значення газової сталої:

$$R_\mu = 8,3144 \text{ (26) [Дж/моль} \cdot \text{K]},$$

з відносною похибкою $3,247 \cdot 10^{-2} \%$.

4.3.5. За міжнародною скалею Кельвіном [К] називають $1/273,16$ частину температури потрійної точки води за термодинамічною скалею температур Кельвіна. За цією скалею (з покращенням техніки вимірювання) маємо температуру кипіння води $99,975^\circ\text{C}$ при 760 мм рт.ст. , відрахованої від точки топлення льоду 0°C , що нижче рівноваги трьох фаз $t_a = 0,01^\circ\text{C}$. Якщо по-старому приписати температурі кипіння води 100°C , тоді температура абсолютного нуля

за скалею Цельсія буде дорівнювати не $t_0 = -273,15^\circ\text{C}$ (як за скалею Кельвіна), а $t_0 = -273,22^\circ\text{C}$, що приводить до похибки у 0,5% формули для перерахунку

$$T = t + 273,15 \quad (\text{тобто } dT \neq dt).$$

У точці кипіння води випадково поставили число 100, що привело до того, що в рівнянні Карно – Клапейрона з'явилась газова стала:

$$R_\mu = 8,3157 \text{ [Дж/моль} \cdot \text{K]} \quad (\text{новітні дані } R_\mu = 8,3144(26)).$$

Зараз було б зручніше змінити визначення градуса і «прив'язати» його до рівняння ідеальних газів. Для цього необхідно зменшити величину градуса у 8,3157 раз і рахувати, що температура в такій «ідеально – газовій» шкалі:

$$\theta = 8,3157 T \quad (\text{чи } \theta = 8,3144 T), \quad (2.19)$$

а рівняння Карно – Клапейрона набуде вигляду:

$$pV = \theta, \quad (2.20)$$

де $R_\mu = 1$.

Це означає, що градуси можна вимірювати в джоулях – одиницях енергії. Градуси, джоулі, калорії (стара одиниця тепла $1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж}$ точно), є тільки різними одиницями для вимірювання однієї і тієї ж величини – енергії.

Зв'язок Кельвіна і джоуля визначає константа Больцмана:

$$\left. \begin{aligned} k &= 1,380622 (44) \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \\ R_\mu &= k \cdot N_A \text{ [Дж/К]} \cdot [\text{моль}^{-1}], \end{aligned} \right\} \quad (2.21)$$

де N_A -число (стала) Авогадро, що дорівнює $6,022045(31) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ (або останні дані $6,0220978 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$).

4.3.6. Практична скаля температур буде відрізнятися від точної термодинамічної до того часу, поки не буде вирішена проблема вимірювання кількості тепла в Джоулях.

4.3.7. Близькість термодинамічної і газової скаль не привела до необхідності відмовитися від градуса і замінити його одиницею енергії – Джоулем. «Кельвін» термодинамічної скалі температур залишився в Міжнародній системі одиниць SI, поруч з «моль» – для кількості молекул, «Ампером» – для сили електричного струму і «Канделою» – для сили (інтенсивності) світла. А так температуру здорової людини треба було визначати не $36,6^\circ\text{C}$ чи $309,75\text{K}$, а $4,28 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$.

4.3.8. Внесення в систему SI додаткової одиниці температури привело до появи величини незвичної розмірності – *константи Больцмана* k [Дж/К]. Але обидві величини (Дж і К) в точному (строгому) смислі мають однакову розмірність – розмірність енергії [Дж].

Тому в системі одиниць, в якій основними одиницями вважаються три величини – довжина, час і маса, стала Больцмана повинна рахуватися безрозмірною (подібно тому, як безрозмірним є коефіцієнт переведення морських миль у метри).

4.3.9. Енергія і температура відрізняються на k .

Майєр і Джоуль відкрили зв'язок між теплом і енергією, а ще раніше Карно зрозумів, як відбувається перетворення двох форм енергії - тепла в роботу.

Після цього прийшов час зрозуміти, що є температура. Температура виявилася схожою на енергію: додаємо тепла – зростає температура тіла; тіло звершує роботу – його температура падає.

4.3.10. Але такий простий зв'язок існує, якщо мова йде про одне тіло, для системи тіл все ускладнюється. Але й для одного тіла його нагрів не завжди супроводжується підвищенням температури. Коли тане лід, то енергія у формі тепла, що йде на перетворення льоду у воду, витрачається на руйнування кристалів. Питома теплота плавлення льоду ($3,4 \cdot 10^5$ Дж/кг) – це енергія, що йде на руйнування зв'язку в кристалі. Тільки після того, як лід весь розтане, температура почне підвищуватися. Такий же термодинамічний процес можна спостерігати і при 100°C кипіння води, коли рідина перетворюється в пару.

Фазові переходи лід-вода, вода-пара показують на різницю між теплом і температурою.

4.3.11. Порівняння теплової поведінки двох тіл (двох систем) приводить до певних труднощів у порівнянні енергії як температури:

1) легко порівняти, яке з двох тіл тепліше, а яке холодніше, але неможливо «відібрати» у одного тіла один градус і нагріти на той же градус друге тіло. Теплоємність (кількість тепла, яка необхідна для нагріву одиниці кількості речовини на 1 градус) різних тіл теж різна, та ще й змінюється з температурою, тиском, тощо. Ясно, що якщо два тіла мають однакову температуру, то звідси зовсім не витікає, що в них заключена однакова енергія;

2) в адіабатному процесі газ не отримує тепла із зовні і не віддає його нікуди, але при цьому жоден з термодинамічних параметрів p , V , T , u , h (а для необоротного процесу і s) не лишається сталим;

3) з механіки відомо, що кінетична енергія може бути повністю перетворена в роботу, але з теплом цього зробити не можна – тільки певна частина тепла під час взаємодії двох тіл може бути перетворена у роботу і ця частина залежить від двох температур – нагрітого і холодного тіл:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}; \frac{Q_0}{Q_1} = \frac{\Delta T}{T_1} = \eta_t \quad (2.22)$$

де $Q_0 = Q_1 - Q_2$ – тепло циклу; η_t – термічний коефіцієнт корисної дії.

4) температура – це характеристика термодинамічної системи, що знаходиться в тепловій рівновазі. І навіть у тепловій рівновазі не всі частинки (не всі ступені вільностей) мають однакову енергію. Навпаки, значення енергії частинок розкидані навколо деякого середнього значення (розсіяння характеризується дисперсією енергії σ_E^2 , яка пропорційна температурі системи).

• Дисперсія енергії може служити мірою температури, але тільки в стані рівноваги. Якщо рівновагу порушено, то σ_E^2 не пропорційна T .

Навіть, якщо два тіла мають однакову температуру, енергія «перетікає» від системи з більшим розсіянням енергії (з більшою дисперсією) до системи, у якій дисперсія енергії менша. При такому процесі зростає ентропія і тільки вона управляє процесами в Природі.

Якщо дві системи мають рівні дисперсії енергій, але не знаходяться в тепловій рівновазі (принаймні одна з них), то між ними може існувати потік енергії в сторону зростання ентропії (цього не могло бути, якби у системах були однакові температури). **Таким чином**, править тепловими процесами **ентропія**, а **температуру** в цьому смислі поняття не настільки загальне.

4.3.12. Так як реальні процеси у термодинамічних системах не є рівноваговими, то температура є характеристикою цих систем умовною, приблизною.

Тому розрізняють температури, які визначають за:

1) розподілом частинок системи за рівнем енергії (розподіл Больцмана) – T_B – температура збудження;

2) розподілом частинок за швидкостями руху (розподіл Максвела) – кінетична температура T_M , яка характеризує рівноваговий стан і є мірою кінетичної енергії поступального руху молекул:

$$E_{\text{кін.}} = \frac{m\bar{\omega}^2}{2} = \frac{3}{2}kT, \quad (2.23)$$

де $\bar{\omega} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{\omega_i^2}{n}}$ - середня квадратична швидкість молекул;

m – маса молекул;

k – константа Больцмана;

kT – чинник Больцмана.

а) Виникає питання про внесок потенціальної енергії, енергій обертального і коливального рухів молекул у температуру. Тільки для одноатомного газу енергія системи пропорційна температурі, бо в цьому газі вся енергія у формі тепла, що надходить, йде на збільшення кінетичної енергії атомів. У більш складних системах енергія і температура – різні характеристики теплового стану тіла.

б) Нагріта плазма характеризується принаймні двома температурами рівновагового стану: T_i , T_e – температурою йонів і температурою електронів, так як швидкість енергетичної взаємодії $e-e$, $i-i$ набагато більша, ніж $e-i$. То в системах $e-e$, $i-i$ швидко досягається теплова рівновага. А між $e-i$ рівновага встановлюється дуже повільно.

в) Для магнітних тіл, крім кінетичної частини температури, існують ще й магнітні температури, бо рівноваги теплова і магнітна не співпадають.

3) розподілом частинок за ступенем йонізації речовини (формула Саха) – T_c – йонізаційна температура.

2.3.3. ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ

1. Термін «внутрішня енергія» ввів у науковий обіг у 1851р. англійський фізик, один із фундаторів термодинаміки та кінетичної теорії газів Вільям Томсон (лорд Кельвін) (1824-1907), визначаючи зв'язок між зміною внутрішньої енергії тіла і кількісними характеристиками зовнішніх енергетичних впливів.

Внутрішня енергія – термодинамічний параметр стану термодинамічної системи, термодинамічна функція стану системи, термодинамічний потенціал.

2. Повна енергія робочого тіла складається з його внутрішньої та зовнішньої енергій:

$$E = E_{\text{мех}} + U = E_{\text{К}}^* + E_{\text{П}}^* + U, \quad (2.24)$$

де $E_{\text{К}}^*$ – кінетична енергія тіла (в цілому);

$E_{\text{П}}^*$ – потенціальна енергія положення тіла (в цілому) в силовому полі (наприклад, у полі тяжіння);

$E_{\text{К}}^* + E_{\text{П}}^* = E_{\text{мех}}$ – зовнішня (механічна $E_{\text{мех}}$) енергія, що властива всьому тілу (як макротілу), яка пов'язана з направленим макрорухом [Дж];

U – внутрішня енергія тіла, що пов'язана з хаотичним мікрорухом частинок (молекул) тіла [Дж].

3. Фізичний смисл внутрішньої енергії. Внутрішня енергія як *фізична величина* характеризує загальний запас енергії тіла або системи без кінетичної енергії тіла або системи як цілого і потенціальної енергії положення в силовому полі. Ця енергія тіла, яка залежить тільки від його внутрішнього стану:

$$U = U_n + U_{\text{пост.}} + U_{\text{оберт.}} + U_{\text{кол.}} + U_{\text{мм}} + U_e + U_{\text{я}} + U_{\text{я+е}} + U_{\text{фаз}} + U_{\text{ел. маг.}} + \dots = U_n + U_{\text{К}} + U_e + \dots, \quad (2.25)$$

де U_n – потенціальна енергія частинок (енергія взаємного розташування частинок або їх структурних елементів);

$U_{\text{пост.}}$ – енергія поступального руху молекул;

$U_{\text{оберт.}}$ – енергія обертального руху молекул;

$U_{\text{кол.}}$ – енергія коливального, внутрішньомолекулярного руху атомів і атомних груп, які складають молекулу;

$U_{\text{мм}}$ – енергія міжмолекулярної взаємодії молекул відносно одна одної (енергія міжмолекулярних і внутрішньомолекулярних взаємодій);

U_e – енергія обертання електронів в атомах;

$U_{\text{я}}$ – енергія ядер атомів (внутрішньоядерна);

$U_{\text{фаз}}$ – енергія фазових переходів;

$U_{\text{я+е}}$ – енергія взаємодії ядра з електронами;

$U_{\text{ел. маг.}}$ – енергія електромагнітних взаємодій тощо.

У термодинаміці розглядають переважно $U = U_n + U_{\text{К}} + \dots$, а іноді й U_e ,

$$U = U_n + U_{\text{К}} + U_e, \quad (2.26)$$

де $U_{\text{К}} = U_{\text{пост.}} + U_{\text{оберт.}} + U_{\text{кол.}}$ – кінетична енергія руху.

Таким чином, поняття внутрішньої енергії об'єднує всі види енергії тіла, за виключенням енергії його кінетичного руху як цілого, і потенціальної енергії, якою тіло як ціле може володіти, якщо воно знаходиться у полі будь яких сил, наприклад, у полі сил тяжіння.

4. Внутрішня енергія має розмірність U [Дж], а її питомі характеристики:

$$u, u', u_{\mu} = \frac{U}{\text{кількість речовини}}; \quad (2.27)$$

$$\text{а) масова } u = \frac{U}{m} \text{ [Дж/кг];} \quad (2.28)$$

$$\text{б) об'ємна } u' = \frac{U}{V} \text{ [Дж/м}^3\text{]}, \quad (2.29)$$

як правило при нормальних фізичних умовах [$t = 0^\circ\text{C}$ ($T = 273,15 \text{ K}$), $p = 760 \text{ мм}$

$$\text{рт. ст. (0,101325 МПа)] } V = V_n, \text{ то } u' = \frac{U}{V_n} \text{ [Дж/нм}^3\text{]},$$

де $n\text{м}$ – нормальні метри; V_n – нормальний об'єм;

$$\text{в) мольна } u_\mu = \frac{U}{n} \text{ [Дж/моль]},$$

$$\text{де } n \text{ – кількість молей [моль]}. \quad (2.30)$$

5. Внутрішня енергія є параметром термодинамічного стану, так як залежить від основних параметрів: p , V , T .

Згідно закону збереження енергії внутрішня енергія є однозначною функцією стану фізичної системи, тобто однозначною функцією незалежних змінних, які визначають цей термодинамічний стан (p , V , T , ...). У загальному випадку внутрішня енергія, як параметер термодинамічного стану, визначається так:

$$U = U(T, V, N, x_i), \quad (2.31)$$

де N – число частинок системи;

x_i – інші параметри.

Під час визначення внутрішньої енергії в якості основних незалежних змінних вибирають T , V при N , $x_i = \text{const}$. Тоді, з (2.31) витікає, що

$$U = U(T, V), \quad (2.32)$$

але можливі визначення і через інші термодинамічні параметри:

$$U = U(T, p); U = U(p, V); U = U(T, S); U = U(V, S); \quad (2.33)$$

У разі простої фізичної системи – ідеального газу – зміна внутрішньої енергії, як показує кінетична теорія газів, зводиться до зміни кінетичної енергії молекул, що визначається лише температурою:

$$U = U_K(T). \quad (2.34)$$

Тому, зміна внутрішньої енергії ідеального газу (або близьких до нього за властивостями реальних газів з малою міжмолекулярною взаємодією) визначається лише зміною його температури (закон Джоуля):

$$\Delta U = \Delta U_K(\Delta T). \quad (2.35)$$

У разі складної фізичної системи, частинки якої взаємодіють між собою (реальні гази, пара, рідини, тверді тіла, плазма тощо), внутрішня енергія включає в себе також енергію міжмолекулярних і внутрішньомолекулярних взаємодій. У цьому випадку:

$$U = U_K(T) + U_\Pi(V); \quad (2.36)$$

$$\Delta U = \Delta U_K(\Delta T) + \Delta U_\Pi(\Delta V). \quad (2.37)$$

6. Внутрішня енергія є функція термодинамічного стану. Термодинамічно вона досить точно визначається першим началом термодинаміки. У будь-якому процесі алгебраїчна сума кількості енергії у формі тепла Q , якою система обмінюється у ході процесу із зовнішнім середовищем, і кількості енергії у формі роботи L , яка звершується системою або над системою, дорівнює:

$$dU = \delta Q - \delta L, \quad (2.38)$$

де dU – диференціал внутрішньої енергії;

δQ – елементарна кількість тепла;

δL – елементарна кількість роботи.

Внутрішня енергія характеризує термодинамічний стан системи, а на відміну від неї поняття тепла і роботи відносяться не до термодинамічного стану системи, а до термодинамічних процесів. Бо процеси можуть бути «без роботи» і «без тепла».

Відносно роботи і тепла можна вести мову тільки про її нескінченно малі кількості (елементарні кількості роботи або тепла), а не про повний диференціал, так як робота і тепло залежить від шляху (виду) процесу і не є функціями (параметрами) термодинамічного стану системи, а є функціями (параметрами) термодинамічного процесу.

Зміна внутрішньої енергії системи не визначається тільки тим, що система виконує механічну роботу або над нею виконується робота. Ця зміна може відбуватися і шляхом переходу внутрішньої енергії від іншої системи у формі тепла.

Так як U є функцією термодинамічного стану, то має смисл говорити про повний диференціал внутрішньої енергії dU (при незмінних N і x_i):

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \text{ при визначенні за } U = U(T, V). \quad (2.39)$$

7. Внутрішня енергія відноситься до числа основних термодинамічних потенціалів, які характеризують стан термодинамічної системи при виборі в якості незалежних змінних ентропії S і об'єму V :

$$U = U(S, V, N, x_i), \text{ а при } N, x_i = \text{const } U = U(S, V). \quad (2.40)$$

Враховуючи (2.40) та перше і друге начала термодинаміки, повний диференціал U (при незмінних N і x_i) має вигляд:

$$\delta Q = dU + pdV \quad (2.41)$$

$$\text{І далі} \quad dU = TdS - pdV. \quad (2.42)$$

Внутрішня енергія залежить як від виду і кількості речовини, так і від умов її існування. При однакових умовах для даної речовини кількість внутрішньої енергії прямо пропорційна кількості речовини.

Рівноваговому стану системи в умовах сталих V, S відповідає мінімальне значення U . Якщо $T, V = \text{const}$, то зміна внутрішньої енергії ΔU системи характеризує тепловий ефект хемічної реакції, а перша похідна $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$

визначає ізохорну теплоємність системи C_V , а з (2.42) випливає:

$$\text{при } V = \text{const} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V; \quad (2.43)$$

$$\text{при } S = \text{const} \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S. \quad (2.44)$$

8. Загальні зауваги

8.1. Із умов однозначності U як функції термодинамічного стану, незважаючи на те, що кожна із величин (Q , L) рівняння (2.38) залежать від характеру (виду, шляху) термодинамічного процесу, що переводить систему із стану з U_1 до стану з U_2 , витікає, що зміна внутрішньої енергії ΔU в процесі $1 \rightarrow 2$ визначається лише значеннями внутрішньої енергії у початковому і кінцевому станах системи (рис.2.3), а не від шляху (виду, характеру) процесу, за яким протікає процес:

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (2.45)$$

Криволінійний інтеграл, взятий на будь-якому шляху, дорівнює:

$$\int_{(l)} dU = \int_{acb} dU = \dots = \int_{adb} dU = \int_{amb} dU = \dots = \int_A^B dU = U_B - U_A,$$

тобто внутрішня енергія є функція стану. З рис.2.3 видно, що для процесу ідеального газу, коли:

$$\begin{aligned} T_1 \rightarrow T_2 \quad \Delta U_{1 \rightarrow 2} &= U_2 - U_1 = U_{2'} - U_1 = U_{2''} - U_1; \\ \text{або } a \rightarrow b \quad \Delta U_{a \rightarrow b} &= U_b - U_a = \Delta U_{a \rightarrow c \rightarrow b} = \Delta U_{adb}. \\ \Delta U &= \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = f(T_2, V_2) - f(T_1, V_1) \end{aligned} \quad (2.46)$$

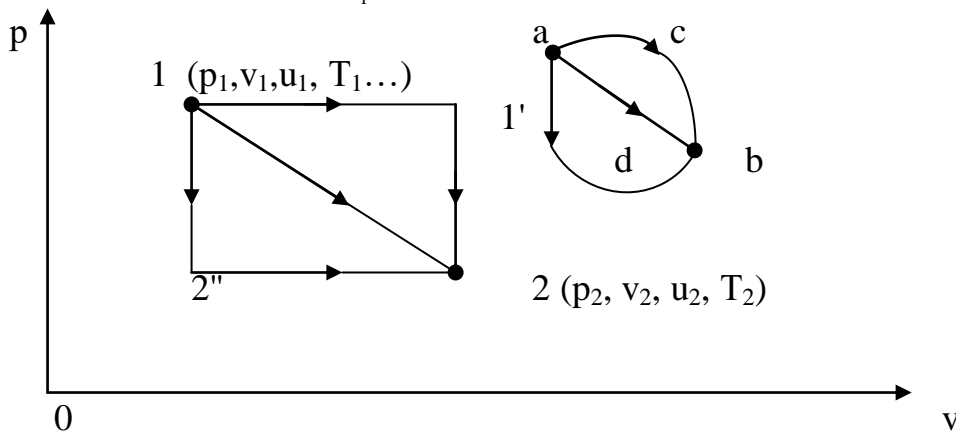


Рис.2.3. Графік, який демонструє незалежність зміни внутрішньої енергії системи від шляху (характеру, типу) термодинамічного процесу.

8.2. Для термічних величин (параметрів) p , V , T характерні їх абсолютні числові значення, а для калоричних величин U , H , S і спеціальних функцій (F , G) – їх зміни ΔU , ΔH , ΔS , ΔF , ΔG .

8.3. Для будь-якого замкнутого (кругового) процесу, який повертає систему у початковий стан ($U_2 = U_1$), зміна внутрішньої енергії дорівнює нулю:

$$\oint dU = U_1 - U_1 = 0. \quad (2.47)$$

8.4. Абсолютне значення внутрішньої енергії не визначається достовірно. Методи статистичної фізики дозволяють, в принципі, теоретично розрахувати внутрішню енергію фізичної системи, але з точністю до сталої складової, яка залежить від обраного нуля відліку.

Є і труднощі у визначенні нульового стану системи. За точку відліку (умовний нуль) приймають значення внутрішньої енергії при:

$$T_0 = 0\text{K}; t_0 = 0^\circ\text{C}; t_a = 0,01^\circ\text{C}; t = 20^\circ\text{C}; t = 25^\circ\text{C} (298,15\text{K}); \dots$$

Експериментально визначають тільки приріст внутрішньої енергії у фізико-хімічному процесі (за початок відліку можна взяти вихідний стан).

Абсолютне значення внутрішньої енергії для розрахунків часто і непотрібно знати, бо $\Delta U = (U_2 - U_0) - (U_1 - U_0) = U_2 - U_1$.

8.5. Внутрішня енергія має властивості адитивності (рівного складання): енергія системи дорівнює сумі внутрішніх енергій її частин:

$$U_{\text{сист.}} = \sum_{i=1}^n U_i. \quad (2.48)$$

8.6. У ділянці низьких температур з наближенням до абсолютного нуля внутрішня енергія рівновагових конденсованих систем (рідких і твердих тіл) наближається до певного сталого значення U_0 , стаючи незалежною від температури. Значення U_0 при $T = 0\text{K}$ можна прийняти за початок відліку внутрішньої енергії.

8.7. Математичні особливості характеристик стану мають тотожними співвідношеннями між частинними похідними. Якщо $\varphi = f(x, y)$, то

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_\varphi \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial \varphi}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)_y = -1. \quad (2.49)$$

Наприклад, $U=U(S, V)$, то

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = -1. \quad (2.50)$$

2.3.4. ЕНТАЛЬПІЯ

1. Термін «ентальпія»* введений в науковий обіг нідерландським фізиком і хеміком Хейке Камерлінг – Оннесом (Kamerlingh Onnes) (1853-1926), який займався кріогенною технікою, перший досяг температур, близьких до абсолютного нуля, отримав рідкий гелій (1908 р.), вивчав фізичні властивості металів та інших речовин за низьких температур, відкрив явище надпровідності (1911 р.).

Ентальпія – термодинамічний параметер стану термодинамічної системи, термодинамічна функція стану системи, термічний потенціал, «тепловміст»**, теплова функція Гіббса.

2. Ентальпія – фізична величина, зміна якої під час процесу, що відбувається в тілі без зміни зовнішнього тиску, дорівнює кількості енергії у формі тепла, одержаної тілом: H [Дж].

3. Ентальпія має розмірність [Дж], а її питомі характеристики:

$$\text{а) масова} \quad h = \frac{H}{m} \quad [\text{Дж/кг}] \quad (2.51)$$

$$\text{б) об'ємна} \quad h' = \frac{H}{V} \quad [\text{Дж/м}^3]; \quad h'' = \frac{H}{V_H} \quad [\text{Дж/нм}^3] \quad (2.52)$$

* від гр. «enthalpo-» – нагріваю

** Цей термін дає привід до невірного розуміння фізичного смислу цієї величини, бо створюється враження, що вона характеризує «кількість енергії у формі тепла в тілі».

$$\text{в) мольна } h_{\mu} = \frac{H}{n} \text{ [Дж/моль]}, \quad (2.53)$$

де n – кількість моль [моль].

4. Ентальпія є параметром термодинамічного стану, бо визначається через два основних параметри p, T . У загальному випадку ентальпія визначається так:

$$H = H(p, T, N, x_i), \text{ а при } N, x_i = \text{const } H = H(p, T), \quad (2.54)$$

але можливе визначення і через інші термодинамічні параметри:

$$H = H(p, V); H = H(V, T); H = H(T, S); H = H(p, S); \dots \quad (2.55)$$

Тобто ентальпія є однозначною функцією стану фізичної системи, однозначною функцією незалежних змінних, які визначають цей стан.

5. Ентальпія як функція термодинамічного стану. Якщо функція H **однозначна**, то, враховуючи перше та друге начала термодинаміки, з (2.54) витікає, що повний диференціал ентальпії (при незмінних N і x_i) має вигляд:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT; \quad (2.56)$$

$$\delta Q = dH - Vdp \text{ і далі } dH = TdS + Vdp, \quad (2.57)$$

$$\text{звідки: при } p = \text{const } T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p; \text{ при } S = \text{const } V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_s; \quad (2.58)$$

Рівноваговому стану системи в умовах сталих p і S відповідає мінімальне значення H . Якщо $T, p = \text{const}$, то зміна ентальпії (ΔH) системи характеризує тепловий ефект хемічної реакції, а перша похідна

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.59)$$

визначає ізобарну теплоємність C_p системи.

6. Ентальпія як термодинамічний потенціал характеризує стан термодинамічної системи при виборі в якості основних незалежних змінних ентропії S і тиску p :

$$H = H(S, p, N, x_i), \quad (2.60)$$

де N – число частинок системи;

x_i – інші параметри, а при $N, x_i = \text{const } H = H(S, p)$.

7. Ентальпія пов'язана з внутрішньою енергією U і потенціальною енергією тиску $[(pV)]$ як роботою, яку необхідно витратити, щоб газ з об'ємом V внести в середовище з тиском p]:

$$H = U + pV \quad (2.61)$$

$$h = u + pv, \quad (2.62)$$

де pV, pv – потенціальна енергія тиску.

8. Ентальпія має також фізичний смисл повної енергії розширеної системи. Розглянемо розширену систему, яка складається з робочого тіла і зовнішнього середовища (рис. 2.4).

Її повна енергія:

$$E_{\Sigma} = U + m_0 h_0 = U + p f_0 h_0 = U + pV = H, \quad (2.63)$$

де $(m_0 h_0) = E_0$ – потенціальна енергія вантажу (тиску p).

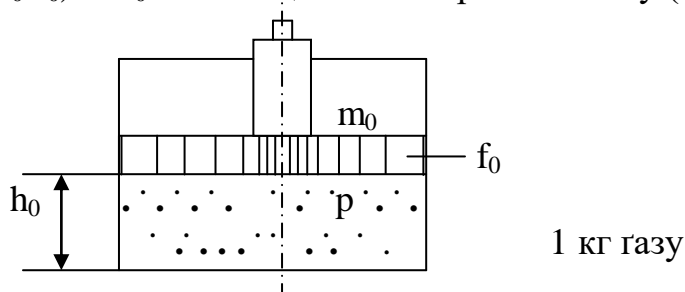


Рис.2.4. Схема розширеної системи: m_0 – маса вантажу; f_0 – площа поршня; p – тиск газу; $m = 1$ кг газу; h_0 – висота поршня у стані рівноваги.

9. Фізичний зміст H стає зрозумілим для конкретного виду термодинамічного процесу:

$$h = u + pv; \quad (2.64)$$

$$dh = du + pdv + vdp; \quad (2.65)$$

але

$$du + pdv = \delta q; \quad (2.66)$$

$$dh = \delta q + vdp, \quad (2.67)$$

звідки $\delta q = dh - vdp; \quad (2.68)$

$$\begin{aligned} \delta q = du + pdv = du + d(pv) - vdp = d(u + pv) - vdp = \\ = dh - vdp = dh + \delta l_n, \end{aligned} \quad (2.69)$$

де l_n – робота переміщення.

$$\text{І далі } q_{x,1 \rightarrow 2} = (h_2 - h_1) + l_{n, x, 1 \rightarrow 2}, \quad (2.70)$$

тобто зміна ентальпії менша від зовнішнього тепла на величину роботи переміщення:

$$l_n = - \int_{P_1}^{P_2} v dp. \quad (2.71)$$

а) **Якщо $v = const$ (ізохорний процес)**, то з (2.75) витікає:

$$dh = du + vdp; \quad (2.72)$$

$$dh = du - (-vdp); \quad (2.73)$$

$$h_2 - h_1 = (u_2 - u_1) + l_{n, v, 1 \rightarrow 2}. \quad (2.74)$$

Зміна ентальпії в ізохорному процесі більша зміни внутрішньої енергії на величину роботи переміщення в цьому процесі.

б) **Якщо $q = 0$ (адіабатний процес)**, то з (2.77) витікає:

$$dh = vdp; \quad (2.75)$$

$$h_2 - h_1 = - (l_{n, s, 1 \rightarrow 2}); \quad (2.76)$$

$$h_1 - h_2 = l_{n, s, 1 \rightarrow 2}. \quad (2.77)$$

В адіабатному процесі робота переміщення виконується за рахунок зменшення ентальпії.

в) **Якщо $T = const$ (ізотермний процес)**, то з (2.77) та другого начала термодинаміки витікає:

$$dh = TdS + vdp; \quad (2.78)$$

$$h_2 - h_1 = T (S_2 - S_1) - l_{n, t, 1 \rightarrow 2}; \quad (2.79)$$

$$h_2 - h_1 = q_{t, 1 \rightarrow 2} - l_{n, t, 1 \rightarrow 2}. \quad (2.80)$$

Зміна ентальпії в ізотермному процесі менша зовнішнього тепла на величину роботи переміщення.

г) **Якщо $p = \text{const}$ (ізобарний процес)**, то $dh = du + pdv = \delta q_p$, (2.81)
тобто, диференціал ентальпії дорівнює елементарній кількості тепла при ізобарному процесі або після інтегрування для кінцевого процесу:

$$\int_1^2 dh = \int_1^2 du + \int_{v_1}^{v_2} pdv; \quad (2.82)$$

$$\Delta h = h_2 - h_1 = (u_2 - u_1) + p (v_2 - v_1) = q_{p, 1 \rightarrow 2}. \quad (2.83)$$

Зміна ентальпії в ізобарному процесі чисельно дорівнює сумарній кількості енергії у формі тепла цього процесу.

Тому ΔH характеризує теплові ефекти фазових переходів (топлення, кипіння тощо), хемічних реакцій та інших процесів, які протікають при постійному тиску. При тепловій ізоляції тіл (в умовах $p = \text{const}$) ентальпія зберігається, тому її називають «тепловмістом» або тепловою функцією. Умови збереження ентальпії покладені в основу теорії «ефекту Джоуля – Томсона», який знайшов практичне застосування під час згоряння газів.

10. Для ідеального газу:

$$h = u + pv, \text{ звідки } h = u_K(T) + RT, \text{ тобто } h = f(T), \quad (2.84)$$

або в диференціальній формі:

$$dh = du_K(dT) + pdv + vdp, \quad (2.85)$$

а, враховуючи, що $pv = RT$, отримаємо після диференціювання цього виразу:

$$pdv + vdp = RdT, \quad (2.86)$$

тоді, (2.85) набуде вигляду:

$$dh = du(dT) + RdT; \text{ тобто } \Delta h = f(\Delta T), \quad (2.87)$$

де $u_K(T)$ – кінетична частина внутрішньої енергії.

11. Для реального газу:

$$h = u + pv; \quad (2.88)$$

$$h = u_K(T) + u_{II}(p) + pv, \quad (2.89)$$

або в диференціальній формі:

$$dh = dU_K(dT) + du_{II}(dp) + pdv + vdp; \quad (2.90)$$

$$\text{тобто } h = f(T, p), \text{ а } \Delta h = f(\Delta T, \Delta p). \quad (2.91)$$

Загальні зауваги, які висловлені в 1-6 пунктах (точка 8) для внутрішньої енергії, відносяться і для ентальпії.

2.3.5. ЕНТРОПІЯ

1. Поняття ентропії* вперше (1865 р.) введено в науковий обіг німецьким фізиком, одним з фундаторів термодинаміки та молекулярно-

кінетичної теорії тепла Рудольфом Юліусом Емануелем Клаузіусом (Clausius) (1822-1888) для визначення міри необоротного розсіяння енергії.

Ентропія – математична величина, якою характеризують тепловий стан тіла чи системи тіл; міра ступеня невизначености, упорядкованости системи; її перебування в певному термодинамічному стані; міра нерівновагового стану системи, процесів; міра необоротности системи, процесу; міра відхилення властивостей реального газу від ідеального; міра термодинамічної ймовірности здійснення, знаходження системи у даному термодинамічному стані тощо, а, взагалі, ентропія – міра хаосу, безпорядку і т.і.

2. Поняття ентропії широко використовується, крім термодинаміки, і в інших галузях науки: в статистичній фізиці як міра ймовірности здійснення будь-якого макроскопічного стану; в теорії інформації, як міра невизначености будь-якого досліду (випробування), який може мати різні наслідки (результати) тощо.

3. Ентропія є чисто математичною величиною і простий фізичний смисл її важко визначити. Так, процес перетворення енергії у формі тепла в роботу відповідає загальній фізичній закономірности – другому началу термодинаміки, який можна сформулювати математично точно, якщо ввести особливу функцію стану – ентропію **S**. Для цього необхідно і достатньо, щоби вираз Клаузіуса:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad [\text{Дж/К}] \quad (2.92)$$

уявляв собою повний диференціал функції термодинамічного стану **S** (диференціальне означення ентропії).

4. Розмірність питомої ентропії:

а) **масової** $s = \frac{S}{m} \quad [\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})]; \quad (2.93)$

б) **об'ємної** $s' = \frac{S}{V} \quad [\text{Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})]; \quad s'' = \frac{S}{V_n} \quad [\text{Дж}/(\text{нм}^3 \cdot \text{К})]; \quad (2.94)$

в) **мольної** $s_\mu = \frac{S}{n} \quad [\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]$, де **n** – кількість моль [моль]. (2.95)

За (2.92) та (2.95) мольна ентропія **S_μ** має назву розмірности «ентропійної одиниці [е.о.]». Враховуючи, що 1 калорія фізична [кал. ф.] дорівнює 4,1868 ≈ 4,19 Дж, а 1 калорія термохімічна [кал. тх.] = 4,1840 Дж абсолютних, або 4,1833 Дж міжнародних, то будемо мати співвідношення:

- **для масової ентропії**

$$1 \text{ е.о.ф.} = 1 \frac{\text{кал. ф.}}{\text{кг} \cdot \text{К}} = 4,1868 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \approx 4,19 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}};$$

* **ентропія** [від гр. “entropia-” (en – в + tropia – гр. tropos – поворот, напрям – частина слів, що вказує на зв’язок з поняттям «зміна», «зміна напрямку»)– «перетворення», «поворот»].

$$1 \text{ е.о.тх.} = 1 \frac{\text{кал. тх.}}{\text{кг} \cdot \text{К}} = 4,184 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \approx 4,18 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} ;$$

- для об'ємної ентропії

$$1 \text{ е.о.ф.} = 1 \frac{\text{кал. ф.}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} = 4,1868 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \approx 4,19 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} ;$$

$$1 \text{ е.о.тх.} = 1 \frac{\text{кал. тх.}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} = 4,184 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \approx 4,18 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} ;$$

- для мольної ентропії

$$1 \text{ е.о.ф.} = 1 \frac{\text{кал. ф.}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 4,1868 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \approx 4,19 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} ;$$

$$1 \text{ е.о.тх.} = 1 \frac{\text{кал. тх.}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 4,184 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \approx 4,18 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} .$$

5. Абсолютне значення ентропії

$$S = \int \frac{\delta Q}{T} + c_0 \quad (2.96)$$

визначається з точністю до сталої інтегрування c_0 . Різниця ентропії системи у двох довільних станах **a** і **b**, заданих, наприклад, значеннями T і V , дорівнює:

$$\Delta S = S_b - S_a = \int_a^b \frac{\delta Q}{T} . \quad (2.97)$$

(інтегральне визначення ентропії).

Для оборотного адіабатного процесу ($\delta Q = 0$) функція стану S залишається сталою $S_b = S_a$, то такий процес називається *ізоентронним*.

Для *ізотермних* процесів:

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} ; \quad (2.98)$$

$$S_2 - S_1 = \frac{Q_{T,1 \rightarrow 2}}{T} . \quad (2.99)$$

6. Зміна ентропії дорівнює співвідношенню наданій системі енергії у формі тепла до абсолютної температури, при якій цей процес відбувається. Наприклад, зміна ентропії під час випаровування рідини дорівнює співвідношенню тепла випаровування до температури випаровування $T_S = T_P$ при умові рівноваги рідини з її насиченою парою. Ця формула (2.99) визначає ентропію лише з точністю до адитивної сталої, тобто залишає початок відліку ентропії довільним.

7. Вираз $\delta Q = dU + pdV$ не є повним диференціалом. Для того, щоби перетворити цей вираз у повний диференціал, необхідно поділити диференціальний двочлен на інтегруючий множник T :

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T}. \quad (2.100)$$

Тоді, згідно з першим началом термодинаміки, диференціальне визначення ентропії приймає вигляд (рівняння стану системи):

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV), \quad (2.101)$$

звідки слідує, що при виборі в якості незалежних змінних U і V , частинні похідні ентропії пов'язані з абсолютною температурою і тиском співвідношеннями:

$$\text{при } V=\text{const} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T} - \text{калоричне рівняння}; \quad (2.102)$$

$$\text{при } U=\text{const} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T} - \text{термічне рівняння}. \quad (2.103)$$

Ці вирази є рівняннями стану системи [(2.102) – калоричне, (2.103) – термічне]. Рівняння (2.102) лежить в основі визначення абсолютної температури.

Згідно $\delta Q = dU + pdV$ та з (2.101)

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}. \quad (2.104)$$

$$\text{Якщо газ ідеальний, то } pV = RT, \text{ звідки } \frac{p}{T} = \frac{R}{V}; \quad (2.105)$$

$$dU = C_V dT; \quad (2.106)$$

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + R \frac{dV}{V}, \text{ тобто ентропія є функцією } S = f(T, V). \quad (2.107)$$

Після інтегрування та $C_V = \text{const}$:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad (2.108)$$

$$\ln e^{\Delta S} = \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_V} + \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^R = \ln \left[\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_V} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^R \right]; \quad (2.109)$$

$$\exp(\Delta S) = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_V} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^R.$$

Якщо $p = \text{const}$, то

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{RdT}{T} = \frac{C_V dT}{T} + R \frac{dT}{T} = (C_V + R) \frac{dT}{T} = C_P \frac{dT}{T} = \frac{dH}{T},$$

$$\text{тобто } S = f(T); \quad S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.110)$$

Згідно $\delta Q = dH - Vdp$

$$\frac{\delta Q}{T} = dS = \frac{dH}{T} - \frac{Vdp}{T}; \quad (2.111)$$

$$pV = RT; \quad \frac{V}{T} = \frac{R}{p};$$

$$dS = \frac{C_p dT}{T} - \frac{R dp}{p}. \quad (2.112)$$

Після інтегрування та $C_p = \text{const}$:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}; \quad (2.113)$$

$$\ln e^{\Delta S} = \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_p} + \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^R = \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_p} \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^R. \quad (2.114)$$

$$\exp(\Delta S) = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_p} \cdot \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^R = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_p} \cdot \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^R. \quad (2.115)$$

8. Ентропія – термодинамічна функція однозначна (але не термодинамічний потенціал), є параметром стану, бо залежить і визначається від інших параметрів стану:

$$\left. \begin{aligned} S &= S(p, v); \\ S &= S(p, T); \\ S &= S(v, T). \end{aligned} \right\} \quad (2.116)$$

Повні диференціали:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT. \quad (2.117)$$

9. Загальні зауваги, що висловлені в 1-5 пунктах (точка 8) при визначенні внутрішньої енергії, відносяться і до ентропії.

10. Абсолютне значення ентропії дозволяє встановити **третє начало термодинаміки** (теорема Нернста): при прагненні абсолютної температури до абсолютного нуля приріст ентропії ΔS для будь якої чистої речовини в рівноваговому стані прагне до нуля незалежно від зовнішніх параметрів. Тому ентропію всіх речовин при абсолютному нулю можна прийняти рівною нулю (М. Планк, 1911 р.). Ґрунтуючись на теоремі Нернста за початкову точку відліку ентропії можна прийняти $S_0 = 0$ при $T = 0\text{K}$.

11. Приклади речовин і процесів, що характеризуються різними значеннями ентропії:

- **Ентропія збільшується** при переході речовини у стан з більшою енергією:

$$S_{\text{пари (г)}} > S_{\text{(р)}} > S_{\text{(т)}}; \quad (2.118)$$

наприклад, для води за стандартних умов $T^\circ = 298,15\text{K}$; $p^\circ = 0,101325\text{ МПа}$; $n^\circ = 1\text{ моль}$:

$$S_\mu^\circ (\text{т, крист.}) = 11,5 \text{ е.о.} < S_\mu^\circ (\text{р}) = 16,75 \text{ е.о.} < S_\mu^\circ (\text{г}) = 45,11 \text{ е.о.};$$

$$\Delta S_{\text{сублимації}} > \Delta S_{\text{пароутворення}} \gg \Delta S_{\text{топлення}} > \Delta S_{\text{поліморфного перетворення}} \quad (2.119)$$

- **Чим вища твердість речовини**, тим менша його ентропія. Так, для двох алотропічних модифікацій Карбону (графіт, алмаз):

$$S_{\text{графіт}} = 1,37 \text{ е.о.} > S_{\text{алмаз}} = 0,57 \text{ е.о.} \quad (2.120)$$

- **Карбіди**, бориди і інші тверді речовини характеризуються малою ентропією.
- **Зростання ступеня дисперсності** системи також приводить до деякого збільшення її ентропії.
- **Ентропія аморфного тіла** більша від кристалічного:

$$S_{\text{аморф.}} > S_{\text{крист.}} \quad (2.121)$$

- **Ентропія зростає** по мірі ускладнення молекули речовини, наприклад, за стандартних умов для (г):

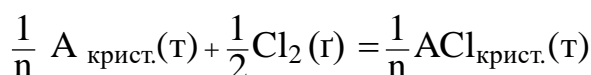
$$S(\text{N}_2\text{O}) = 52,6 \text{ е.о.} < S(\text{N}_2\text{O}_3) = 73,4 \text{ е.о.} < S(\text{N}_2\text{O}_5) = 85 \text{ е.о.}; \quad (2.122)$$

$$S_{\mu}^{\circ}(\text{CO}) = 197,4 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] < S_{\mu}^{\circ}(\text{CO}_2) = 213,0 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right].$$

- **При однаковій молекулярній масі** ентропія розгалужених вуглеводнів менша за ентропію нерозгалужених, наприклад, ентропія циклоалкану менша за ентропію відповідного йому алкену:

$$S_{\text{алкен}} > S_{\text{циклоалкан}} \quad (2.123)$$

- **Ентропія простих речовин і сполук** (наприклад, хлоридів ACl_n), а також її зміна при топленні і пароутворенні є періодичною функцією порядкового номера відповідного первня.
- **Періодичність зміни ентропії** для споріднених хемічних реакцій типу:



практично не виявляється

- **У сукупності речовин** – аналогів, наприклад $\text{ACl}_4(\text{г})$, де $\text{A} \equiv \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$, ентропія змінюється закономірно. Спорідненість речовин (наприклад: N_2 та CO ; CdCl_2 та ZnCl_2 ; Ag_2Se та Ag_2Te ; BaCO_3 та BaSiO_3 ; PbWO_4 та PbMoO_4 тощо) виявляється у близькості значень величин їх ентропій.

Закономірності зміни ентропії в рядах подібних речовин, обумовлені різницями їх будови і складу. Чим менше упорядкована речовина, тим більше її ентропія. Ентропія системи зростає зі збільшенням температури.

12. Для необоротних процесів

$$(S_B - S_A) > \int_a^b \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.124)$$

тому ентропія адіабатно ізольованої системи може лише зростати:

$$\Delta S > 0.$$

13. Таким чином, ентропія визначає характер процесів: в адіабатичній системі можливі лише такі процеси, при яких ентропія або лишається

незмінною (оборотні процеси), або зростає (необоротні процеси). При цьому необов'язкове зростання ентропії кожного тіла, яке бере участь в процесах, зростає загальна сума ентропій тіл системи, в яких процес викликав зміни.

Термодинамічна рівновага адіабатної системи відповідає стану з максимальною ентропією. Ентропія може мати кілька максимумів, які відповідають декільком станам рівноваги. Рівновага, якій відповідає найбільший максимум ентропії, носить назву *абсолютно стабільної*.

З умов максимуму ентропії адіабатних систем у стані рівноваги витікає, що температура всіх частин адіабатичної системи в стані рівноваги однакова.

14. Зміна ентропії ΔS обумовлена як змінами p , V , T , так і процесами, які протікають при p , $T = \text{const}$ і пов'язаних з перетворенням речовин, зокрема зміною їх агрегатного стану, розчинення і хемічних взаємодій.

Ізотермічне стискання речовини приводить до зменшення, а ізотермічне розширення – до збільшення її ентропії, що відповідає рівнянням згідно з першим і другим началами термодинаміки:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p; \quad (2.125)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V; \quad (2.126)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{C}{T}. \quad (2.127)$$

15. Згідно зміни ентропії при хемічній реакції $\Delta S_{x.p.}$ визначається знаком зміни об'єму системи $\Delta V_{x.p.}$. Разом з тим, можливі процеси (ізомеризації, циклізації), в яких $\Delta S_{x.p.} \neq 0$ при $\Delta V_{x.p.} \approx 0$.

У відповідності з рівнянням:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.128)$$

знак і абсолютне значення $\Delta S_{x.p.}$ важливі для висновків про вплив температури на хемічну рівновагу.

Можливі самочинні екзотермічні процеси ($\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$), які протікають із зменшенням ентропії $\Delta S < 0$. Такі процеси мають місце при розчиненні (наприклад, комплексоутворення), що свідчить про важливість хемічних взаємодій між речовинами.

16. Ентропія є критерієм можливості та спрямованості процесів, а також стану термодинамічної рівноваги в ізольованих або адіабатно-ізольованих системах. Якщо в ізольованій системі протікає довільний необоротний процес, то ентропія системи зростає, умови якого

$$\left. \begin{array}{l} TdS > 0 \\ dS > 0 \end{array} \right\} \quad (2.129)$$

є умовами здійсненності даного процесу в ізольованій системі.

Процеси, для яких ентропія зменшується $\Delta S < 0$, нездійсненні в ізольованих системах. Якщо процес можливий в прямому і зворотньому напрямках, то в ізольованій системі він буде протікати у тому напрямку, яке супроводжується збільшенням ентропії. При протіканні процесів в ізольованій системі ентропія її збільшується і одночасно система наближається до стану рівноваги. Коли

система досягає стану рівноваги, то всі процеси припиняються і ентропія буде максимальною.

Таким чином, рівноваговий стан ізольованої системи – це стан системи з максимальною ентропією.

Із визначення ізольованої системи витікає, що $\delta Q = 0$ і $\delta L = 0$, тоді з рівнянь $\delta Q = dU + \delta L$; $\delta Q = dU + pdV$ випливає

$$dU=0, dV=0, \quad (2.130)$$

це означає, що процеси в ізольованій системі протікають при $U=\text{const}$, $V=\text{const}$ – **ізохорно-ізодинамічно**:

$$(dS)_{U,V} = 0, \quad (d^2S)_{U,V} < 0. \quad (2.131)$$

При підведенні до системи, тіла енергії у формі тепла $\delta Q > 0$ ентропія зростає $dS > 0$, при відведенні енергії у формі тепла $\delta Q < 0$ ентропія зменшується $dS < 0$.

Лекція 3

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ПРОЦЕС І ПАРАМЕТРИ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО ПРОЦЕСУ. ПЕРШЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМІКИ. РІВНЯННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО СТАНУ ГАЗІВ

Термодинамічний процес. Означення. Рівновагові і нерівновагові термодинамічні процеси. Оборотній і необоротній термодинамічні процеси. Ознаки оборотности термодинамічних процесів. Зовнішня і внутрішня оборотности. Класифікація термодинамічних процесів. Коловий процес (цикл). Види термодинамічних процесів. Політропний процес як узагальнений. Ізобарний, ізохорний, ізотермний, адіабатний процеси як частинні випадки політропного процесу. Оборотній і необоротній ізоентропні процеси. Узагальнений характер політропного процесу. Показник політропи. Графічне зображення політропних процесів в $p-v$ і $T-S$ координатах.

Параметри термодинамічних процесів. Робота як форма енергії. Означення і розмірність. Термодинамічна робота. Знак величини термодинамічної роботи. Корисна робота. Теоретична робота. Ефективна робота. Робота переміщення. Геометричні образи термодинамічної роботи і роботи переміщення.

Тепло як форма енергії. Основні означення. Графічне визначення тепла. Знак величини тепла. Загальні зауваги до тепла і роботи.

Нульове начало термодинаміки.

Перше начало термодинаміки. Формулювання першого начала. Формулювання першого начала термодинаміки для ізольованої і неізольованої систем. Перша і друга диференціальні та інтегральні форми запису першого начала термодинаміки.

Рівняння термодинамічного стану ідеальних газів. Рівняння термодинамічного стану Карно-Клапейрона ідеального газу. Розмірність і фізичний смисл питомої та універсальної газових сталей.

Рівняння термодинамічного стану реальних газів. Рівняння Ван-дер-Ваальса. Рівняння Вукаловича-Новікова. Рівняння Бітті-Бриджмена.

3.1. ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ПРОЦЕС І ПАРАМЕТРИ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО ПРОЦЕСУ

3.1.1. Термодинамічний процес

3.1.1.1. Загальні означення

1. Будь яка зміна термодинамічного стану системи, що відбувається під впливом енергообміну із зовнішнім середовищем називається *термодинамічним процесом*. Він може протікати в прямому і зворотньому напрямках.

2. Термодинамічний процес називають *рівноваговим*, якщо він проходить через рівновагові проміжні стани як нескінченно сповільнений. Рівновагові процеси можна здійснити при нескінченно повільній зміні зовнішніх умов або коли зміна параметрів системи нескінченно мала порівняно із значенням цих параметрів. В іншому випадку процес є нерівноваговим.

3. Термодинаміка розглядає в основному рівноваговий стан і рівновагові процеси. Для термодинаміки характерна ідеалізація термодинамічних процесів і систем, бо реальні процеси і системи нерівновагові. Для вирішення низки завдань вивчають нерівновагові процеси. Нерівноваговість реальних процесів

визначається насамперед тим, що під впливом зовнішніх умов вони протікають з кінцевими швидкостями і в тілі не встигає наступити рівноваговий стан як змінюються зовнішні умови. Якщо процес проходить через нерівновагові проміжні стани, тобто змінюються зовнішні параметри до того, як параметри системи вирівнялися із зовнішніми, то процес є *нерівноваговий*.

4. Оборотнім термодинамічним процесом називають термодинамічний процес, який допускає можливість його перебігу в протилежному (зворотньому) напрямі так, що, коли настане обернення у початковий стан, вся система не матиме залишкових змін. Ведеться мова про можливість, а не обов'язкову реалізацію.

5. Якщо система не може повернутися у початковий стан, тобто в наслідок протікання процесу в прямому і зворотньому напрямках у системі і в зовнішньому середовищі відбуваються залишкові зміни, то процес називається *необоротнім*.

6. У Природі відбуваються виключно термодинамічно необоротні процеси, бо всі реальні зміни протікають у часі (тобто з кінцевою швидкістю) при кінцевих різницях між силами, які діють на систему і тими, що їм протидіють, і супроводжуються різними втратами, які пов'язані із внутрішнім і зовнішнім тертям, теплопередачею, дифузією, випромінюванням, електропровідністю, фазовими перетвореннями, хемічними реакціями, завихреннями тощо.

7. Поняття термодинамічної оборотності і необоротності не співпадає з відповідним поняттям прямої та зворотньої хемічної реакції, бо термін «оборотній» часто застосовується до будь-якої хемічної реакції, яка може здійснюватися як у прямому, так і у зворотньому напрямку, навіть коли повернення системи до вихідного стану було пов'язане з тими чи іншими змінами в системі та зовнішньому середовищі.

8. Ознаки оборотності процесів:

- 1) **зовнішня оборотність** – теплова і механічна рівновага між робочим тілом (системою) і зовнішнім середовищем. Умовою теплової рівноваги є рівність температури між робочим тілом і джерелами тепла в кожний даний момент перебігу процесу. Умовою механічної рівноваги вважають рівність тисків робочого тіла і зовнішнього середовища, що на нього діє;
- 2) **внутрішня оборотність** – рівноваговість перебігу процесу і відсутність односторонньо напрямлених явищ (тертя, дифузія, теплопередача, випромінювання, електропровідність, фазові переходи, залишкові хемічні зміни, завихрення, тощо).

9. Класифікація термодинамічних процесів за умов оборотності:

- 1) процеси оборотні, що задовільняють умовам зовнішньої і внутрішньої оборотності ;
- 2) процеси зовнішньо необоротні;
- 3) процеси внутрішньо необоротні;
- 4) процеси внутрішньо і зовнішньо необоротні.

10. Класична термодинаміка ґрунтується на ідеї рівноваги в ізольованих системах на відміну від термодинаміки необоротних процесів. Вживати терміни «оборотній» і «необоротній» процес можливо лише в тих випадках, коли розглядаємо ізольовану систему. У відношенні до неізольованих (відкритих) систем виважено застосовувати терміни «рівноваговий» і «нерівноваговий». Але, виходячи з того, що достатньою умовою оборотності процесу є його рівноваговість, то можна до рівновагових процесів застосовувати терміни оборотності. Певно, що необоротні не тільки нерівновагові, але й квазірівновагові процеси, при яких система, проходячи через рівновагові стани, не звершує максимальної роботи.

11. Коловим (круговим) процесом або циклом називають термодинамічний процес, в якому стала кількість робочого тіла, зазнавши кілька змін, повертається до початкового стану. У циклі (з нагрівачем, холодильником і робочим тілом) робоче тіло спочатку звершує роботу, а потім повертається у вихідне положення, використовуючи для цього частину звершеної роботи.

У круговому процесі зміна будь якої функції стану дорівнює нулю, наприклад зміна внутрішньої енергії:

$$\Delta u = u_1 - u_1 = \int_1^1 du = 0.$$

3.1.1.2. Види термодинамічних процесів

1. Політропним процесом називають такий термодинамічний процес, закономірностями якого узагальнюється велика група окремих термодинамічних змін стану робочих тіл (існують процеси, що не є політропними). Найпростіша теорія цих процесів стосується термодинамічних змін стану ідеальних газів.

2. Під політропним процесом розуміють такий термодинамічний процес ідеального газу, який описується рівнянням:

$$pv^n = \text{const}, \quad (3.1)$$

де **n** – стала величина – **показник політропи**, значення якої визначає особливості даного процесу: $-\infty < n < +\infty$.

Частинні випадки політропних процесів:

- а) $n = 0$ $pv^0 = \text{const}$, $p = \text{const}$, $v/T = \text{const}$ – ізобарний процес;
- б) $n = 1$ $pv^1 = \text{const}$, $pv = \text{const}$, $T = \text{const}$ – ізотермний процес;
- в) $n = k$ (де **k** – **показник адіабати**) $pv^k = \text{const}$ – адіабатний процес, коли ззовні не підводиться енергія у формі тепла Q або не відводиться від системи $Q = 0$:

- $pv^k = \text{const};$

- $pv=RT \Rightarrow p = \frac{RT}{v} \Rightarrow \frac{RT}{v} \cdot v^k = \text{const}, Tv^{k-1} = \text{const}'';$

- $pv=RT \Rightarrow v = \frac{RT}{p} \rightarrow pv^k = \text{const}: p \left(\frac{RT}{p} \right)^k = \text{const} \rightarrow$

$$\sqrt[k]{p \left(\frac{RT}{p} \right)^k} = p^{1/k} \cdot \frac{RT}{p} = \text{const}^*, \quad \text{Tr}^{1/k-1} = \text{const}''', \quad k = C_p / C_v,$$

де C_p – ізобарна теплоємність; C_v – ізохорна теплоємність.

Сумарне тепло складається із зовнішнього тепла Q і внутрішнього $Q_{\text{вн.}}$:

$$Q_{\Sigma} = Q + Q_{\text{вн.}} \quad (3.2)$$

• Якщо $Q = 0$, $Q_{\text{вн.}} = 0$, то $Q_{\Sigma} = 0$ і при цьому $S = \text{const}$, то такий адіабатний процес називають **оборотнім** і, разом з тим, **оборотнім ізоентронним**.

• Якщо $Q = 0$, $Q_{\text{вн.}} \neq 0$, то $Q_{\Sigma} \neq 0$ і при цьому $S \neq \text{const}$, то такий адіабатний процес носить назву **необоротнього**.

г) Якщо $n \rightarrow \pm \infty$ $\sqrt[n]{pv^n} = \sqrt[n]{\text{const}}$, $p^{1/n} v = \text{const}'$;

$\frac{1}{n} \rightarrow 0$ $p^0 v = v = \text{const}$, $\frac{p}{T} = \text{const}$ – ізохорний процес.

г) Якщо $u = \text{const}$, то процес **ізодинамічний**; для ідеального газу ізодинамічний процес є оборотнім і, разом з тим, **оборотнім ізотермним** тому, що для ідеального газу $u = u_K(T)$.

д) Якщо $h = \text{const}$, то процес **ізоентальпний**; для ідеального газу ізоентальпний процес є оборотнім і, разом з тим, **оборотнім ізотермним** тому, що для ідеального газу $h = h_K(T)$.

е) Для проміжних процесів показник політропи може набирати будь-яких значень в межах $(-\infty, \infty)$.

Таким чином, політропний процес є узагальненим, а перераховані вище процеси є його частинними випадками.

3. Показник політропи має певний енергетичний смисл: продиференціюємо рівняння $pv^n = \text{const}$, отримаємо:

$$p n v^{n-1} dv + v^n dp = 0; \quad v^{n-1} (n p dv + v dp) = 0, \quad \text{звідки:}$$

$$n p dv + v dp = 0.$$

Звідки:

$$n = - \frac{v dp}{p dv} = \frac{\delta l_n}{\delta l}, \quad (3.3)$$

тобто величина показника політропи виражає собою відношення корисної роботи (роботи переміщення) до термодинамічної роботи в даному процесі.

4. Графічне зображення політропних процесів.

Крива політропного процесу на $p-v$, $T-S$, ... діаграмах тощо називається **політропою**. Хід кривих політропних процесів показаний на $p-v$ – (рис.3.1) та $T-S$ – (рис. 3.2) діаграмах. На цих рис. до кривих віднесені позначення:

Рис. 3.1:

- (1) $n < 0$ $C_v < C_n < C_p$
- (2) $n = 0$ ($p = \text{const}$) $C_n = C_p$
- (3) $0 < n < 1$ $C_n > C_p$
- (4) $n = 1$ ($pV = \text{const}$) $C_n = C_t \rightarrow \pm \infty$
- (5) $1 < n < k$ $C_n < 0$
- (6) $n = k$ ($pV^k = \text{const}$) $C_n = C_s = 0$

Рис. 3.2:

- $0 < C_n < C_v$
- $C_n = C_v$ ($n \rightarrow \pm \infty$)
- $C_v < C_n < C_p$
- $C_n = C_p$ ($n = 0$) $p = \text{const}$
- $C_n > C_p$
- $C_t \rightarrow \pm \infty$ ($n = 1$) $T = \text{const}$

$$(7) n > k$$

$$C_n < 0$$

$$(8) n \rightarrow \pm\infty (V = \text{const}) C_n = C_V$$

$$C_n = 0 (n = k) S = \text{const}$$

Криві політропних процесів на діаграмі $p-v$ поділяються на групи гіпербол (при $n > 0$) і парабол (при $n < 0$).

Тут $\text{tg}\psi = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_n = n \frac{p}{v}$ і $\text{tg}\psi = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_n = \frac{T}{C_n}$ – політропа на $T-S$ діаграмі тим крутіша, чим менша теплоємність у даному політропному процесі.

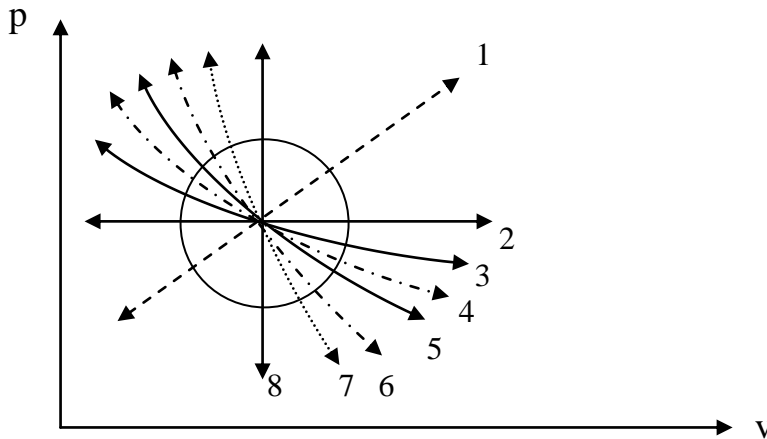


Рис. 3.1. Графічне зображення політропних процесів на $p-v$ діаграмі.

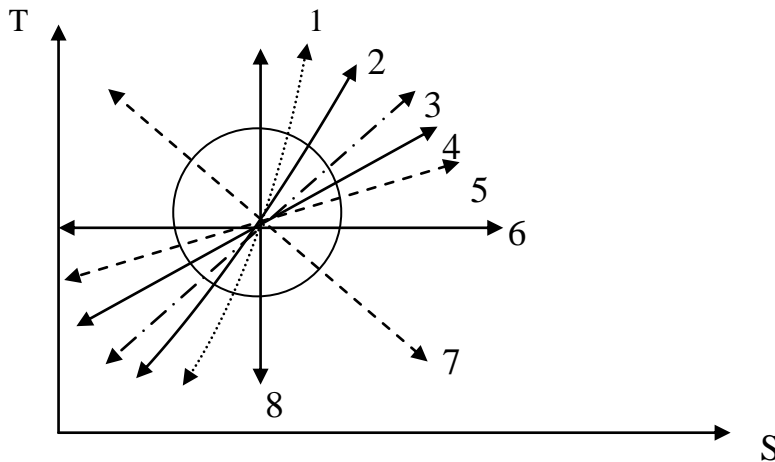


Рис. 3.2. Політропи на $T-S$ діаграмі (де C_j – теплоємність).

3.1.2. Параметри термодинамічних процесів

3.1.2.1. Робота як форма енергії.

1. **Основними характеристиками** (параметрами) термодинамічних процесів є кількість роботи і тепла. Ці величини виражають кількісну міру енергетичної (відповідно механічної і термічної) взаємодії робочого тіла із зовнішнім середовищем.

Кількісну міру енергії взаємодії dE будь якої форми руху можна визначити як добуток чинника інтенсивності на чинник екстенсивності (ємності), тобто через характерні первинні параметри таким чином:

$$dE = ydx, \quad (3.4)$$

де dx – зміна параметру x є ознакою наявності даної форми руху і зв'язана з проявом взаємодії даного виду між тілом і зовнішнім середовищем; чинник екстенсивності (розсіювання) даного виду взаємодії; координата стану (якщо величина x не змінюється ($dx=0$), то й немає і даного виду взаємодії між тілом і зовнішнім середовищем);

y – рушійна сила процесів взаємодії; рівність цієї величини для тіла і зовнішнього середовища є ознакою рівноваги між ними; якщо немає рівноваги (нерівновагові процеси), то різниця y характеризує напруженість процесу; чинник інтенсивності (підсилення) даного виду взаємодії робочого тіла і зовнішнього середовища; потенціал стану.

2. Робота. Означення і розмірність

Кількість енергії у формі роботи в термодинамічному процесі є мірою механічної взаємодії між робочим тілом і зовнішнім середовищем.

Найпростіший випадок обчислення роботи стосується рівновагових процесів, коли робоче тіло ззовні зазнає на поверхні, що його обмежує, рівномірного й нормально напрямленого тиску, який дорівнює тискові тіла, при чому не виконується робота на подолання процесів завихрення, удару, тертя,...: $l_T=0$. Робота процесу в цих умовах називається *термодинамічною*.

Позначення роботи: L [Дж];

питома робота:

$$\text{масова } l = \frac{L}{m} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг}} \right]; \quad (3.5)$$

$$\text{об'ємна } l' = \frac{L}{V} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3} \right]; \quad (3.6)$$

(якщо об'єм зведений до н.ф.у., то $l' \left[\frac{\text{Дж}}{\text{нм}^3} \right]$);

$$\text{мольна } l_\mu = \frac{L}{n} = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right]. \quad \dots \quad (3.7)$$

Розрахункова формула термодинамічної роботи:

$$\delta L = p dV; \quad (3.8)$$

питомої роботи:

$$\delta l = p dv, \quad (3.9)$$

де δL , δl – елементарна кількість роботи, яка виконується при нескінченно малій зміні об'єму. L не є параметром стану, а є функцією процесу, залежить від шляху процесу, від виду термодинамічного процесу, це є міра механічної взаємодії між робочим тілом і зовнішнім середовищем.

Тіло не володіє енергією у формі роботи як до, так і після процесу. Є термодинамічний процес – є виконання роботи тілом або над тілом; в середині

тіла не існує величини, яку можна було б назвати роботою тіла. L, l – енергія механічної взаємодії між робочим тілом і зовнішнім середовищем;

p – абсолютний тиск; термодинамічний параметр термодинамічного стану, рушійна сила, потенціал процесу механічної взаємодії між робочим тілом і зовнішнім середовищем; чинник інтенсивності (підсилення) цього процесу;

dV – зміна об'єму, координата стану, чинник екстенсивності (розсіяння) механічної взаємодії, яка має смисл механічного заряду.

Графічне зображення термодинамічної роботи показано на рис.3.3.

3. Для кінцевого процесу повна (сумарна) робота:

$$L_{x,1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV; \quad (3.10)$$

питома робота

$$l_{x,1 \rightarrow 2} = \int_{v_1}^{v_2} p dv, \quad (3.11)$$

де x – вид (хід, шлях) процесу, а $1 \rightarrow 2$ – перехід системи від 1 до термодинамічного 2 стану, процес від 1 до 2 точки.

Для використання рівнянь (3.10, 3.11) необхідно знати залежність $\phi(p, V)=0$, а тому ці рівняння мають смисл для внутрішньооборотних рівновагових процесів, тобто треба знати $p=f(v)$, але $p=p(v, T)$. А як змінюється температура – залежить від характеру процесу. Інакше кажучи, сам по собі інтеграл $\int_1^2 p dv$

ще не має сенсу, слід визначити, який термодинамічний процес розглядається.

Так, для ідеального газу термодинамічна робота дорівнює:

при $T=\text{const}$

$$L_{t,1 \rightarrow 2} = \int_{v_1}^{v_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{v_2}{v_1}; \quad (3.12)$$

при $p=\text{const}$

$$L_{p,1 \rightarrow 2} = \int_{v_1}^{v_2} p dv = p(v_2 - v_1); \quad (3.13)$$

або

$$L_{p,1 \rightarrow 2} = \int_{T_1}^{T_2} R dT = R(T_2 - T_1); \quad (3.14)$$

при $V=\text{const}$

$$L_{V,1 \rightarrow 2} = 0. \quad (3.15)$$

Як бачимо за (3.12-)-(3.15) результати цілком різні.

Для кругового процесу:

$$l_0 = \oint p dv \neq 0. \quad (3.16)$$

4. **Знак величини термодинамічної роботи** визначається зміною об'єму:

$$p \geq 0 \begin{cases} dV > 0 \text{ (робота розширення)} \Rightarrow L > 0; \\ dV < 0 \text{ (робота стиску)} \Rightarrow L < 0. \end{cases}$$

Не вся термодинамічна робота може бути використана – частина її витрачається на витіснення газу, рідини або твердого тіла. Тоді можна вести мову про **корисну** роботу, яка дорівнює термодинамічній роботі за вирахуванням роботи витіснення:

$$\delta l_k = \delta l - \delta l_g;$$

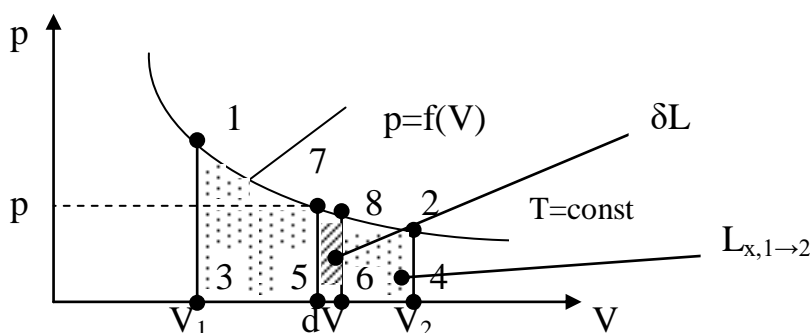


Рис. 3.3. Графічне зображення термодинамічної роботи в p-V-координатах.

$$l_{K,x,1 \rightarrow 2} = l_{x,1 \rightarrow 2} - l_{g,x,1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} p dv - (p_2 V_2 - p_1 V_1); \quad (3.17)$$

$$p dv = d(pv) - v dp, \quad \int_{V_1}^{V_2} p dv = \int_1^2 d(pv) - \int_{P_1}^{P_2} v dp; \quad (3.18)$$

$$l_{K,x,1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} p dv - (p_2 V_2 - p_1 V_1) = - \int_{P_1}^{P_2} v dp. \quad (3.19)$$

5. **Термодинамічна робота** ($l; l_r = 0$) називається в зразкових процесах **теоретичною роботою**.

6. **Робота в дійсних процесах** – називається **ефективною роботою**, коли враховується робота по подоланню опорів тертя, дифузії, завихрення, в'язкості, теплопровідності, Джоулевого тепла, тепла фазових переходів і хемічних реакцій, тепла за рахунок проходження електричного струму тощо. $l_r > 0$, бо l_r належить до односторонньо напрямлених процесів і впливів і може змінювати знак:

$$\delta l_{ef} = \delta l - \delta l_r = p dv - l_r. \quad (3.20)$$

7. **Робота переміщення**, коли робоче тіло перетікає з ємності одного тиску (p_1) до ємності іншого тиску (p_2), то ці процеси супроводжуються енергообміном між робочим тілом і зовнішнім середовищем, а робота при цьому носить назву «робота переміщення l_n »:

$$L_n = - \int_{P_1}^{P_2} V dp \quad \text{або} \quad l_n = - \int_{P_1}^{P_2} v dp. \quad (3.21)$$

8. Геометричний образ роботи переміщення показаний на рис. 3.4.

Знак роботи переміщення визначається характером зміни тиску в процесі переходу. Робота $l_n > 0$ додатна при переході робочого тіла в ємність зниженого тиску ($dp < 0$) і від'ємна $l_n < 0$ при переході робочого тіла в ємність підвищеного тиску ($dp > 0$).

Робота переміщення дорівнює термодинамічній роботі за вирахуванням зміни потенціальної енергії тиску ($p_2v_2 - p_1v_1$):

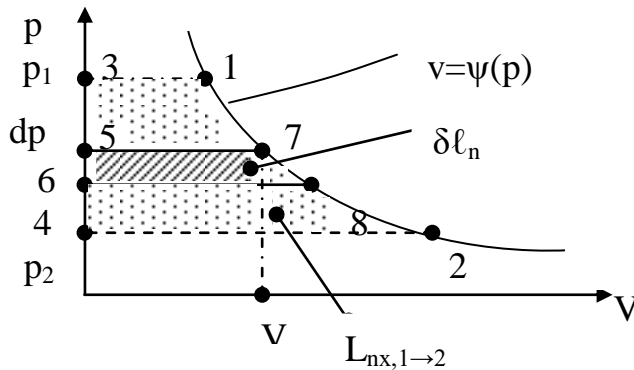


Рис. 3.4. Геометричний образ роботи переміщення.

$$\delta l_n = -vdp = pdv - d(pv) = \delta l - d(pv). \quad (3.22)$$

Якщо $\delta l = 0$, то $\delta l_n = -d(pv)$ дорівнює $d(pv)$ – енергетичному запасові робочого тіла.

3.1.2.2. Тепло як форма енергії

Позначення **тепла** Q [Дж]; питомого тепла:

$$\text{масове } q = \frac{Q}{m} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг}} \right], \quad (3.23)$$

$$\text{об'ємне } q' = \frac{Q}{V} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3} \right] \text{ (якщо об'єм зведений до н.ф.у., то } q' \left[\frac{\text{Дж}}{\text{нм}^3} \right]), \quad (3.24)$$

$$\text{мольне } q_\mu = \frac{Q}{n} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right]. \quad (3.25)$$

1. Кількість тепла в термодинамічному процесі є **мірою** термічної взаємодії між робочим тілом і зовнішнім середовищем

- Розрахункова формула тепла $\delta Q = TdS$; (3.26)

питомого тепла $\delta q = Tds$, (3.27)

де T – температурна функція стану; рушійна сила процесу термічної взаємодії, що визначає його напрямок; чинник інтенсивності (підсилення) термічної взаємодії між тілами системи; потенціал стану;

S – термічна координата стану – ентропія, яка має тут смисл термічного заряду; чинник екстенсивності (розсіювання) термічної взаємодії;

δQ , δq – елементарна кількість енергії у формі тепла, яка передається при нескінченно малій зміні ентропії, Q – **не є параметром стану**, а є функцією процесу; залежить від шляху, виду процесу.

Тіло не володіє енергією у формі тепла як до, так і після процесу. Є термодинамічний процес, є смисл говорити про передачу енергії у формі тепла.

Не існує величини, яку можна назвати теплом тіла. Q, q – енергія термічної взаємодії між робочим тілом і зовнішнім середовищем.

Для кінцевого процесу сумарне тепло:

$$\left. \begin{aligned} \delta Q = TdS \Rightarrow Q_{x,1 \rightarrow 2} &= \int_{t_1}^{t_2} TdS, \\ \text{питоме тепло} \quad \delta q = Tds \Rightarrow q_{x,1 \rightarrow 2} &= \int_{t_1}^{t_2} Tds, \end{aligned} \right\} \quad (3.28)$$

де x – вид (хід, шлях) процесу.

- Для використання цього рівняння треба знати залежність $\varphi(T, S) = 0$, а тому це рівняння має сенс лише для внутрішньооборотних (рівновагових) процесів, якщо тільки зміна T описує зміну температурного стану робочого тіла.

- Для кругового процесу

$$q = \oint Tds \neq 0. \quad (3.29)$$

2. **Знак величини** тепла залежить від зміни ентропії:

$$T \geq 0 \left\{ \begin{aligned} dS > 0 \Rightarrow \delta q > 0 & \text{ – процес збільшення ентропії відповідає підведенню} \\ & \text{ енергії у формі тепла до робочого тіла від зовнішнього середовища} \\ & \text{ (кількість тепла позитивна);} \\ dS < 0 \Rightarrow \delta q < 0 & \text{ – процес зменшення ентропії відповідає відведенню} \\ & \text{ енергії у формі тепла від робочого тіла до зовнішнього} \\ & \text{ середовища (кількість тепла вважається від'ємною).} \end{aligned} \right.$$

Графічне означення тепла в T - S координатах показано на рис. 3.5.

3. **Тепло** – це кількість енергії, що отримує або віддає термодинамічна система (робоче тіло) під час теплообміну. Поруч з роботою кількість тепла є **мірою** зміни внутрішньої енергії системи.

4. **На відміну** від внутрішньої енергії U (однозначної функції параметрів стану) кількість тепла Q , що є лише однією із складових повної зміни U у фізичному процесі, не може бути представлена у вигляді різниці значень будь якої функції параметрів стану. Тому, елементарна кількість тепла, яке відповідає елементарній зміні стану тіла, не може бути диференціалом будь-якої функції параметрів стану.

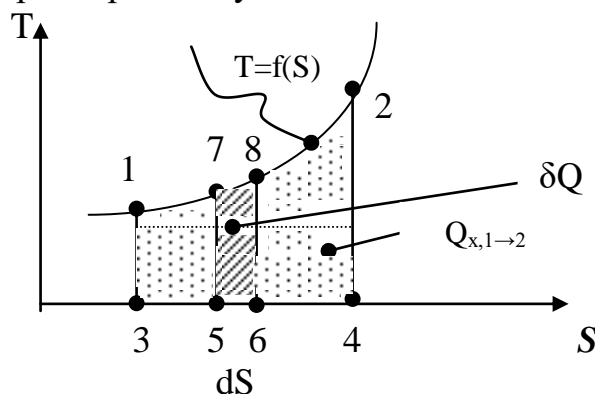


Рис. 3.5. Графічне означення тепла в T - S координатах.

5. При оборотніх процесах елементарна кількість енергії у формі тепла:

$$\delta Q = TdS. \quad (3.30)$$

Таким чином, передача системі певної кількості енергії у формі тепла еквівалентна передачі системі певної кількості ентропії. Відвід від системи енергії у формі тепла еквівалентний зменшенню ентропії на певну величину.

Для необоротніх процесів:

$$\delta Q \leq TdS. \quad (3.31)$$

3.1.3. Загальні зауваги:

1. **Тепло і робота проявляються** лише при протіканні процесів, тобто при змінах стану системи. Вони є лише *формами передачі енергії*, а не самою енергією. Тому не має смислу говорити про «запас тепла» чи «запас роботи». Вірним буде твердження, що тіло при даному процесі звершує певну роботу або отримало певну кількість тепла.

2. **Робота і тепло** є дві форми енергії, два потоки енергії від одного тіла до другого. Сам процес виконання або витрати **роботи** є процес переходу енергії від одного тіла до другого. При перебігу теплових процесів одне тіло віддає енергію у формі тепла, а друге дістає її.

3. **Робота є організований потік енергії**, зумовлений проявом направлених макрофізичних рухів, **тепло** є неорганізований потік енергії, зумовлений проявом хаотичних мікрофізичних рухів.

4. У **термодинамічному процесі** енергія може передаватися одночасно в формі **Q** і **L**.

5. **Робота L** безпосередньо перетворюється в інші форми енергії, в тому числі і **Q**.

6. **Тепло Q** не може безпосередньо перетворюватися в роботу **L**, а лише через інші форми енергії, наприклад **U**.

3.2. ПЕРШЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМІКИ

3.2.1. Нульове начало термодинаміки (постулат)

Формулювання нульового начала термодинаміки

Для ізольованої термодинамічної системи, яка знаходиться в рівноваговому стані, температура всіх її частин однакова. Якщо ізольована система знаходиться у нерівноваговому стані, температура її частин різна, але з часом енергія у формі тепла або в інших формах самочинно переходить від більш нагрітих частин системи до менш нагрітих, і цей процес продовжується до тих пір, поки не настане теплова рівновага, тобто поки не вирівняються температури всіх її частин.

3.2.2. Перше начало термодинаміки і форми запису

3.2.2.1. Формулювання першого начала

Енергетична еквівалентність тепла і роботи доведена дослідним шляхом Юліусом Робертом Майєром (1842р.) і Джеймсом Джоулем (1843-1850рр.). Перше начало термодинаміки вперше сформульовано Саді Карно (1824р.), а потім в достатньо явній формі Германом Гельмгольцем (1847р.).

Перше начало термодинаміки є однією з окремих форм виразу фундаментального закону Природи збереження і перетворення енергії, який носить узагальнений характер, що прикладений до теплових явищ. Тому формулювання цього закону є, разом з тим, і формулюванням першого начала термодинаміки:

1. Енергія не створюється і не зникає, але має безмежну здатність перетворюватися з однієї форми в іншу в різних фізичних і хемічних процесах. Якщо певна кількість енергії зменшиться в одній системі, то на таку ж кількість її збільшиться в іншій системі.
2. Для ізольованої термодинамічної системи, яка знаходиться у рівновазі, повна її енергія є величина стала при будь-яких процесах, що відбуваються в системі:

$$E = \text{const.} \quad (3.32)$$

3. Для кінцевого процесу в ізольованій системі повна енергія початкового стану дорівнює повній енергії кінцевого стану:

$$E_1 = E_2; \quad (3.33)$$

$$E_2 - E_1 = 0. \quad (3.34)$$

4. Якщо система замкнена у непрониклу адіабатну оболонку і переходить із стану термодинамічної рівноваги, що визначається параметрами p_1, v_1, \dots , у новий стан рівноваги з параметрами p_2, v_2, \dots , то робота, що виконана при цьому, завжди є однаковою – вона не залежить від шляху переходу, а лише від початкового і кінцевого станів.

У замкнутій системі робота L виконується за рахунок зменшення внутрішньої енергії системи:

$$\delta L = -dU; \quad (3.35)$$

$$L_{g,1 \rightarrow 2} = U_1 - U_2. \quad (3.36)$$

5. Якщо система при термодинамічному процесі повернеться у початковий стан (початковий і кінцевий стани однакові), то робота циклу буде дорівнювати нулю:

$$\oint \delta L = -\oint dU; \quad (3.37)$$

$$L_0 = U_1 - U_1 = 0. \quad (3.38)$$

6. Інакше кажучи, неможливо одержати відмінну від нуля роботу, не змінюючи стан робочого тіла, бо ніякими перетвореннями енергії неможливо збільшити її загальну кількість.

7. Якщо система не є ізольованою, то, внаслідок енергетичної взаємодії із зовнішнім середовищем, повна енергія кінцевого стану E_2 дорівнює повній енергії початкового стану E_1 плюс сума всіх енергій $\sum_{i=1}^n \Delta E_i$, що система отримала внаслідок взаємодії із зовнішнім середовищем:

$$E_2 = E_1 + \sum_{i=1}^n \Delta E_i, \quad (3.39)$$

тобто, зміна повної енергії системи внаслідок взаємодії:

$$E_2 - E_1 = \sum_{i=1}^n \Delta E_i. \quad (3.40)$$

Сума енергетичних взаємодій складається з:

$$\sum_{i=1}^n \Delta E_i = \Delta E_k + \Delta E_p + \Delta U, \quad (3.41)$$

де ΔE_k – додаток енергії до системи від кінетичної енергії тіла в цілому;

ΔE_p – додаток до системи від потенціальної енергії положення тіла в цілому в силовому полі;

ΔU – зміна внутрішньої енергії системи.

Нехай $\Delta E_k = \Delta E_p = 0$, тоді приріст внутрішньої енергії відкритої системи і незамкнутого циклу, коли система не вертається у вихідний стан, можлива за рахунок двох форм енергії-роботи L і тепла Q . Тоді (3.41) запишемо так:

$$E_2 - E_1 = \Delta U = \Delta Q - \Delta L. \quad (3.42)$$

Для відкритої системи різниця між ΔQ і ΔL не дорівнює нулю і не залежить від шляху переходу між двома станами. Тоді перше начало сформулюємо так: приріст внутрішньої енергії системи, що взаємодіє із зовнішнім середовищем, дорівнює алгебраїчній сумі тепла і роботи.

8. У загальному випадку перехід системи з одного стану в інший пов'язаний з тим, що системі передається певна кількість тепла ΔQ і звершується системою робота ΔL над зовнішніми тілами.

У термодинамічному процесі кількість тепла дорівнює зміні внутрішньої енергії, доданій до зовнішньої (термодинамічної) роботи:

$$\Delta Q = \Delta L + \Delta U, \quad (3.43)$$

або в диференціальній формі:

$$\delta Q = dU + \delta L. \quad (3.44)$$

Вираз (3.44) носить назву загальної форми запису першого начала термодинаміки. Для питомих величин (наприклад, масових)

$$\delta q = du + \delta \ell. \quad (3.45)$$

Для кінцевого оборотнього процесу $1 \rightarrow 2$:

$$\int_1^2 \delta q = \int_1^2 \delta u + \int_1^2 \delta \ell; \quad (3.46)$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = (u_2 - u_1) + \ell_{x,1 \rightarrow 2}, \quad (3.47)$$

де x – вид процесу.

$$\text{Для циклу:} \quad \oint \delta q = \oint \delta \ell + \oint du; \quad (3.48)$$

$$q_0 = \ell_0, \quad (3.49)$$

де q_0 , ℓ_0 – тепло і робота циклу, а приріст внутрішньої енергії:

$$\oint du = 0. \quad (3.50)$$

Для реальних (необоротніх) процесів:

$$q_0 > \ell_0; \quad (3.51)$$

$$\text{Так як} \quad \delta L = p dV. \quad (3.52)$$

$$\delta \ell = p dv, \quad (3.53)$$

то запис (3.44) і (3.45) у формі:

$$\delta Q = dU + p dV; \quad (3.54)$$

$$\delta q = du + p dv \quad (3.55)$$

носить назву першої диференціальної форми запису першого начала термодинаміки, яка має відповідну першу інтегральну форму запису для даного кінцевого процесу:

$$\int_1^2 \delta q = \int_1^2 du + \int_{v_1}^{v_2} p dv; \quad (3.56)$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = (u_2 - u_1) + \int_{v_1}^{v_2} p dv. \quad (3.57)$$

Введемо другу характеристичну функцію стану – ентальпію H , h :

$$H = U + pV; \quad (3.58)$$

$$h = u + pv. \quad (3.59)$$

Після диференціювання (3.59), будемо мати:

$$dh = du + p dv + v dp. \quad (3.60)$$

Звідки:

$$du = dh - p dv - v dp. \quad (3.61)$$

Рівняння (3.61) підставимо у (3.55), отримаємо:

$$\delta q = dh - v dp. \quad (3.62)$$

Таким же чином отримаємо:

$$\delta Q = dH - V dp. \quad (3.63)$$

Рівняння (3.62) і (3.63) носять назву другої диференціальної форми запису першого начала термодинаміки, яка має відповідну другу інтегральну форму запису першого начала термодинаміки для даного кінцевого процесу:

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = (h_2 - h_1) - \int_{p_1}^{p_2} v dp. \quad (3.64)$$

3.3. РІВНЯННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО СТАНУ ГАЗІВ

3.3.1. Рівняння термодинамічного стану ідеальних газів

Окрім рівнянь Бойля-Маріюта, Гей-Люссака термодинамічний стан ідеального газу дає опис рівняння Карно-Клапейрона:

$$\text{для } m=1 \text{ кг} \quad pv=RT; \quad (3.65)$$

$$\text{для } m \text{ кг} \quad pV=mRT, \quad (3.66)$$

де m – маса газу;

R – питома газова стала, яка за (3.66) має розмірність:

$$R = \frac{pV}{mT} = \frac{\left[\frac{H}{M^2} \right] \left[M^3 \right]}{[кг] \cdot [K]} = \frac{[H \cdot M]}{[кг] \cdot [K]} = \left[\frac{Дж}{кг \cdot K} \right]. \quad (3.67)$$

Фізичний смисл питомої газової сталої визначається, якщо при $p=\text{const}$ (ізобарний процес), $m=\text{const}$ продиференціювати (3.66):

$$pdV=mRdT, \quad (3.68)$$

звідки:

$$R = \frac{pdV}{mdT}.$$

Прийнявши, що $m=1\text{кг}$, а $dT=1\text{К}$, будемо мати, що чисельник (3.68) чисельно дорівнює роботі ізобарного процесу і $R \equiv \delta L_p$.

Якщо мольна маса $\mu = \frac{m}{n}$, де n – число моль ідеального газу, то (3.66)

буде мати вигляд:

$$pV = \mu nRT. \quad (3.69)$$

Звідки:
$$p \frac{V}{n} = (\mu R)T \quad (3.70)$$

і далі
$$pV_\mu = R_\mu T, \quad (3.71)$$

де $V_\mu = \frac{V}{n}$ – мольний об'єм [$\text{м}^3/\text{моль}$];

$\mu R = R_\mu$ – універсальна газова стала $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$, яка має фізичний смисл

ізобарної роботи $dV_\mu=1$ моля ідеального газу при зміні його температури на $dT=1\text{К}$.

3.3.2. Рівняння термодинамічного стану реальних газів

Для опису термодинамічного стану реальних газів запропоновано понад 150 рівнянь.

- У першому наближенні одним із найпростіших рівнянь для помірної тиску і температури $T < T_k$ і $T \geq T_k$ є рівняння Яна ван-дер-Ваалса (van-der-Waals), яке враховує дві складові відмінностей реального газу від ідеального:

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = RT, \quad (3.72)$$

де T_k – критична температура реального газу;

$\frac{a}{V^2} = p_{\text{вн.}}$ [$\text{Н}/\text{м}^2$] – внутрішній (додатковий тиск);

b – стала, що враховує власний об'єм молекул;

a – стала, що враховує силу взаємодії між молекулами.

- Рівняння Вукаловича-Новікова враховує всі три складові відмінностей реального газу від ідеального:

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \left(1 - \frac{c^*}{VT \frac{3+2m^*}{2}} \right), \quad (3.73)$$

де сталі c^* , m^* враховують число неасоційованих молекул і подвійних асоціатів.

- Продуктивними рівняннями (особливо для високого тиску) є рівняння Бітті-Бриджмена:

$$pV^2 = RT \left(V + B_0 \left(1 - \frac{b_0}{V} \right) \right) \cdot \left(1 - \frac{c_0}{VT^3} \right) - A_0 \left(1 - \frac{a_0}{V} \right), \quad (3.74)$$

де B_0 , A_0 , a_0 , b_0 , c_0 – емпіричні коефіцієнти, які залежать від природи газу, та рівняння Боголюбова-Майєра:

$$pV = RT \left[1 - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{i}{i+1} \cdot \frac{B_i}{V^i} \right], \quad (3.75)$$

де B_i – виріальні коефіцієнти, які виражаються через потенціальну енергію взаємодії молекул певного газу і абсолютної температури; $i=2,3,4,..$ – номер виріального коефіцієнта.

Часто в розрахунках обмежуються двома виріальними коефіцієнтами:

$$pV = RT \left(1 - \frac{B_1}{V} - \frac{B_2}{V^2} \right), \quad (3.76)$$

де B_1 , $B_2=f(T)$ – перший і другий виріальний коефіцієнт.

Лекція 4 ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТЕПЛОЄМНОСТІ

Загальне означення теплоємності. Істинна і питома теплоємності. Обчислення кількості тепла за істинною і середньою теплоємностями. Лінійна і нелінійна залежність теплоємності від температури. Розрахунок теплоємності. Інтерполяційні рівняння теплоємності. Геометричні образи істинної і середньої теплоємностей. Геометричні образи ізохорної та ізобарної теплоємностей.

Зв'язок ізобарної та ізохорної теплоємностей. Рівняння Майєра для ідеального і неідеального газів. Зв'язок теплоємності з коефіцієнтом стискуваності газу.

Теплоємність під час оборотного політропного процесу ідеального газу. Диференціальні рівняння теплоємності. Залежність ізобарної та ізохорної теплоємностей від тиску та об'єму.

Зв'язок теплоємності з ентропією. Диференціальні рівняння ентропії.

Залежність теплоємності газів від температури. Залежність ізобарної та ізохорної теплоємностей газів від температури. Залежність теплоємності від атомності газів і температури. Обчислення теплоємності газової суміші ідеальних газів.

Теплоємність рідин. Теплоємність твердих тіл. Молекулярно-кінетична теорія. Закон Дюлонга і Пті. Квантова теорія Дебая. Теплоємність шарових структур: структури невзаємодіючих і взаємодіючих шарів.

4.1. Теплоємність. Означення

4.1.1. Методи обчислення кількості енергії у формі тепла

Для обчислення кількості тепла в термодинаміці користуються такими способами, які пов'язані з використанням:

1) внутрішньої енергії

$$\delta q = du + pdv ; \quad (4.1)$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = (u_2 - u_1) + \int_{v_1}^{v_2} pdv \quad (4.2)$$

2) ентальпії

$$\delta q = dh - vdp ; \quad (4.3)$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = (h_2 - h_1) - \int_{P_1}^{P_2} vdp \quad (4.4)$$

3) ентропії

$$\delta q = Tds ; \quad (4.5)$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = \int_{S_1}^{S_2} Tds . \quad (4.6)$$

Кількість тепла можна представити відповідною площиною на T-s діаграмі (рис.4.1).

Так як $T \geq 0$, то з (4.5), (4.6) випливає, що процес збільшення ентропії ($ds > 0$) відповідає підведенню енергії у формі тепла до робочого тіла від зовнішнього середовища ($\delta q > 0$; $q > 0$), а процес зменшення ентропії ($ds < 0$)

відповідає відведенню енергії у формі тепла від робочого тіла у зовнішнє середовище ($\delta q < 0$; $q < 0$).

4) теплоємности.

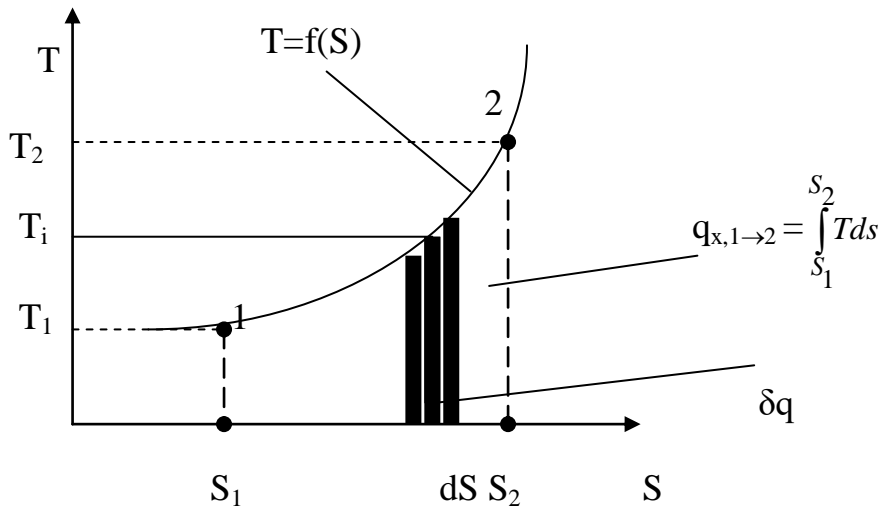


Рис.4.1. Кількість енергії у формі тепла за T- S діаграмою.

4.1.2. Загальне означення теплоємности. Істинна і питома теплоємности

Термінологія. Поняття «теплоємність» введено в науковий обіг французькими вченими Лавуазьє і Лапласом у 1783 році.

Термін «теплоємність» фактично означає ємність тепла – здатність тіла акумулювати, поглинати енергію, яка підводиться до нього у формі тепла.

Термін «теплоємність» лінгвістично несе в собі відбиток застарілих уявлень про природу тепла і теплопередачу – теорії теплороду (флогістону*) – особливої, нев’язкої, невидимої рідини, яка здатна переливатися від одного тіла до іншого в процесі теплообміну до встановлення однакового рівня цієї рідини (як у сполучених посудинах). І, отже, можна було говорити про кількість такої рідини, що міститься в тілі.

Загальне означення теплоємности. Теплоємністю в даному процесі називається відношення кількості енергії у формі тепла ΔQ в цьому процесі, що передається тілу або відводиться від нього, і викликає при цьому певну зміну температури, до відповідної зміни температури:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} . \tag{4.7}$$

Теплоємність є екстенсивною властивістю речовини, тобто такою, що залежить від кількості речовини (маси, об’єму, кількості моль).

Дійсно, величина теплоємности даного тіла тим більша, чим більше речовини містить це тіло: наприклад, теплоємність 10 кг води у 5 разів більша за теплоємність 2кг води.

* (від гр. *phlogistós*- горючий, займистий), в уявленні хеміків XVIII ст. гіпотетичне начало горючости. Згідно вчення про флогістон (засновник Г.Е.Шталь), всі займисті речовини (дерево, оліва) та метали (Cu, Fe, Pb, Sn) складаються із флогістону, який виділяється при згорянні або відпалі, і золи. Вчення про флогістон зіграло позитивну роль в узагальненні реакцій окиснення. Вчення було зруйноване працями А. Лавуаз’є в кінці XVIII ст.

Істинна теплоємність. Істинною теплоємністю у даному термодинамічному процесі x називається теплоємність, що відповідає безконечно малій зміні температури. Це відношення елементарної (безкінечно малої) кількості енергії у формі тепла δQ до безкінечно малої зміни температури dT :

$$C_x = \frac{\delta Q_x}{dT} \quad [\text{Дж/К}], \quad (4.8)$$

де $x \equiv p, v, t, u, h, s, q, k, n$ – характер (вид, шлях) термодинамічного процесу.

Фізичний смисл теплоємності полягає в тому, що при $dT=1\text{К} \Rightarrow C_x \equiv \delta Q_x$, тобто теплоємність – це величина, яка чисельно дорівнює кількості енергії у формі тепла в даному процесі x при зміні температури на 1К .

Якщо кількість тепла залежить від характеру процесу, той теплоємність теж залежить від нього.

Числові значення теплоємності знаходяться у певній залежності від характеру процесу і визначаються так:

при $T = \text{const}, dT = 0$ з (4.8) випливає, що

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{при } \delta Q_t > 0, \text{ то } C_t \rightarrow +\infty \\ \text{при } \delta Q_t < 0, \text{ то } C_t \rightarrow -\infty; \end{array} \right.$$

при $\delta Q = 0, Q = 0$ і оборотного процесу теплоємність $C_s = 0$.

Для термодинамічного процесу $Q_\Sigma = Q + Q_{\text{вн.}}$,

де Q_Σ – сумарне тепло;

Q – тепло, що підведене до тіла ззовні або відведене від тіла у зовнішнє середовище;

$Q_{\text{вн.}}$ – тепло, що пов'язано із необоротністю процесу.

Якщо адіабатний процес оборотний, то $Q = Q_{\text{вн.}} = 0, Q_\Sigma = 0$, тоді й $C_s = C_q = 0$; якщо адіабатний процес необоротний, то $Q = 0$, а $Q_{\text{вн.}} \neq 0$, тоді й $Q_\Sigma \neq 0$.

Для інших процесів:

якщо

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta Q_x > 0, dT > 0, \text{ або} \\ \delta Q_x < 0, dT < 0, \text{ то теплоємність } C_x > 0; \end{array} \right.$$

а якщо

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta Q_x > 0, dT < 0, \text{ або} \\ \delta Q_x < 0, dT > 0, \text{ то теплоємність } C_x < 0. \end{array} \right.$$

Таким чином, теплоємність приймає числові значення на всій числовій вісі [визначена на всьому числовому інтервалі $C_x (-\infty, \infty)$].

Питома теплоємність. Теплоємність, що віднесена до одиниці кількості речовини носить назву питомої. Це вже є характеристика інтенсивних властивостей речовини, тобто величина питомої теплоємності не залежить від кількості речовини тіла. Відповідно розрізняють такі питомі теплоємності:

1. Масову (віднесену до 1кг речовини):

$$C_x = \frac{\delta Q_x}{m dT} = \frac{\delta q_x}{dT} \quad [\text{Дж/кг}\cdot\text{К}], \quad (4.9)$$

де m – маса речовини.

Фізичний зміст масової теплоємності визначимо при умові, що $m = 1\text{ кг}$, $dT = 1\text{ К}$, то $C_x \equiv \delta Q_x$.

Масова теплоємність – це величина, яка чисельно дорівнює кількості енергії у формі тепла, що підводиться і поглинається 1 кг тіла і викликає зміну температури на 1 К .

2. Об'ємну (віднесену до 1 м^3 речовини):

$$C'_x = \frac{\delta Q_x}{V dT} \quad [\text{Дж}/\text{м}^3 \cdot \text{К}], \quad (4.10)$$

де V – об'єм тіла.

Величину об'єму тіла необхідно привести до нормальних фізичних умов ($t_H = 0^\circ\text{C}$; $p_H = 760\text{ мм. рт. ст.}$): $V = V_H$, тоді:

$$C'_x = \frac{\delta Q_x}{V_H dT} = \frac{\delta q_x}{dT} \quad [\text{Дж}/\text{м}^3_H \cdot \text{К}]; \quad (4.11)$$

3. Мольну (віднесену до 1 моля речовини):

$$C_{\mu x} = \frac{\delta Q_x}{n dT} = \frac{\delta q_{\mu x}}{dT} \quad [\text{Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}], \quad (4.12)$$

де n – кількість моль речовини.

Між питомими теплоємностями існують певні співвідношення, які можна встановити за допомогою аналізу розмірностей. Наприклад, необхідно встановити співвідношення між масовою C_x , об'ємною C'_x і мольною $C_{\mu x}$ теплоємностями, взявши за ядро масову теплоємність C_x . Тобто, необхідно знайти множники в рівнянні:

$$C_x = \{?\} \cdot C'_x = \{?\} \cdot C_{\mu x}. \quad (4.13)$$

Запишемо розмірності цих величин:

$$C_x \quad [\text{Дж}/\text{кг} \cdot \text{К}]; \quad C'_x \quad [\text{Дж}/\text{м}^3 \cdot \text{К}]; \quad C_{\mu x} \quad [\text{Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}].$$

Розмірності тотожні, якщо (згідно (4.13)):

$$[\text{Дж}/\text{кг} \cdot \text{К}] = \{[\text{м}^3/\text{кг}]\} [\text{Дж}/\text{м}^3 \cdot \text{К}] = \{[\text{моль}/\text{кг}]\} [\text{Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}].$$

Розпізнаємо образи величин, що в $\{?\}$, за їх розмірностями:

$$\{[\text{м}^3/\text{кг}]\} \Rightarrow \{v\} = \{1/\rho\} \quad (\text{де } v \text{ – питомий об'єм; } \rho \text{ – густина});$$

$$\{[\text{моль}/\text{кг}]\} \Rightarrow \{1/\mu\} \quad (\text{де } \mu \text{ – молярна маса}).$$

Тоді рівняння (4.13) набуває вигляду:

$$c_x = v \cdot c'_x = \left(\frac{c'_x}{\rho} \right) = \frac{1}{\mu} c_{\mu x} \quad (4.14)$$

4.1.3. Обчислення кількості тепла за істинною і середньою теплоємностями

Означення істинної теплоємності використовується для обчислення кількості тепла. З (4.9) випливає, що

$$\delta q_x = c_x dT. \quad (4.15)$$

Для кінцевого процесу x сумарна кількість тепла дорівнює:

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = \int_{t_1}^{t_2} c_x dT, \quad (4.16)$$

де t – температура за шкалою Цельсія.

Якщо c_x не залежить від температури (рис.4.2), то площа $F(t_1,1,2,t_2)$ чисельно дорівнює кількості тепла процесу x :

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = c_x (t_2 - t_1). \quad (4.17)$$

Що є, безумовно, ідеалізацією. В цьому випадку поняття істинної і середньої теплоємності співпадають.

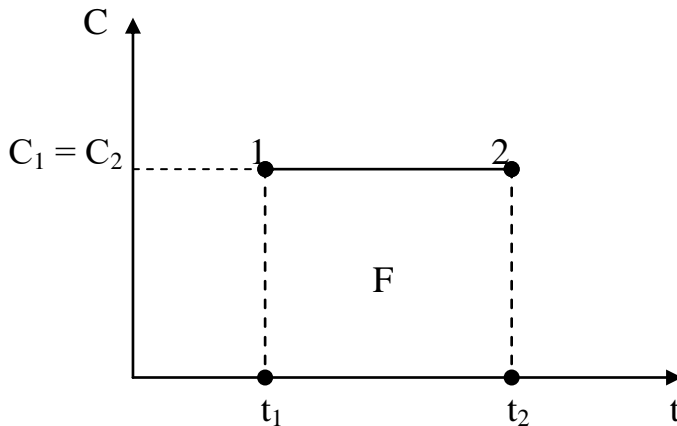


Рис.4.2. Залежність теплоємності від температури при $c(t) = \text{const}$.

Якщо c_x залежить від температури (рис.4.3), то площа $F(t_1,1,2,t_2)$ чисельно дорівнює кількості тепла процесу x :

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = \int_{t_1}^{t_2} c_x dT.$$

І для того, щоби обчислити цей інтеграл, необхідно мати аналітичний вираз $c_x = f(t)$.

Результати експерименту по визначенню теплоємності апроксимують многочленом k -го порядку:

$$c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2 + b_{111} t^3 + \dots + b_{1\dots 1} t^k, \quad (4.18)$$

$$\text{або} \quad c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^{-2} + b_{111} t^{-3} + \dots + b_{1\dots 1} t^{-k}, \quad (4.19)$$

де $c_x = b_0, b_1, b_{11}, \dots$ – емпіричні коефіцієнти, які мають певні значення для даного інтервалу температур.

Часто достатньо наближення другого порядку:

$$c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2; \quad (4.20)$$

$$c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^{-2}, \quad (4.21)$$

або іноді і першого порядку:

$$c_x = b_0 + b_1 t. \quad (4.22)$$

Для (4.22) b_0 і b_1 можна визначити графічно (рис.4.3).

Кількість тепла, що витрачається на нагрів n моль речовини від t_1 до t_2 , визначається співвідношеннями:

з (4.20)

$$Q_{x,1 \rightarrow 2} = n \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t + b_{11} t^2) dT = n \left[b_0(t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2}(t_2^2 - t_1^2) + \frac{b_{11}}{3}(t_2^3 - t_1^3) \right]; \quad (4.23)$$

з (4.21)

$$Q_{x,1 \rightarrow 2} = n \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t + b_{11} t^{-2}) dT = n \left[b_0(t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2}(t_2^2 - t_1^2) + b_{11} \left(\frac{t_2 - t_1}{t_1 t_2} \right) \right];$$

$$\text{з (4.22)} \quad Q_{x,1 \rightarrow 2} = n \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t) dT = n \left[b_0(t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2}(t_2^2 - t_1^2) \right]. \quad (4.24)$$

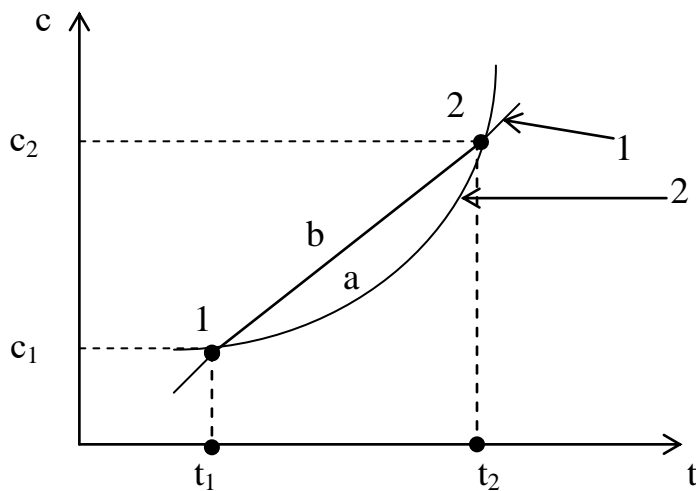


Рис.4.3. Залежність теплоємності від температури при $c = \text{var} \neq \text{const}$:
1 – лінійна залежність; 2 – нелінійна залежність.

Але часто аналітичний вигляд функції $c_x = f(t)$ невідомий, тоді для обчислення кількості тепла користуються означенням середньої теплоємності, яка визначена для кінцевого інтервалу температур (рис. 4.3):

$$c_{\text{mx}} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c_x dT}{t_2 - t_1} = \frac{q_{x,1 \rightarrow 2}}{t_2 - t_1}. \quad (4.25)$$

Вираз (4.25) характеризує в загальному вигляді зв'язок між середньою та істинною теплоємностями. Тоді,

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = c_{\text{mx}} \Big|_{t_1}^{t_2} \cdot (t_2 - t_1). \quad (4.26)$$

Зауважимо, що питомі теплоємності (масова, об'ємна, мольна) визначені як для істинної, так і середньої теплоємностей.

Експериментально знайдені (або теоретично розраховані) величини середніх теплоємностей можуть бути зведені в таблиці (табульовані), але при цьому необхідний перебір всіх сполучень температур. Тому, при табулюванні необхідно задатися початковою (реперною) точкою, наприклад $t_0 = 0^\circ\text{C}$.

Знайдемо співвідношення істинної і середньої теплоємностей за допомогою рівнянь (4.16), (4.25), (4.26):

$$c_{mx}\Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{q_{x,1\rightarrow 2}}{t_2 - t_1} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c_x dT}{t_2 - t_1} = \frac{\int_0^{t_2} c_x dT - \int_0^{t_1} c_x dT}{t_2 - t_1} = \frac{q_{x,0\rightarrow 2} - q_{x,0\rightarrow 1}}{t_2 - t_1} =$$

$$= \frac{c_{mx}\Big|_0^{t_2}(t_2 - t_0) - c_{mx}\Big|_0^{t_1}(t_1 - t_0)}{t_2 - t_1} = \frac{c_{mx}\Big|_0^{t_2} t_2 - c_{mx}\Big|_0^{t_1} t_1}{t_2 - t_1}. \quad (4.27)$$

Таким чином, рівняння (4.27) дозволяє за табличними даними розрахувати значення середньої теплоємності для будь якого інтервалу температур. Тоді, з (4.26) витікає розрахунок тепла за допомогою середньої теплоємності:

$$q_{x,1\rightarrow 2} = C_{mx}\Big|_0^{t_2} t_2 - C_{mx}\Big|_0^{t_1} t_1, \quad (4.28)$$

$$\text{якщо } p = \text{const} \quad q_{p,1\rightarrow 2} = C_{mp}\Big|_0^{t_2} t_2 - C_{mp}\Big|_0^{t_1} t_1 = h_2 - h_1, \quad (4.29)$$

$$\text{якщо } v = \text{const} \quad q_{v,1\rightarrow 2} = C_{mv}\Big|_0^{t_2} t_2 - C_{mv}\Big|_0^{t_1} t_1 = u_2 - u_1. \quad (4.30)$$

Якщо реперна (характеристична) температура $t_0 = 298\text{K}$ (точно $298,15\text{K}$), то:

$$c_{mx}\Big|_{T_1}^{T_2} = c_{mx}\Big|_{298}^{T_2} \frac{T_2 - 298}{T_2 - T_1} - c_{mx}\Big|_{298}^{T_1} \frac{T_1 - 298}{T_2 - T_1};$$

$$q_{x,1\rightarrow 2} = C_{mx}\Big|_{298}^{T_2} (T_2 - 298) - C_{mx}\Big|_{298}^{T_1} (T_1 - 298)$$

Якщо реперна температура є потрійна точка **a** (для води $t_a = 0,01^\circ\text{C}$), то

$$c_{mx}\Big|_{t_1}^{t_2} = c_{mx}\Big|_{t_a}^{t_2} \cdot \frac{t_2 - t_a}{t_2 - t_1} - c_{mx}\Big|_{t_a}^{t_1} \cdot \frac{t_1 - t_a}{t_2 - t_1};$$

$$q_{x,1\rightarrow 2} = c_{mx}\Big|_{t_a}^{t_2} (t_2 - t_a) - c_{mx}\Big|_{t_a}^{t_1} (t_1 - t_a).$$

Для визначення істинної теплоємності за середньою необхідно продиференціювати за температурою:

$$C_x = \frac{d\left[C_{mx}\Big|_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1)\right]}{dt}. \quad (4.31)$$

За емпіричними даними середню теплоємність розраховують за формулою:

$$C_{mp}\Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} C_p dT$$

а) за інтерполяційним рівнянням $C_p = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2 + b_{111} t^3$

$$C_{mp}\Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t + b_{11} t^2 + b_{111} t^3) dt =$$

$$= \frac{1}{t_2 - t_1} \left[b_0(t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2}(t_2^2 - t_1^2) + \frac{b_{11}}{3}(t_2^3 - t_1^3) + \frac{b_{111}}{4}(t_2^4 - t_1^4) \right] =$$

$$= \frac{1}{t_2 - t_1} \left[b_0(t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2}(t_2 - t_1)(t_2 + t_1) + \frac{b_{11}}{3}(t_2 - t_1)(t_1^2 + t_1t_2 + t_2^2) + \frac{b_{111}}{4}(t_2 - t_1)(t_2 + t_1)(t_2^2 + t_1^2) \right] =$$

$$= b_0 + \frac{b_1}{2}(t_1 + t_2) + \frac{b_{11}}{3}(t_2^2 + t_1t_2 + t_1^2) + \frac{b_{111}}{4}(t_1 + t_2)(t_1^2 + t_2^2);$$

б) за інтерполяційним рівнянням $C_x = \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_1t + \mathbf{b}_{11}t^2$

$$C_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} = b_0 + \frac{b_1}{2}(t_1 + t_2) - \frac{b_{11}}{t_1 t_2};$$

в) за інтерполяційним рівнянням $C_x = \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_1t + \mathbf{b}_{11}t^2$

$$C_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} = b_0 + \frac{b_1}{2}(t_1 + t_2) + \frac{b_{11}}{3}(t_1^2 + t_1t_2 + t_2^2);$$

г) за інтерполяційним рівнянням $C_x = \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_1t$

$$C_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} = b_0 + \frac{b_1}{2}(t_1 + t_2).$$

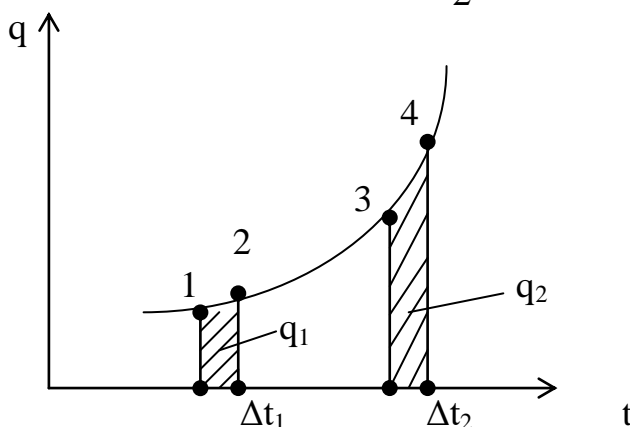


Рис.4.4. Залежність кількості тепла від температурної ділянки та інтервалів температурного визначення процесу.

Але обчислення кількості тепла з використанням середньої теплоємності має недоліки, так як кількість тепла і середня теплоємність залежать від інтервалу температур Δt та певної температурної ділянки визначення процесу (рис.4.4): **а**) якщо $\Delta t_1 = \Delta t_2$, то $q_{x, 1 \rightarrow 2} < q_{x, 3 \rightarrow 4}$; **б**) якщо $\Delta t_1 < \Delta t_2$, то $q_{x, 1 \rightarrow 2} > q_{x, 3 \rightarrow 4}$.

4.1.4. Геометричні образи істинної і середньої теплоємностей

Графічно співвідношення істинної та середньої теплоємностей показано на

рис.4.3 в координатах $c-t$ [тут площа $F(t_1, 1, a, 2, t_2) = \int_{t_1}^{t_2} c_x dT = q_{x, 1 \rightarrow 2} \approx F$

$(t_1, 1, b, 2, t_2) = c_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1)$], а на рис.4.5 показано графічне співвідношення істинної та середньої теплоємностей в координатах $q-t$.

У зв'язку із нелінійною залежністю $C = f(t)$ крива $q = g(t)$ не є прямою лінією, то середня теплоємність на рис.4.5 може бути пояснена як $\text{tg } \beta$ між січною, що проходить через точки 1 і 2, та віссю абсцис, а істинні теплоємності при t_1 і t_2 – як $\text{tg } \alpha_1$ і $\text{tg } \alpha_2$ між відповідними дотичними та віссю абсцис.

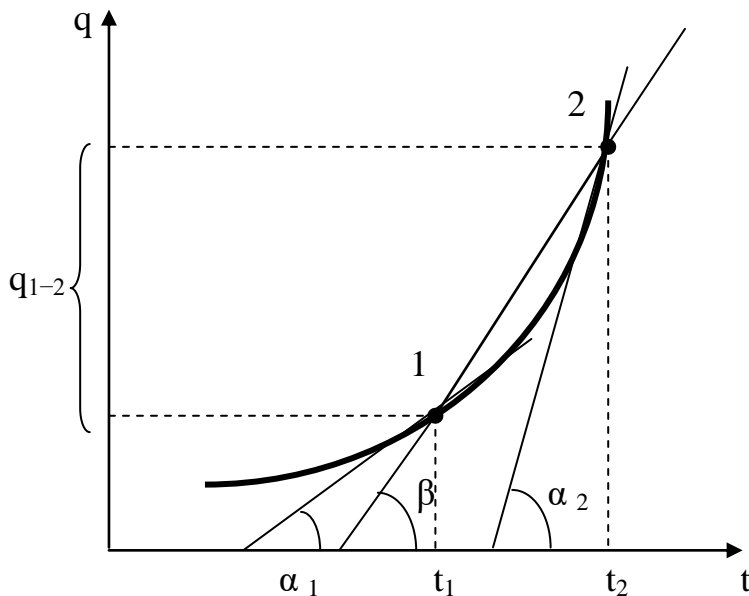


Рис.4.5. Геометричні образи істинної та середньої теплоємностей в координатах $q-t$.

4.2. Ізобарна та ізохорна теплоємності. Рівняння Майєра

4.2.1. Геометричні образи ізохорної та ізобарної теплоємностей

Визначимо геометричний образ теплоємності в $T-S$ координатах. З математичного аналізу відомо, що піддотичною до кривої $y = f(x)$ в точці 1 є направлений відрізок \mathbf{ba} (рис.4.6), абсолютна величина якого дорівнює відношенню значення функції до її першої похідної в цій точці:

$$|\overline{ba}| = \left| -\frac{y(x_1)}{y'(x_1)} \right| = \frac{y(x_1)}{y'(x_1)}.$$

Це визначення прикладемо до $T-s$ діаграми процесів $v=\text{const}$ і $p=\text{const}$ (рис.4.7). З рис.4.7 видно, що піддотична \mathbf{ba} до кривої $T=f(S)_V$ для ізохорного процесу за абсолютною величиною дорівнює:

$$|\overline{ba}| = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V} = \frac{T}{\text{tg } \alpha} = \left(\frac{T \partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = C_V,$$

а піддотична \mathbf{df} до кривої $T=f(S)_P$ для ізобарного процесу за абсолютною величиною дорівнює:

$$|\overline{df}| = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P} = \frac{T}{\text{tg } \beta} = \left(\frac{T \partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = C_P.$$

Таким чином, теплоємність процесу на $T-S$ діаграмі графічно визначається абсолютною величиною піддотичної до лінії процесу. З'ясуємо

взаємне розташування на T-S діаграмі ізохори та ізобари, які проходять через точки 1 або 2 відповідно (рис. 4.7):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} = \operatorname{tg} \alpha; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P} = \operatorname{tg} \beta;$$

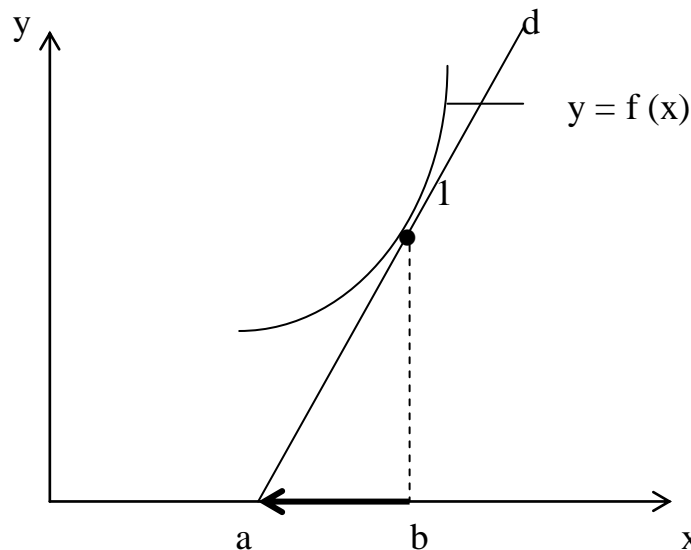


Рис.4.6. Визначення піддотичної до кривої $y = f(x)$ в точці 1:
ad – дотична, **ba** – піддотична.

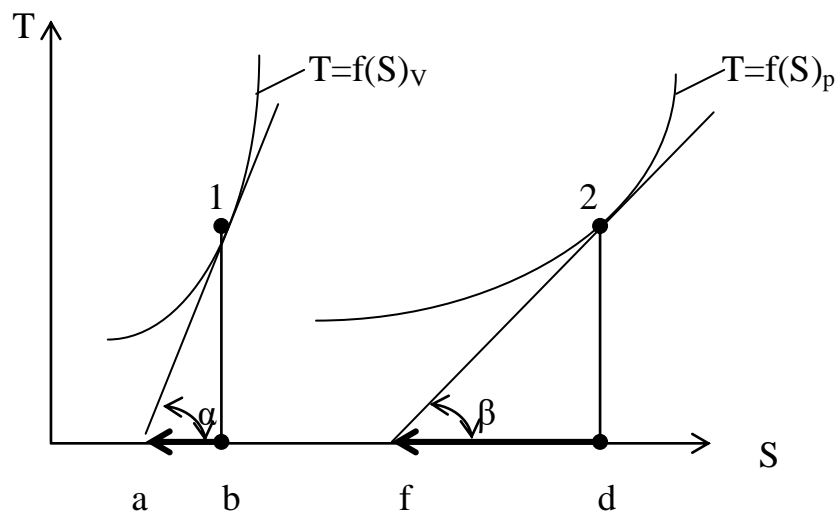


Рис.4.7. Геометричні образи ізохорної ($| \mathbf{ba} |$) та ізобарної ($| \mathbf{df} |$) теплоємностей.

Так як $C_P > C_V$, то $T/C_P < T/C_V$, тоді й $\operatorname{tg} \beta < \operatorname{tg} \alpha$, відповідно $\beta < \alpha$, (для $p = \text{const}$ і $v = \text{const}$ відповідно при решта рівних умовах). Звідси випливає, що на T-S діаграмі ізохора проходить більш стрімко, ніж ізобара.

Коли дотична до лінії процесу на T-S діаграмі утворює з віссю абсцис (ентропії) гострий кут, то теплоємність в даному процесі $C > 0$, а якщо тупий кут, то $C < 0$. Для ізотермічного процесу ($T = \text{const}$) $C_t \rightarrow \pm \infty$, тоді $\operatorname{tg} \alpha = T/C_t \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow 0 \dots^\circ$; для адіабатного процесу ($q = 0$) $C_S \rightarrow 0$, тоді $\operatorname{tg} \alpha = T/C_S \rightarrow \infty$, $\alpha \rightarrow 90 \dots^\circ$.

Таким чином, кутовий коефіцієнт кривої процесу на T-S діаграмі визначається величиною теплоємності цього процесу: у даній точці крива процесу проходить тим стрімчаго, чим менша теплоємність.

4.2.2. Зв'язок ізобарної та ізохорної теплоємностей

4.2.2.1. Рівняння Майєра для ідеального газу

1. Ізохорна та ізобарна теплоємності

Для ідеального газу $h=f(T)$, $u=f(T)$, $c=f(x, T, N)$, де N- атомність газу.

а) із першої форми запису першого начала термодинаміки:

$$\delta q = du + p dv \quad (4.32)$$

для ізохорного процесу ($v=\text{const}$, $dv=0$) витікає, що

$$\delta q_V = du \quad (4.33)$$

і далі

$$\frac{\delta q_V}{dT} = c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V.$$

Для ідеального газу

$$c_V = \frac{du}{dT}. \quad (4.34)$$

Звідки ізохорна теплоємність c_V характеризує темп зростання внутрішньої енергії при підвищенні температури:

$$\delta q_V = c_V dT = du; \quad (4.35)$$

$$du = c_V dT; \quad (4.36)$$

б) із другої форми запису першого начала термодинаміки:

$$\delta q = dh - v dp \quad (4.37)$$

для ізобарного процесу $p=\text{const}$ ($dp=0$) витікає, що

$$\delta q_P = dh$$

і далі

$$\frac{\delta q_P}{dT} = c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P. \quad (4.38)$$

Для ідеального газу

$$c_P = \frac{dh}{dT}.$$

Звідки ізобарна теплоємність c_P характеризує темп зростання ентальпії при підвищенні температури:

$$\delta q_P = c_P dT = dh; \quad (4.39)$$

$$dh = c_P dT; \quad (5.40)$$

2. Зв'язок між ізобарною та ізохорною теплоємностями

Розглянемо співвідношення (визначення ентальпії) для $m=1$ кг газу:

$$h = u + pv; \quad (4.41)$$

$$dh = du + d(pv). \quad (4.42)$$

Продиференціюємо рівняння (4.42) за температурою:

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + \frac{d(pv)}{dT}. \quad (4.43)$$

Для ідеального газу:

$\frac{dh}{dT} = c_p$, $\frac{du}{dT} = c_v$, а з рівняння Карно-Клапейрона $pv = RT$ (де R – питома газова стала), $\frac{d(pv)}{dT} = R$, тоді $c_p = c_v + R$, або

$$c_p - c_v = R. \quad (4.44)$$

Співвідношення (4.44) називається *рівнянням Майєра* (1842р.).

Рівняння (4.44) отримано для масових теплоємностей і $m=1\text{кг}$. Для m кг газу (4.44) має вигляд:

$$\begin{aligned} mc_p - mc_v &= mR; \\ C_p - C_v &= mR. \end{aligned} \quad (4.45)$$

За допомогою аналізу розмірностей можна знайти форму запису рівняння Майєра (4.44):

а) для об'ємних теплоємностей, виходячи з того, що $c_p \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$, $c_v \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$, $R \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$, то $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right] \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right] = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \right]$.

Розмірність $[\text{кг}/\text{м}^3]$ відповідає густині газу $\rho = 1/v$ (де $v = 1/\rho$ $[\text{м}^3/\text{кг}]$), тоді рівняння (4.44) необхідно помножити на ρ або $1/\rho$:

$$\begin{aligned} \rho \cdot c_p - \rho \cdot c_v &= \rho R; \\ \rho \cdot c_p \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right] \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right] &= c_p' \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \right]; \\ \rho \cdot c_v \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right] \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right] &= c_v' \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \right]; \end{aligned}$$

$R \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$ – питома газова стала, $\rho \cdot R \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \right]$, то

$$C_p' - C_v' = \rho R, \quad (4.46)$$

або

$$\begin{aligned} \frac{1}{v} c_p - \frac{1}{v} c_v &= \frac{1}{v} R; \\ C_p' - C_v' &= \frac{1}{v} R, \end{aligned} \quad (4.47)$$

де C_p' , C_v' – об'ємні ізобарна та ізохорна теплоємності відповідно.

б) для мольних теплоємностей, виходячи з того, що

$$[\text{Дж}/\text{кг} \cdot \text{К}] \cdot [\text{кг}/\text{моль}] \equiv [\text{Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}].$$

Розмірність $[\text{кг}/\text{моль}]$ відповідає молярній масі μ , тоді рівняння (4.44) необхідно помножити на μ :

$$\begin{aligned} \mu c_p - \mu c_v &= \mu R \\ \mu c_p \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right] \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{моль}} \right] &= c_{\mu p} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] \text{— мольна ізобарна теплоємність;} \\ \mu c_v \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right] \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{моль}} \right] &= c_{\mu v} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] \text{— мольна ізохорна теплоємність;} \end{aligned}$$

$$\mu R \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right] \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{моль}} \right] = R_{\mu} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] - \text{універсальна газова стала, яка дорівнює:}$$

$$c_{\mu p} - c_{\mu v} = R_{\mu}. \quad (4.48)$$

3. Сформулюємо фізичний зміст рівняння Майєра.

Для $p = \text{const}$, $n = 1 \text{ моль}$ і $dT = 1 \text{ К}$:

$$C_{\mu p} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] \text{ чисельно буде дорівнювати } \delta Q_p [\text{Дж}];$$

$$C_{\mu v} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] \text{ чисельно буде дорівнювати } \delta Q_v [\text{Дж}];$$

$$R_{\mu} = \frac{pdV_{\mu}}{dT} \left[\frac{\text{Н} \cdot \text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{моль} \cdot \text{К}} \right] = \left[\frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] \text{ чисельно дорівнює } \delta L_p [\text{Дж}].$$

Врахуємо, що $C_{\mu v} = \frac{dU_{\mu}}{dT}$, а для 1 моля і $dT = 1 \text{ К}$ $C_{\mu v}$ чисельно буде дорівнювати dU , тоді $\delta Q_p = dU + \delta L_p$, тобто рівняння Майєра є частинним випадком першого начала термодинаміки для ізобарного процесу, 1 моль ідеального газу, при зміні його температури на 1 К в цьому процесі.

4. Дамо відповідь на питання: чому для ідеального газу ізобарна теплоємність більша ізохорної? Виходячи з того, що рівняння Майєра:

$$C_p - C_v = R$$

а) для ізобарного процесу $p = \text{const}$, $m = 1 \text{ кг}$ і $dT = 1 \text{ К}$ можна ізобарну теплоємність записати через теплоту і роботу:

$$C_p \equiv \delta Q_p = dU + \delta L_p \quad (4.49)$$

б) для $v = \text{const}$, $m = 1 \text{ кг}$ і $dT = 1 \text{ К}$

$$\delta L_v = pdV = 0,$$

$$\text{то ізохорна теплоємність } C_v \equiv \delta Q_v = dU. \quad (4.50)$$

З аналізу рівнянь (4.49) і (4.50) випливає висновок, що для нагріву 1 кг ідеального газу на 1 К в ізобарному процесі необхідно підвести δQ_p тепла, яке витрачається на збільшення внутрішньої енергії dU (що відповідає $dT = 1 \text{ К}$) і виконанню роботи розширення δL_p , а для нагріву 1 кг ідеального газу на 1 К в ізохорному процесі необхідно підвести δQ_v тепла, яке витрачається лише на ту величину збільшення внутрішньої енергії, що відповідає $dT = 1 \text{ К}$, при цьому термодинамічна робота не виконується, тому $\delta Q_p > \delta Q_v$, звідки $C_p > C_v$.

★ **5. Коефіцієнт Пуассона та співвідношення між термічними параметрами термодинамічного стану.** Співвідношення $k = \frac{C_p}{C_v}$ отримало

назву **коефіцієнта Пуассона**. Так як $dU = C_v dT$, $dH = C_p dT$, то $k = \frac{dH}{dU}$.

У теорії ідеальних газів для оборотного адіабатного процесу цей коефіцієнт є показником ізоентропи – показником оборотної адіабати:

$$pV^k = \text{const}. \quad (4.51)$$

Для оборотнього адиабатного процесу ідеального газу справедливі співвідношення між термічними параметрами p, V, T :

а) $p_1 V_1^k = \text{const}$; $p_2 V_2^k = \text{const}$; $p_1 V_1^k = p_2 V_2^k = \text{const}$, звідки

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^k; \quad (4.52)$$

б) для ідеального газу з рівняння $C_p - C_v = R$ витікає:

$$\frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \kappa - 1. \quad (4.53)$$

Так як $C_p > C_v$, то $\kappa > 1$:

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{R + C_v}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v}. \quad (4.54)$$

З рівняння (4.54), в якому у правій частині для певного газу змінною величиною є лише C_v , яка збільшується із зростанням температури, впливає, що значення κ зменшується із зростанням температури, при цьому:

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p}{C_p - R} = \frac{1}{1 - \frac{R}{C_p}}. \quad (4.55)$$

З (4.54), (4.55) впливає, що

$$C_v = \frac{R}{\kappa - 1}; \quad (4.56)$$

$$C_p = \frac{\kappa}{\kappa - 1} R. \quad (4.57)$$

в) з рівняння першої форми запису першого начала термодинаміки для ідеального газу:

$$\delta Q = dU + p dV = C_v dT + \frac{V p dV}{V} = C_v dT + R T \frac{dV}{V}. \quad (4.58)$$

Для адиабатного процесу $\delta Q = 0$ і рівняння (4.58) набуде форми:

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_v} \cdot \frac{dV}{V} = 0 \quad (4.59)$$

Після інтегрування рівняння (4.59) при умові, що $C_v = \text{const}$:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = - \frac{R}{C_v} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}; \quad (4.60)$$

звідки отримаємо:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_v} \ln \frac{V_1}{V_2}. \quad (4.61)$$

$$\text{З (4.56)} \quad \frac{R}{C_v} = \kappa - 1, \text{ то } \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa - 1}, \quad (4.62)$$

звідки

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa - 1}. \quad (4.63)$$

г) З рівняння другої форми запису першого начала термодинаміки для ідеального газу:

$$\delta Q = dH - Vdp = C_p dT - \frac{pVdp}{p} = C_p dT - RT \frac{dp}{p} . \quad (4.64)$$

Для адіабатного процесу $\delta Q = 0$ і рівняння (4.64) набуде форми:

$$\frac{dT}{T} - \frac{R}{C_p} \cdot \frac{dp}{p} = 0 . \quad (4.65)$$

Після інтегрування рівняння (4.65) при умові, що $C_p = \text{const}$:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{R}{C_p} \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} \quad (4.66)$$

отримаємо:
$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_p} \ln \frac{p_2}{p_1} . \quad (4.67)$$

З (4.57)
$$\frac{R}{C_p} = \frac{\kappa - 1}{\kappa} , \text{ то } \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} , \quad (4.68)$$

звідки

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} . \quad (4.69)$$

★ 6. Рівняння Лежандра. Термодинамічна та ефективна робота:

Виходячи із рівнянь першого начала термодинаміки:

$$\delta Q = dU + pdV; \quad (4.70)$$

$$\delta Q = dH - Vdp , \quad (4.71)$$

для адіабатного процесу $\delta Q = 0$ запишемо:

$$dU = -pdV; \quad (4.72)$$

$$dH = Vdp . \quad (4.73)$$

Так як
$$C_v = \frac{dU}{dT} ; C_p = \frac{dH}{dT} , \quad (4.74)$$

то
$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{dH}{dU} = - \frac{Vdp}{pdV} . \quad (4.75)$$

З рівняння (4.75) отримаємо рівняння

$$\kappa pdV + Vdp = 0 . \quad (4.76)$$

Відомо, що

$$d(pV) = pdV + Vdp . \quad (4.77)$$

З (4.77) витікає

$$Vdp = d(pV) - pdV . \quad (4.78)$$

Внесемо (4.78) в (4.76), отримаємо:

$$\kappa pdV + d(pV) - pdV = 0; \quad (4.79)$$

$$d(pV) + pdV(\kappa - 1) = 0; \quad (4.80)$$

$$pdV = - \frac{d(pV)}{\kappa - 1} \Rightarrow \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_1^2 \frac{d(pV)}{1 - \kappa} . \quad (4.81)$$

Термодинамічна робота в кінцевому процесі:

$$L_{x,1 \rightarrow 2} = \frac{1}{1-\kappa}(p_2V_2 - p_1V_1) = \frac{1}{\kappa-1}(p_1V_1 - p_2V_2). \quad (4.82)$$

Рівняння (4.77) запишемо так:

$$pdV = d(pV) - Vdp. \quad (4.83)$$

Внесемо (4.83) в (4.76):

$$\kappa[d(pV) - Vdp] + Vdp = 0; \quad (4.84)$$

$$\kappa d(pV) - (\kappa - 1)Vdp = 0; \quad (4.85)$$

$$\text{Звідки: } Vdp = \frac{\kappa}{\kappa - 1} d(pV) \Rightarrow - \int_{P_1}^{P_2} Vdp = - \frac{\kappa}{\kappa - 1} \int_1^2 d(pV).$$

Робота переміщення (ефективна робота) в кінцевому процесі:

$$L_{n,1 \rightarrow 2} = L_{ef,1 \rightarrow 2} = \frac{\kappa}{\kappa - 1} (p_1V_1 - p_2V_2). \quad (4.86)$$

Ці та інші співвідношення між термічними параметрами стану в адиабатичному процесі справедливі для ідеального газу і сталій теплоємності $C(T)=const$. При цьому приймається, що показник адіабати κ не залежить від температури.

Якщо теплоємності C_p і C_v (тоді і показник адіабати) залежать від температури, то наведені співвідношення вимагають уточнення.

Нехай відомі залежності істинної теплоємності газу від температури:

$$C_v = b_{0v} + b_1T; \quad (4.87)$$

$$C_p = b_{0p} + b_1T. \quad (4.88)$$

І нехай при цьому:

$$\frac{b_{0p}}{b_{0v}} = \kappa' - \text{коефіцієнт, який залежить від температури}; \quad (4.89)$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \kappa'(T) = \frac{b_{0p} + b_1T}{b_{0v} + b_1T} - \text{коефіцієнт адіабати}; \quad (4.90)$$

$$R = b_{0p} - b_{0v} = b_{0v}(\kappa' - 1). \quad (4.91)$$

Звідки:

$$\frac{R}{C_v} = \frac{b_{0v}(\kappa' - 1)}{b_{0v} + b_1T} = \frac{\kappa' - 1}{1 + \frac{b_1}{b_{0v}}T}. \quad (4.92)$$

У рівняння адіабати (4.59) підставимо вираз (4.92), отримаємо:

$$\frac{dT}{T} + \frac{\kappa' - 1}{1 + \frac{b_1}{b_{0v}}T} \frac{dV}{V} = 0; \quad (4.93)$$

$$\frac{dT}{T} \left(1 + \frac{b_1}{b_{0v}}T \right) + (\kappa' - 1) \frac{dV}{V} = 0;$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{b_1}{b_{0v}} dT + (\kappa' - 1) \frac{dV}{V} = 0. \quad (4.94)$$

Після інтегрування отримаємо вираз:

$$\ln T + \frac{b_1}{b_{0V}} T + (\kappa' - 1) \ln V = \text{const}' ; \quad (4.95)$$

$$\ln T + \ln \exp\left(\frac{b_1}{b_{0V}} T\right) + \ln V^{\kappa' - 1} = \text{const}' ; \quad (4.96)$$

$$\ln(T \cdot \exp\left(\frac{b_1}{b_{0V}} T\right) \cdot V^{\kappa' - 1}) = \ln \text{const}' ; \quad (4.97)$$

$$T \cdot V^{\kappa' - 1} \cdot \exp\left(\frac{b_1 T}{b_{0V}}\right) = \text{const} . \quad (4.98)$$

Звідки:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa' - 1} \cdot \exp\left[\frac{b_1}{b_{0V}}(T_2 - T_1)\right]. \quad (4.99)$$

Так як $\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{T_1}{T_2}$, то з рівняння (4.98) отримаємо:

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa'} \exp\left[\frac{b_1}{b_{0V} R}(p_2 V_2 - p_1 V_1)\right]. \quad (4.100)$$

4.2.2.2. Рівняння Майєра для неідеального газу.

Для неідеального газу

$$u = f(T, v); \quad (4.101)$$

$$h = \varphi(T, p); \quad (4.102)$$

$$C = \psi(x, T, N, p, v, \text{властивостей газу}). \quad (4.103)$$

Для даного процесу x і певного газу (N):

$$c = c_K(\Delta T) + c_n(\Delta V \text{ або } \Delta p), \quad (4.104)$$

де c_K – кінетична частина теплоємності, яка пов'язана зі зміною температури (частина теплоємності, що відноситься до ідеального газу);

c_n – потенціальна частина теплоємності, яка пов'язана зі зміною об'єму або тиску.

1. Повний диференціал внутрішньої енергії:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv. \quad (4.105)$$

Перша форма запису першого начала термодинаміки:

$$\delta q_x = du + p dv = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + p dv. \quad (4.106)$$

Теплоємність в процесі:

$$c_X = \frac{\delta q_X}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \frac{dv}{dT} + \frac{p dv}{dT}. \quad (4.107)$$

При $v = \text{const}$ рівняння (4.107) набуде вигляду:

$$c_v = \frac{\delta q_v}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v. \quad (4.108)$$

При $p = \text{const}$ рівняння (4.107) набуде вигляду:

$$c_p = \frac{\delta q_p}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \frac{dv}{dT} + \frac{pdv}{dT}. \quad (4.109)$$

Виходячи з того, що

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v, \text{ а при } \mathbf{p} = \mathbf{const} \quad R = \frac{pdv}{dT}, \quad (4.110)$$

вираз (4.109) набуде вигляду рівняння Майєра для неідеального газу:

$$C_p - C_v = R + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \frac{dv}{dT}, \quad (4.111)$$

де останній член є потенціальною частиною внутрішньої енергії неідеального газу. Фактично отримано **нерівність Майєра** для неідеального газу:

$$C_p - C_v > R. \quad (4.112)$$

2. Повний диференціал ентальпії:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp. \quad (4.113)$$

Цікаво, що з другої форми запису першого начала термодинаміки:

$$\delta q = dh - vdp, \quad (4.114)$$

витає

$$\delta q_x = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp - vdp. \quad (4.115)$$

Теплоємність в термодинамічному процесі:

$$C_x = \frac{\delta q_x}{dT} = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} - \frac{vdp}{dT}. \quad (4.116)$$

При $\mathbf{p}=\mathbf{const}$ рівняння (4.116) набуває вигляду:

$$C_p = \frac{\delta q_p}{dT} = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p. \quad (4.117)$$

При $\mathbf{v}=\mathbf{const}$ рівняння (4.116) набуває вигляду:

$$C_v = \frac{\delta q_v}{dT} = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} - \frac{vdp}{dT}. \quad (4.118)$$

Виходячи з того, що

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = C_p, \quad (4.119)$$

вираз (4.118) набуде вигляду:

$$C_v = C_p + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} - \frac{vdp}{dT}. \quad (4.120)$$

3. Якщо $\mathbf{p}=\mathbf{const}$, $\mathbf{m}=1\text{кг}$, $\mathbf{dT}=1\text{К}$, то рівняння (4.111) еквівалентне:

$$\delta Q_p = dU(\Delta T) + dU(\Delta V_{\text{чи}} \Delta p) + \delta L(\Delta V) + \delta L^*, \quad (4.121)$$

де δL – термодинамічна робота, яка пов'язана зі зміною об'єму;

δL^* – робота, пов'язана з подоланням опору необоротних процесів – внутрішнього і зовнішнього тертя, завихрювання, дифузії, розпаду асоціатів,

розриву міжмолекулярних зв'язків, фазових перетворень, хемічних реакцій тощо.

Те ж саме для $V=\text{const}$, $m=1\text{кг}$, $dT=1\text{К}$:

$$\delta Q_V = dU(\Delta T). \quad (4.122)$$

Порівняння рівнянь (4.121) і (4.122) приводить до висновків, що для неідеальних газів $\delta Q_p \gg \delta Q_V$, то і $C_p \gg C_V$.

4. Для неідеального газу, що підпорядковується рівнянню ван-дер-Ваалса

$$\left(p + \frac{a}{V}\right)(V - b) = RT; \quad (4.123)$$

$$p = -\frac{a}{V^2} + \frac{RT}{V - b}; \quad (4.124)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{a}{C_V V^2} < 0. \quad (4.125)$$

5. Для фотонного газу $C_V = 4aT^3V$.

★ 4.3. Зв'язок теплоємності з коефіцієнтом стискуваності газу

Із співвідношенням $\frac{C_p}{C_V}$ пов'язане співвідношення $\frac{K_S}{K_T}$, де коефіцієнт

адіабатної стискуваності: $K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$, (4.126)

а коефіцієнт ізотермної стискуваності:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (4.127)$$

Так як $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S < 0$; $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$, то $K_S, K_T > 0$. (4.128)

У рівняння адіабати

$$dT + \frac{\kappa - 1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} dV = 0 \quad (4.129)$$

підставимо вираз

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV, \quad (4.130)$$

отримаємо

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + (\kappa - 1) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0; \quad (4.131)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \kappa \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0. \quad (4.132)$$

Продиференціюємо рівняння (4.132) за dV при $S=\text{const}$, отримаємо:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \kappa \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = 0. \quad (4.133)$$

Звідки
$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s = -\frac{1}{k} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right]. \quad (4.134)$$

За допомогою рівняння

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1 \quad (4.135)$$

запишемо для змінних $\mathbf{x}=\mathbf{V}$, $\mathbf{y}=\mathbf{p}$, $\mathbf{z}=\mathbf{T}$ добуток частинних похідних:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -1. \quad (4.136)$$

Представимо (4.136) у вигляді:

$$\left[\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (4.137)$$

і підставимо вираз (4.137) в рівняння (4.134), отримаємо:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (4.138)$$

Звідки

$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{1}{k}; \quad (4.139)$$

$$\frac{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{1}{k}. \quad (4.140)$$

Враховуючи рівняння (4.126) і (4.127), отримаємо:

$$\frac{K_S}{K_T} = \frac{1}{k}. \quad (4.141)$$

Звідки

$$K_S = \frac{1}{k} K_T = \frac{C_V}{C_P} K_T. \quad (4.142)$$

★ 4.4. Теплоємність під час оборотнього політропного процесу ідеального газу

З рівняння
$$\delta q = du + \delta l \quad (4.143)$$

для політропного кінцевого процесу 1→2 витікає (після інтегрування):

$$q_{n,1 \rightarrow 2} = (u_2 - u_1) + l_{n,1 \rightarrow 2}. \quad (4.144)$$

Відомо, що $du = c_v dT$, або в інтегральній формі (при $c_v = \text{const}$)

$$u_2 - u_1 = c_v (T_2 - T_1), \quad (4.145)$$

то робота в політропному процесі

$$l_{n,1 \rightarrow 2} = \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2). \quad (4.146)$$

Тоді (4.144) перетвориться у вираз:

$$q_{n,1 \rightarrow 2} = c_v(T_2 - T_1) + \frac{R}{n-1}(T_1 - T_2) = \left(\frac{R}{n-1} - c_v \right) (T_1 - T_2), \quad (4.147)$$

де n – показник політропи. Коли $n(T) = \text{const}$ (випадок сталої C_n) і можливість інтегрування рівняння $pv^n = \text{const}$.

Врахуємо в (4.147) такі співвідношення:

$C_p - C_v = R$; $k = \frac{C_p}{C_v}$ – показник ізоентропи (оборотньої адіабати), коли $K(T) = \text{const}$ (випадок C_v сталої теплоємності) і можливістю інтегрування рівняння $pv^k = \text{const}$.

Тоді

$$q_{n,1 \rightarrow 2} = C_v \left(\frac{\frac{C_p}{C_v} - n}{n-1} \right) (T_1 - T_2) = C_v \left(\frac{n-k}{n-1} \right) (T_2 - T_1). \quad (4.148)$$

Із визначення теплоємності $C_n = \frac{\delta q_n}{dT}$ маємо:

$$C_n = \frac{q_{n,1 \rightarrow 2}}{T_2 - T_1} = \frac{C_v \left(\frac{n-k}{n-1} \right) (T_2 - T_1)}{(T_2 - T_1)} = C_v \left(\frac{n-k}{n-1} \right); \quad (4.149)$$

$$C_n = C_v \frac{n-k}{n-1}, \quad (4.150)$$

де n – показник політропи $pv^n = \text{const}$; k – показник адіабати $pv^k = \text{const}$.

Як видно з (4.150) величина теплоємності ідеального газу, залежить від показників політропи ($-\infty < n < \infty$) та адіабати для певного газу і заданого інтервалу температур.

Проаналізуємо отримане співвідношення (4.150) для обчислення політропної теплоємності ідеального газу:

1) для групи політропних процесів розширення рівняння (4.150) представимо у вигляді:

$$C_n = C_v \frac{1 - \frac{k}{n}}{1 - \frac{1}{n}}, \quad (4.151)$$

а) при $n \rightarrow \pm\infty$, $\frac{k}{n} \rightarrow 0$, $\frac{1}{n} \rightarrow 0$, тоді $C_n = C_v$. (4.152)

З рівняння $pv^n = \text{const}$, після перетворення $\sqrt[n]{pv^n} = \sqrt[n]{\text{const}}$, отримаємо $p^{\frac{1}{n}}v = \text{const}'$; при $n \rightarrow \pm\infty$ $\frac{1}{n} \rightarrow 0$, $p^0 = 1$, маємо ізохору $v = \text{const}'$.

$$\text{З рівняння } pv = RT \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{R}{v} = \text{const}, \quad \frac{P}{T} = \text{const}. \quad (4.153)$$

Для політропного процесу з показником $n \rightarrow \pm\infty$ політропна теплоємність дорівнює ізохорній ($C_n = C_v$);

б) при $n < 0$, $C_v < C_n < C_p$;

в) з рівняння (4.150) при $n=0$, $C_n = C_v \cdot k$, а коефіцієнт Пуассона $k = \frac{C_p}{C_v}$,

$$\text{то } C_n = C_p. \quad (4.154)$$

З рівняння $pv^n = \text{const}$, $v^0 = 1$, $p = \text{const}$, маємо $\frac{v}{T} = \text{const}$.

Для політропного процесу з показником політропи $n=0$ політропна теплоємність дорівнює ізобарній ($C_n = C_p$);

г) при $0 < n < 1$, $C_n > C_p$; (4.155)

г) при $n < 1$, $C_n > C_v$ (4.156)

(I група політропних процесів розширення зображена на рис.4.8);

д) при $n=1$ знаменник рівняння (4.150) $(n-1) = 0$,

то $C_n = C_T \rightarrow \pm\infty$, $pv^1 = pv = \text{const}$, $T = \text{const}$. (4.157)

Для політропного процесу з показником політропи $n=1$ політропна теплоємність є ізотермна;

е) при $1 < n < k$, $C_n < 0$ (II група політропних процесів розширення); у цих процесах розширення газ виконує роботу, яка перевищує ту кількість енергії у формі тепла, що підводиться до газу в процесі розширення. Решту енергії на виконання роботи витрачається за рахунок частини внутрішньої енергії, що веде до зниження температури газу. Тобто є випадок, коли енергія у формі тепла до системи підводиться, але температура системи зменшується:

$$C_n = \frac{\delta q_n > 0}{dT < 0}, \text{ то } C_n < 0. \quad (4.158)$$

є) при $n = k$, $C_n = C_s = 0$ (4.159)

$pv^n = pv^k = \text{const}$ – це рівняння адіабати, то для політропного процесу з показником політропи $n = k$ політропна теплоємність дорівнює оборотній адіабатній (ізоентропній) теплоємності;

ж) при $n > k$, $0 < C_n < C_v$ (4.160)

(III група політропних процесів розширення);

з) далі $n \rightarrow \pm\infty$, $C_n = C_v$ і т.і. (4.161)

Далі попередній зміст повторюється для груп політропних процесів стискування (рис.4.8).

Залежність теплоємності політропного процесу C_n від величини показника політропи n зображена на рис.4.9.

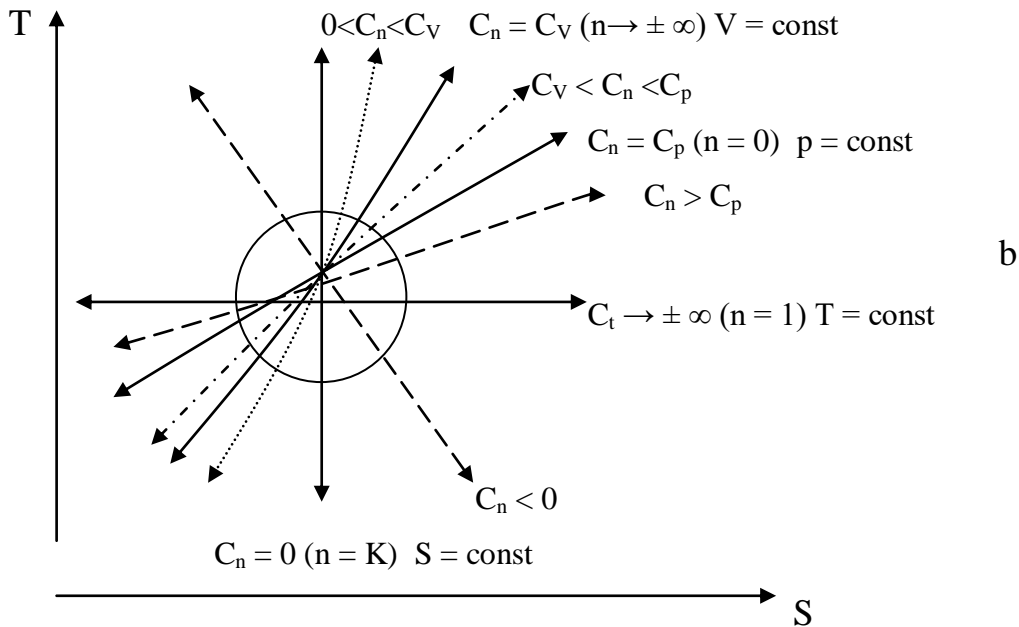
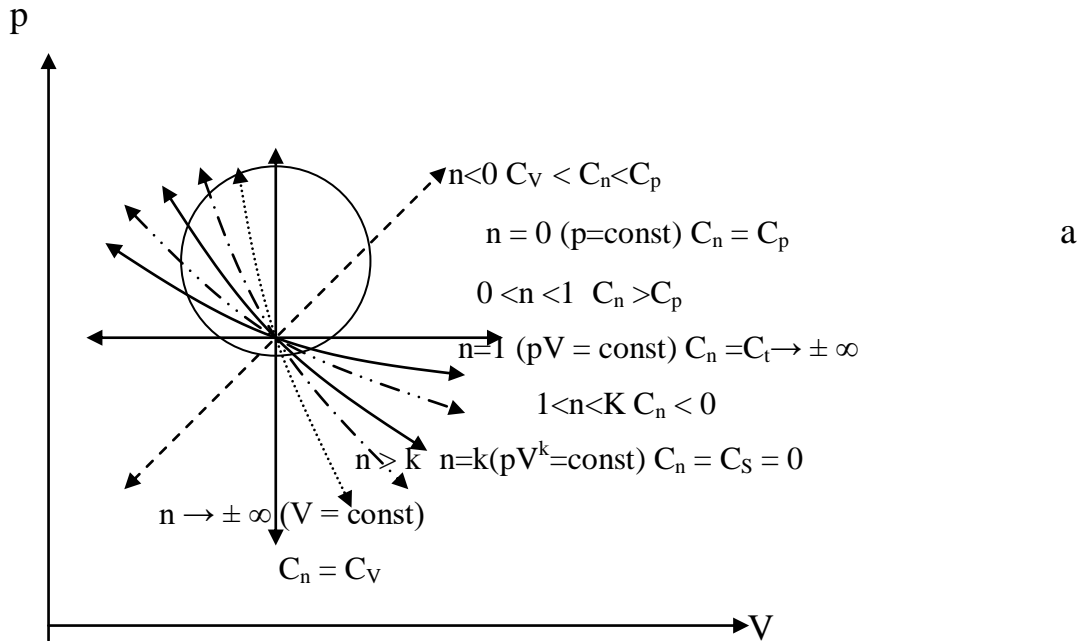


Рис.4.8. Політропні процеси, які зображені в p-v (а) і T- S (б) координатах.

$$\text{Тут } \begin{cases} -\infty < n < 1, & C_n \geq 0 \\ k < n < \infty \\ 1 < n < k, & C_n \leq 0 \end{cases} \quad (4.162)$$

★ 4.5. Диференціальні рівняння теплоємности

Виходячи з другого начала термодинаміки та визначення теплоємности:

$$\delta Q_x = TdS; C_x = \frac{\delta Q_x}{dT}, \quad (4.163)$$

запишемо, що $C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x$. (4.164)

Різниця між ізобарною та ізохорною теплоємностями суттєва
 для ідеального газу $c_p - c_v = R$;
 для реального газу $c_p - c_v > R$.

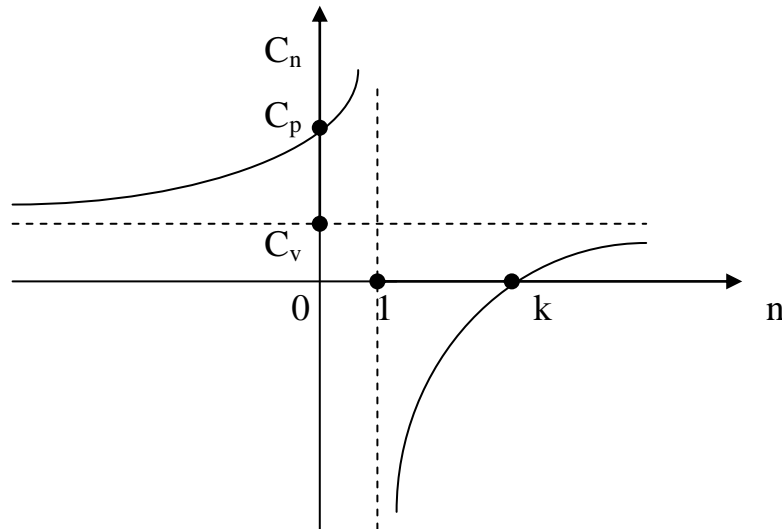


Рис.4.9. Залежність теплоємності політропного процесу від величини показника політропи.

1. Для ізобарної теплоємності ($p = \text{const}$):

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (4.165)$$

Разом з тим з першого і другого начал термодинаміки та визначення ентальпії:

$$\delta Q = dU + p dV; \quad T dS = dU + p dV; \quad (4.166)$$

$$H = U + pV; \quad dH = (dU + p dV) + V dp, \quad (4.167)$$

отримаємо:

$$dH = T dS + V dp; \quad (4.168)$$

для $p = \text{const}$

$$dH = T dS = \delta Q_p. \quad (4.169)$$

Звідки:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (4.170)$$

2. Для ізохорної теплоємності ($V = \text{const}$):

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v; \quad (4.171)$$

$$\delta Q = dU + p dV; \quad T dS = dU + p dV; \quad (4.172)$$

для $V = \text{const}$

$$T dS = dU = \delta Q_p; \quad (4.173)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V ; \quad (4.174)$$

3. Диференціюючи рівняння $H=U+pV$ по температурі при $p=\text{const}$, отримаємо:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p . \quad (4.175)$$

4.3 математичного аналізу відомо, що повний диференціал функції кількох незалежних змінних $z = f(x, y, w, \dots)$:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_{y,w,\dots} \cdot dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_{x,w,\dots} \cdot dy + \left(\frac{\partial z}{\partial w} \right)_{x,y,\dots} dw + \dots \quad (5.176)$$

Частіше в хемічній термодинаміці розглядають функції двох незалежних змінних $z=(x, y)$, то їх повний диференціал становить:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (4.177)$$

Для випадку, коли $z = \text{const}$, $dz = 0$:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy = 0. \quad (4.178)$$

Звідки:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 0, \quad (4.179)$$

або

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = -1. \quad (4.180)$$

Тут, вираз (4.180) отримано для $z = f(x, y)$, аналогічно можна отримати вирази і для $x = \varphi(y, z)$, і для $y = \psi(x, z)$.

Так, **а)** для величин $z=p$, $x=v$, $y=T$ ($p = f(v, T)$) рівняння (4.180) має вигляд:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -1 ; \quad (4.181)$$

б) для величин $z=p$, $x=S$, $y=T$ ($p = \varphi(S, T)$) рівняння (4.180) має вигляд:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -1 ; \quad (4.182)$$

в) для величин $z=H$, $x=T$, $y=U$ ($H = \psi(T, U)$) рівняння (4.180) має вигляд:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial U} \right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_U = -1 \text{ і таке решта.} \quad (4.183)$$

Диференціюючи (4.177) за x при умові сталого певного параметру стану ξ , отримаємо:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_\xi = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_\xi ; \quad (4.184)$$

5. Повернемося до рівняння (4.175), щоб, використовуючи (4.184), перейти від $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$ до $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$, враховуючи, що $z=U$, $x=T$, $y=V$, $\xi=p$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (4.185)$$

З рівняння:

$$dU = \delta Q - p dV \quad \text{і далі} \quad (4.186)$$

$$dU = T dS - p dV, \quad (4.187)$$

диференціюючи рівняння (4.187) за V , отримаємо:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (4.188)$$

і, підставляючи з рівняння Максвелла вираз (4.62): $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ (4.189)

в рівняння (4.188), отримаємо

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (4.190)$$

і, підставляючи (4.190) в (4.185) враховуючи вираз (4.174), знаходимо:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (4.191)$$

Підставляючи (4.191) в (4.175) і враховуючи вираз (4.170), отримуємо $c=f(p, V)$:

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (4.192)$$

За допомогою рівняння (4.181) у вигляді:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (4.193)$$

рівняння (4.193) підставимо в (4.192), тоді отримаємо:

$$C_P - C_V = - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (4.194)$$

За допомогою (4.181) у вигляді:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \quad (4.195)$$

рівняння (4.195) підставимо в (4.192), тоді отримаємо:

$$C_P - C_V = - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \quad (4.196)$$

6. Рівняння

$$C_P = \frac{\delta Q_p}{\delta T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (4.197)$$

перетворимо таким чином:

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (4.198)$$

У (4.198) внесемо рівняння Максвелла (4.51) $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$ у вигляді:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S, \quad (4.199)$$

отримаємо

$$C_P = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (4.200)$$

7. Рівняння

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{\delta T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \quad (4.201)$$

перетворимо таким чином:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (4.202)$$

У (4.202) внесемо рівняння Максвелла (4.55) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V$ у вигляді:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S, \text{ тоді} \quad (4.203)$$

отримаємо:

$$C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (4.204)$$

8. Отримаємо співвідношення $\frac{C_P}{C_V}$, використовуючи рівняння (4.200) і

(4.204):

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{-T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_S \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}. \quad (4.205)$$

Так як $\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_S = 1$, використовуючи рівняння (4.181):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 \quad (4.206)$$

у вигляді:

$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} = - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (4.207)$$

отримаємо (4.205) в такому вигляді

$$\frac{C_P}{C_V} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (4.208)$$

З рівняння (4.208) випливає, що коефіцієнт адіабати **k** та співвідношення ізобарної та ізохорної теплоємностей дорівнюють співвідношенню ізотермного (4.127) та адіабатного (4.126) коефіцієнтів стискання:

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \frac{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \frac{K_T}{K_S}, \quad (4.209)$$

що співпадає з (4.141).

★ 4.6. Залежність ізобарної та ізохорної теплоємностей від тиску та об'єму

1. Залежність C_p від p . $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T$ при $T=\text{const}$, знаходимо так. Рівняння (4.73)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (4.210)$$

продиференціюємо за температурою при $p=\text{const}$:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p - \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p. \quad (4.211)$$

Відомо, що порядок диференціювання не впливає на обчислення змішаної похідної:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \right]_T. \quad (4.212)$$

Враховуючи, що $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$,

можемо записати для неідеального газу:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p. \quad (4.213)$$

Для ідеального газу, що підпорядкований рівнянню Карно-Клапейрона $pV=RT$, перша похідна при $p=\text{const}$ $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}=\text{const}$, то друга похідна $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = 0$, тому з рівняння (4.213) витікає, що

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = 0, \quad (4.214)$$

тобто ізобарна теплоємність ідеального газу не залежить від тиску.

2. Залежність C_p від V . $\left(\frac{\partial C_p}{\partial V}\right)_T$ при $T=\text{const}$, знаходимо з рівняння (4.213)

так:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T &= -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T; \\ \left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial C_p}{\partial V}\right)_T &= -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T; \end{aligned} \quad (4.215)$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial V}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \quad (4.216)$$

Для ідеального газу, так як $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} = const$, а $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = 0$, то рівняння (4.216) перетвориться у:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (4.217)$$

тобто ізобарна теплоємність ідеального газу не залежить від об'єму.

3. Залежність C_V від V . $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$ при $T = const$, знаходимо так. Рівняння (4.66)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (4.218)$$

продиференціюємо за температурою при $V=const$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V + \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \quad (4.219)$$

і далі

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T, \quad (4.220)$$

враховуючи, що $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$, можемо записати для неідеального газу:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V. \quad (4.221)$$

Для ідеального газу:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} = const, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0, \quad (4.222)$$

$$\text{тому} \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (4.223)$$

тобто ізохорна теплоємність ідеального газу не залежить від об'єму.

4. Залежність C_V від p . $\left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_T$ при $T=const$, знаходимо з рівняння (4.221)

так:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T; \quad (4.224)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T; \quad (4.225)$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (4.226)$$

Для ідеального газу, так як $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} = const$, а $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0$, то рівняння (4.226) перетвориться у:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_T = 0, \quad (4.227)$$

тобто ізохорна теплоємність ідеального газу не залежить від тиску.

★ 4.7. Зв'язок теплоємності з ентропією. Диференціальні рівняння ентропії

1. Якщо $S=S(T, V)$, то

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV. \quad (4.228)$$

З рівняння:

$$\delta Q_V = C_V dT = T dS_V \quad (4.229)$$

отримаємо вираз для першого члену рівняння (4.228)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}. \quad (4.230)$$

Рівняння (4.230) характеризує зміну ентропії при ізохорній зміні температури.

Для знаходження виразу для другого члену рівняння (4.228) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ використаємо співвідношення (4.180) для частинних похідних:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -1. \quad (4.231)$$

Звідки

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (4.232)$$

Враховуючи, що $dU = TdS - pdV$, за умов взаємності частинних похідних, будемо мати:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (4.233)$$

Вираз (4.233) підставимо у (4.232), дістанемо:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (4.234)$$

Рівняння (4.234) характеризує зміну ентропії при ізотермному розширенні або стискуванні при певному співвідношенні основних параметрів p, v, T .

Підставимо у рівняння (4.228) вирази (4.230) і (4.234), отримаємо:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV, \quad (4.235)$$

що відбиває залежність $S=S(T, V)$.

2. Якщо $S=S(T, p)$, то:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp. \quad (4.236)$$

З рівняння

$$\delta Q_p = C_p dT = T dS_p \quad (4.237)$$

отримаємо вираз для першого члену рівняння (4.236)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}. \quad (4.238)$$

Рівняння (4.238) характеризує зміну ентропії при ізобарній зміні температури.

Для знаходження виразу для другого члену рівняння (4.236) $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ використаємо співвідношення (4.180) для частинних похідних:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = -1. \quad (4.239)$$

Звідки

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \quad (4.240)$$

Враховуючи, що $dH = TdS + Vdp$, за умов взаємності частинних похідних, будемо мати:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p. \quad (4.241)$$

Вираз (4.241) підставимо у (4.240), одержимо:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (4.242)$$

Рівняння (4.242) характеризує зміну ентропії при ізотермному розширенні або стискуванні при певному співвідношенні основних параметрів p , v , T .

Підставимо у рівняння (4.236) вирази (4.238) і (4.242), отримаємо:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp, \quad (4.243)$$

що відбиває залежність $S=S(T, p)$.

3. Якщо $S=S(p, V)$, то

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV. \quad (4.244)$$

Виходячи з визначення ентропії: $dS = \frac{\delta Q_x}{T} = \frac{C_x dT}{T}$, маємо: $dS_V = \frac{\delta Q_V}{T} = \frac{C_V dT}{T}$,

звідки:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V. \quad (4.245)$$

Аналогічно:

$$dS_p = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{C_p dT}{T},$$

звідки:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p. \quad (4.246)$$

Після підстановки (4.245) і (4.246) в (4.244), отримаємо:

$$dS = \frac{C_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV, \quad (4.247)$$

що відбиває залежність $S=S(p, V)$.

★

4.8. Залежність теплоємності газів від температури

4.8.1. Залежність ізобарної та ізохорної теплоємностей газів від температури

1. Для ізохорної теплоємності неідеального газу запишемо рівняння:

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v. \quad (4.248)$$

Для ідеального газу

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \left(\frac{TdS}{dT}\right)_v. \quad (4.249)$$

Продиференціюємо рівняння (4.248) за температурою:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T^2}\right)_v = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_v + \frac{\partial T}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_v + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v. \quad (4.250)$$

2. Для ізобарної теплоємності реального газу запишемо рівняння:

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \quad (4.251)$$

Для ідеального газу

$$C_p = \frac{dH}{dT} = \left(\frac{TdS}{dT}\right)_p. \quad (4.252)$$

Продиференціюємо рівняння (4.251) за температурою:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T^2}\right)_p = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_p + \frac{\partial T}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \quad (4.253)$$

Таким чином, залежності ізохорної та ізобарної теплоємностей від температури зумовлені закономірностями, які визначають величину внутрішньої енергії або ентропії певного робочого тіла при ізохорному процесі чи величину ентальпії або ентропії при ізобарному процесі.

4.8.2. Залежність теплоємності від атомності газів і температури

Отже, залежність $C_v=f(T)$ зводиться до з'ясування залежності внутрішньої енергії від температури. Енергія молекул складається з таких частин:

$$E = E_{\text{п}} + E_{\text{вн}}. \quad (4.254)$$

Енергія поступального руху молекул $E_{\text{п}}$ становить однакову величину для молекул газів різної атомності N і не залежить від структури молекул. Енергія внутрішньомолекулярного руху молекул $E_{\text{вн}}$ є неоднаковою для газів різної атомності та внутрішньої молекулярної структури і становить:

$$E_{\text{вн.}} = E_{\text{об.}} + E_{\text{кол.}} + E_e, \quad (4.255)$$

де $E_{\text{об.}}$ – енергія обертального руху молекул;

$E_{\text{кол.}}$ – енергія внутрішньомолекулярних коливань;

E_e – енергія збуджених електронів.

Кожна з молекул газу має певний запас енергії E , тобто її стан відповідає одному з енергетичних рівнів. За законом розподілу Максвелла-Больцмана для кількостей молекул n і n' , що мають відповідні енергетичні рівні E і E' , співвідношення n'/n дорівнює:

$$\frac{n'}{n} = \frac{\exp(-E'/kT)}{\exp(-E/kT)} = \exp\left(-\frac{E' - E}{kT}\right). \quad (4.256)$$

Якщо n_0 – кількість молекул, що мають нульову при $T=0\text{K}$ енергію E_0 , то для будь-якого i -того енергетичного рівня справедливе співвідношення:

$$n_i = n_0 \exp(-E_i/kT), \quad (4.257)$$

де $E_i = E - E_0$ – надлишок енергії у порівнянні з нульовою.

Нехай кількість енергетичних рівнів з близькими значеннями енергії g_i (статистична вага певного стану), то кількість молекул, що перебувають у даному енергетичному стані E_i , дорівнюватиме:

$$n_i = g_i n_0 \exp(-E_i/kT). \quad (4.258)$$

Рівняння (4.258) показує на те, що число молекул, які мають певний енергетичний рівень, тим більше, чим нижчий рівень енергії E_i , а число молекул з високим рівнем енергії зростає із збільшенням температури газу.

Загальне число молекул по всіх енергетичних рівнях становить:

$$N = \sum_{i=0}^n n_i = n_0 \sum_{i=0}^n g_i \exp(-E_i/kT) = n_0 \xi, \quad (4.259)$$

$$\text{де } \xi = \sum_{i=0}^n g_i \exp(-E_i/kT) - \text{сума станів} - \text{величина}, \quad (4.260)$$

що характеризує розподіл молекул по різних енергетичних рівнях.

Із урахування експоненціального характеру рівняння (4.260) у квантово-статистичних розрахунках вважається справедливим для окремих складових енергій за рівнянням (4.255) наступне співвідношення:

$$\xi = \xi_{\Pi} \cdot \xi_{\text{ВН}} = \xi_{\Pi} \cdot \xi_{\text{ОБ}} \cdot \xi_{\text{КОЛ}} \cdot \xi_e. \quad (4.261)$$

Відповідно для внутрішньої енергії газу, враховуючи рівняння (4.258), будемо мати:

$$u - u_0 = \sum_{i=1}^n n_i E_i = n_0 \sum_{i=1}^n g_i E_i \exp(-E_i/kT), \quad (4.262)$$

де $u_0 = g_0 n_0 E_0$ – нульова (при $T=0\text{K}$) внутрішня енергія газу.

Враховуючи рівняння (4.258) і (4.259), і маючи на увазі, що для одного моль газу $N_{\mu} = \frac{R_{\mu}}{k}$, для надлишкової (зверх нульової) енергії газу, дістанемо:

$$u_{\mu} = \frac{R_{\mu}}{k\xi} \sum_{i=1}^n g_i E_i \exp(-E_i/kT) = \frac{R_{\mu} T^2}{\xi} \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{kT^2} g_i \exp(-E_i/kT), \quad (4.263)$$

або остаточно:

$$u_{\mu} = \frac{R_{\mu} T^2}{\xi} \cdot \frac{d\xi}{dT} = R_{\mu} T^2 \frac{d}{dT} \ln \xi. \quad (4.264)$$

Враховуючи співвідношення (5.261), запишемо:

$$\begin{aligned} u_{\mu} &= R_{\mu} T^2 \left[\frac{d}{dT} \ln \xi_{\Pi} + \frac{d}{dT} \ln \xi_{BH} \right] = \\ &= R_{\mu} T^2 \left[\frac{d}{dT} \ln \xi_{\Pi} + \frac{d}{dT} \ln \xi_{OB} + \frac{d}{dT} \ln \xi_{КОЛ} + \frac{d}{dT} \ln \xi_e \right]. \end{aligned} \quad (4.265)$$

Для обчислення внутрішньої енергії за спектроскопічними дослідженнями використовують рівняння (4.264). Для енергії внутрішньомолекулярного руху молекул вираз (4.264) набуде вигляду:

- для обертальної частини:

$$u_{\mu O.} = \frac{R_{\mu}}{k \xi_{O.}} \sum_{i=1}^n g_{iO.} E_{iO.} \exp(-E_{iO.} / kT) = R_{\mu} T^2 \frac{d}{dT} \ln \xi_{O.}; \quad (4.266)$$

- для коливальної частини

$$u_{\mu КОЛ.} = \frac{R_{\mu}}{k \xi_{КОЛ.}} \sum_{i=1}^n g_{iКОЛ.} E_{iКОЛ.} \exp(-E_{iКОЛ.} / kT) = R_{\mu} T^2 \frac{d}{dT} \ln \xi_{КОЛ.}; \quad (4.267)$$

- для електронної частини

$$u_{\mu E.} = \frac{R_{\mu}}{k \xi_{E.}} \sum_{i=1}^n g_{iE.} E_{iE.} \exp(-E_{iE.} / kT) = R_{\mu} T^2 \frac{d}{dT} \ln \xi_{e.}. \quad (4.268)$$

Відповідно мольна внутрішня енергія і мольна теплоємність мають складники:

$$u_{\mu} = u_{\mu n} + u_{\mu BH.} = u_{\mu n} + u_{\mu OB.} + u_{\mu КОЛ.} + u_{\mu e.} \quad (4.269)$$

При цьому відповідно до рівняння (5.265) можна записати:

$$c_{\mu V} = c_{\mu V n} + c_{\mu V BH.} = c_{\mu V n} + c_{\mu V OB.} + c_{\mu V КОЛ.} + c_{\mu V e.}, \quad (4.270)$$

тобто, теплоємність газу, так само як і енергія, складається із суми окремих компонентів, зумовлених поступальним рухом молекул (поступальна складова теплоємності) та внутрішньомолекулярними рухами (обертальна, коливальна та електронна складові теплоємності).

Теж саме властиве для $C_{\mu P}$. Зауважимо, що в рівнянні Майєра різниця між ізобарною та ізохорною теплоємностями ідеального газу визначається умовами поступального руху молекул:

$$c_{\mu P} - c_{\mu V} = R_{\mu} = c_{\mu P n} - c_{\mu V n}; \quad (4.271)$$

Для реальних газів нерівність Майєра:

$$c_{\mu P} - c_{\mu V} = c_{\mu P n} - c_{\mu V n} > R_{\mu}. \quad (4.272)$$

Величина $c_{\mu V}$, що зумовлена внутрішньомолекулярними рухами для ізобарного та ізохорного процесів однакова:

$$c_{\mu P BH} = c_{\mu V BH}. \quad (4.273)$$

Згідно кінетичної теорії газів мольна внутрішня енергія газу, що зумовлена поступальним рухом молекул, не залежить від інших складових їх енергій і є однакою для молекул всіх ідеальних газів. Із статистичної фізики відомо, що сума станів для поступального руху молекул визначається так:

$$\xi_{II} = e \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (4.274)$$

де V – об'єм газу;

m – маса молекули;

h – стала Планка;

k – стала Больцмана;

N_{μ} – загальне число молекул.

Внесемо (4.274) у вираз (4.264), отримаємо:

$$u_{\mu n} = R_{\mu} T^2 \frac{d}{dT} \left\{ \ln \left[e \frac{V_{\mu}}{N_{\mu}} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] \right\}, \quad (4.275)$$

де R_{μ} – універсальна газова стала;

V_{μ} – мольний об'єм газу;

N_{μ} – загальне число молекул за всіма енергетичними рівнями.

Після перетворень (4.271) отримаємо:

$$u_{\mu n} = 3/2 R_{\mu} T, \quad (4.276)$$

або в диференціальній формі

$$du_{\mu n} = 3/2 R_{\mu} dT. \quad (4.277).$$

Число ступенів вільностей Z руху молекул газу складає:

для **одноатомного газу** ($N=1$):

$$Z_n = 3; Z_{об.} = 0; Z_{кол.} = 0; Z = 3;$$

для **двоатомного газу** ($N=2$):

$$Z_n = 3; Z_{об.} = 2; Z_{кол.} = 1; Z = 6;$$

для **триатомного газу** ($N=3$):

$$Z_n = 3; Z_{об.} = 3; Z_{кол.} = 3; Z = 9;$$

для **багатоатомного газу** N з нелінійними молекулами:

$$Z_n = 3; Z_{об.} = 3; Z_{кол.} = 3N - 6; Z = 3N,$$

де Z – сумарне число ступенів вільностей руху молекули;

Z_n – число ступенів вільностей поступального руху;

$Z_{об.}$ – число ступенів вільностей обертального руху;

$Z_{кол.}$ – число ступенів вільностей коливального руху.

N – атомність газу.

Таким чином, на одну ступінь вільности руху одноатомного газу ($N=1$; $Z=3$; $Z_n=3$; $Z_{об.}=0$; $Z_{кол.}=0$) припадає енергія (при умові рівномірного розподілу енергії за ступенями свободи):

$$E_{in} = \frac{1}{3} u_{\mu n} = \frac{1}{2} R_{\mu} T. \quad (4.278)$$

Разом з тим

$$du_{\mu} = c_{\mu v} dT. \quad (4.279)$$

Порівняємо (4.277) і (4.279), будемо мати

$$c_{\mu v} = 3/2 R_{\mu}. \quad (4.280)$$

Приймаючи припущення, що внутрішньомолекулярні рухи частинок в газах обмежуються лише обертальним рухом молекул ($E_{\text{вн.}}=E_{\text{об.}}$, $E_{\text{кол.}}=0$; $E_{\text{с.}}=0$), тому сумарне число ступенів вільностей руху молекул дорівнює:

$$Z = Z_{\text{n}} + Z_{\text{об.}}$$

Відповідно, згідно кінетичної теорії газів, внутрішньомолекулярна енергія руху дорівнює:

для одноатомних газів $u_{\text{мвн.}}=0$;

для двоатомних газів $u_{\text{мвн.}} = 2 \cdot 1/2 R_{\mu} T = R_{\mu} T$ (на кожен ступінь свободи $Z_{\text{об.}} = 2$ припадає енергія $E_{\text{i об.}} = 1/2 R_{\mu} T$);

для багатоатомних газів з нелінійними молекулами $u_{\text{мвн.}} = 3/2 R_{\mu} T$ (на кожен ступінь свободи $Z_{\text{об.}} = 3$ припадає енергія $E_{\text{i об.}} = 1/2 R_{\mu} T$).

Таким чином, повна внутрішня енергія ідеального газу за молекулярно-кінетичною теорією газів дорівнює:

$$u_{\mu} = u_{\mu \text{ n}} + u_{\mu \text{ вн}} = u_{\mu \text{ n}} + u_{\mu \text{ об.}} = Z/2 R_{\mu} T; \quad (4.281)$$

відповідна мольна ізохорна теплоємність

$$c_{\mu V} = Z/2 R_{\mu}, \quad (4.282)$$

а відповідна мольна ізобарна теплоємність згідно рівняння Майєра дорівнює:

$$c_{\mu P} = c_{\mu V} + R_{\mu} = Z \frac{R_{\mu}}{2} + R_{\mu} = (Z + 2) \frac{R_{\mu}}{2}, \quad (4.283)$$

тоді:

$$k = \frac{c_{\mu P}}{c_{\mu V}} \frac{(Z + 2) \frac{R_{\mu}}{2}}{Z \cdot \frac{R_{\mu}}{2}} = \frac{Z + 2}{Z}. \quad (4.284)$$

де $Z = (Z_{\text{пост.}} + Z_{\text{об.}})$ – число ступенів вільностей молекул газу.

На підставі викладеного сформулюємо закон рівно розподілення енергій:

У мольній ізохорній теплоємності на кожен ступінь вільностей поступального і обертального руху молекул припадає величина, енергій, яка чисельно дорівнює $R_{\mu}/2$ (при умові рівного розподілення енергій за ступенями вільностей).

Згідно квантово-статистичних розрахунків, коли враховується $u_{\mu \text{ об.}}$; $u_{\mu \text{ кол.}}$; $u_{\mu \text{ с.}}$, залежність внутрішньомолекулярної енергії від температури носить нелінійний характер:

$$u_{\mu \text{ вн}} = R_{\mu} T^2 \frac{d \ln \xi_{\text{вн}}}{dT} = f(T), \quad (4.285)$$

де $f(T)$ – нелінійна температурна функція;

$\Phi_{\text{вн}} = \sum_{i=0}^N g_i \exp(-\frac{E_i}{kT})$ – сума станів – розподіл енергії E_i за різними

енергетичними рівнями;

q_i – статистична вага певного стану.

З урахуванням поступальної частини внутрішньої енергії будемо мати:

$$u_{\mu} = 3/2 \cdot R_{\mu} T + f(T). \quad (4.286)$$

Звідки

$$c_{\mu V} = 3/2 \cdot R_{\mu} + f'(T), \quad (4.287)$$

тобто, відповідно до квантово-механічної теорії теплоємність ідеальних і неідеальних газів залежить від температури. Характер цієї залежності визначається внутрішньомолекулярними (обертального і коливального) рухами, які в свою чергу залежать від атомності газів і їх молекулярної структури.

Таблиця 4.1

Теплоємність, число ступенів вільностей та число квадратичних членів за формами руху

Число атомів у молекулі газу	Число ступенів вільностей	Число квадратичних членів			Розподіл квадратичних членів за енергіями	Теплоємність $C_{\mu V}$
		поступальний рух	обертальний рух	коливальний рух		
1	3	3	–	–	3	$3 \cdot R_{\mu}/2$
2	6	3	2	$2 \cdot 1 = 2$	7	$7 \cdot R_{\mu}/2$
3	9	3	3	$2 \cdot 3 = 6$	12	$12 \cdot R_{\mu}/2$
N	$3N$	3	3	$2(3N - 6) = 6N - 12$	$6N - 6$	$(6N - 6) \cdot R_{\mu}/2$

Теорія враховує квантові ефекти в мольній ізохорній теплоємності:

$$c_{\mu V} = Z_1 \frac{R_{\mu}}{2} + \sum_{i=1}^{Z_2} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 R_{\mu} \frac{\exp \frac{T_D}{T}}{\exp \left(\frac{T_D}{T} - 1 \right)^2}, \quad (4.288)$$

де $Z_1 = Z_n + Z_{об.}$ – це перший член рівняння, який враховує внесок у теплоємність енергії поступального і обертального рухів;

$Z_2 = Z_{кол.}$ – це другий член рівняння, який враховує внесок у теплоємність енергії коливального руху.

У табл.4.1 приведені числа ступенів вільностей квадратичних членів в рівнянні (4.289) і, відповідно, значення мольної ізохорної теплоємності з урахуванням внеску в її величину поступального, обертального і коливального рухів.

Запас внутрішньої енергії ідеального газу визначається числом квадратичних членів q^* в рівнянні:

$$u_{\mu} = q^* \left(\frac{R_{\mu} T}{2} \right). \quad (4.289)$$

Звідки:

$$c_{\mu V} = \frac{du_{\mu}}{dT} = g^* \frac{R_{\mu}}{2}. \quad (4.290)$$

За даними табл.4.1 для розрахунків теплоємності можна прийняти, що в мольній ізохорній теплоємності на кожен ступінь вільностей коливального

руху молекул припадає величина енергії, яка чисельно дорівнює R_{μ} (при умові рівного розподілення енергії за ступенями вільностей).

Проведемо розрахунки [$R_{\mu} = 8,3144(26) \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$]:

1) **одноатомний газ** $N = 1$; $Z = Z_n = 3$; $Z_{\text{об.}} = 0$; $Z_{\text{кол.}} = 0$:

а) ізохорна мольна теплоємність

$c_{\mu V} = Z \cdot R_{\mu} / 2 = 3/2 R_{\mu} = 3/2 \cdot 8,3144 = 12,4716 = 12,5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ (експеримент для He дає $C_{\mu V} = 12,6 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$, що в межах похибки відповідає теорії);

б) ізобарна мольна теплоємність

$$c_{\mu P} = \frac{Z+2}{2} R_{\mu} = \frac{3+2}{2} 8,3144 = 20,786 \approx 20,8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

(експеримент для He дає $c_{\mu P} = 20,9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$); $\kappa = \frac{c_P}{c_V} = \frac{20,786}{12,4716} = 1,6667 \approx 1,67$

(експеримент $\kappa'' = \frac{c_P}{c_V} = \frac{20,9}{12,6} = 1,6587 \approx 1,66$);

2) **двоатомний газ** $N = 2$; $Z = Z_n + Z_{\text{об.}} + Z_{\text{кол.}} = 3 + 2 + 1 = 6$:

а) ізохорна мольна теплоємність

$c_{\mu V} = 3/2 \cdot R_{\mu} + 2/2 R_{\mu} = 7/2 \cdot R_{\mu} = 7/2 \cdot 8,3144 \approx 29,1004 \approx 29,1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$

(експеримент для H_2 дає $c_{\mu V} = 20,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, для N_2 $C_{\mu V} = 20,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$);

Врахуємо лише Z_n і $Z_{\text{об.}}$:

$$c_{\mu V} = 3/2 \cdot R_{\mu} + 2/2 R_{\mu} = 5/2 R_{\mu} = 20,786 \approx 20,8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Різниця між теорією та експериментом сягає:

$$\Delta c_{\mu V} = 29,1 - 20,3 (20,2) = 8,8 (8,9) \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

а різниця між теоретичними розрахунками, що враховують поступальну, обертальну і коливальну частини руху, та без останньої сягає:

$$\Delta c_{\mu V} = 29,1 - 20,8 = 8,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

тобто рівно на R_{μ} , так як би одна ступінь свободи коливального руху була “заморожена” і не вносила своєї частки в мольну ізохорну теплоємність;

б) ізобарна мольна теплоємність

$$c_{\mu P} = c_{\mu V} + R_{\mu} = 37,4148 \approx 37,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

(експеримент для H_2 дає $c_{\mu P} = 28,6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$; для N_2 $c_{\mu P} = 28,5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$).

Розрахунок без врахування коливальної частини:

$$c_{\mu P} = c_{\mu V} + R_{\mu} = 29,1004 \approx 29,1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Різниця між теорією та експериментом сягає:

$\Delta c_{\mu P} = 37,4 - 28,6(28,5) = 8,8$ (8,9) $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, а різниця між теоретичними розрахунками, що враховують поступальну, обертальну і коливальну частини руху та без останньої сягає: $\Delta c_{\mu V} = 37,4 - 29,1 = 8,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ (тобто теж на R_{μ}).

Показник адіабати дорівнює:

– без врахування коливальної частини:

$$k = \frac{c_{\mu P}}{c_{\mu V}} = \frac{29,1004}{20,786} = 1,40$$

– з урахуванням коливальної частини:

$$k' = \frac{37,4148}{29,1004} = 1,2857 \approx 1,29$$

– за експериментальними даними:

$$k'' = \frac{28,6(28,5)}{20,3(20,2)} = 1,4089(1,4109) \approx 1,41(1,41).$$

3) триатомний газ $N = 3$, для $Z = Z_n + Z_{\text{об.}} + Z_{\text{кол.}} = 3 + 3 + 3 = 9$;

а) ізохорна мольна теплоємність

$$c_{\mu V} = 3/2 \cdot R_{\mu} + 3/2 R_{\mu} + 3 R_{\mu} = 12/2 \cdot R_{\mu} \approx 49,8864 \approx 49,9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

(експеримент для CO_2 $c_{\mu V} = 27,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$; для H_2S $c_{\mu V} = 26,0 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$).

Врахуємо лише $Z = Z_n + Z_{\text{об.}}$: $c_{\mu V} = 3/2 \cdot R_{\mu} + 3/2 R_{\mu} = 6/2 \cdot R_{\mu} = 24,9432 \approx 24,9$ Дж/моль·К. Різниця між теорією та експериментом сягає:

$\Delta c_{\mu V} = 49,9 - 27,7$ (26,0) = 22,2 (23,9) : 3 = 7,4 (8,0) Дж/(моль·К), а різниця між теоретичними розрахунками, що враховують поступальну, обертальну і коливальну частини руху, та без останньої сягає:

$$\Delta c_{\mu V} = 49,9 - 24,9 = 25 : 3 = 8,333 = 8,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \text{ (тобто близько до } 3R_{\mu}\text{)}.$$

б) ізобарна мольна теплоємність (розрахунки за квантово-механічною теорією):

$$c_{\mu P} = c_{\mu V} + R_{\mu} = 58,2008 \approx 58,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

(експеримент для CO_2 $c_{\mu P} = 36,0$ Дж/моль·К; для SO_2 – $c_{\mu P} = 34,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$)

Врахуємо лише $Z = Z_n + Z_{\text{об.}}$ (молекулярно-кінетична теорія):

$$c_{\mu P} = 33,2576 \approx 33,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Різниця між розрахунками за квантово-механічною теорією та експериментом сягає:

$$\Delta c_{\mu P} = 58,2 - 36,0 (34,3) = 22,2 (23,9) : 3 = 7,4 (8,0) \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

(тобто близько до $3R_{\mu}$), а різниця між розрахунками за квантово-механічною та молекулярно-кінетичною теоріями становить:

$$\Delta c_{\mu P} = 58,2 - 33,3 = 24,9 : 3 = 8,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \text{ (тобто близько до } 3R_{\mu} \text{)}.$$

Показник адіабати:

– за молекулярно-кінетичною теорією:

$$\kappa = \frac{c_{\mu P}}{c_{\mu V}} = \frac{33,2576}{24,9432} = 1,3333 \approx 1,33$$

– за квантово-механічною теорією:

$$\kappa = \frac{50,2008}{49,8864} = 1,1667 \approx 1,17$$

– за експериментальними даними:

$$\kappa = \frac{36(34,3)}{27,7(26)} = 1,2996(1,3192) \approx 1,30(1,32).$$

Аналогічні розрахунки проводять до результатів багатоатомних газів (табл.4.2). Теоретичні розрахункові дані зведені в табл.4.2, а експериментальні дані – в табл.4.3.

Таким чином, різниця між теоретичними розрахунками та експериментальними даними збільшується при зростанні атомності газу (рис.4.10).

З рівняння

$$\kappa = \frac{c_{\mu P}}{c_{\mu V}} = \frac{c_{\mu V} + R_{\mu}}{c_{\mu V}} = 1 + \frac{R_{\mu}}{c_{\mu V}},$$

в якому у правій частині для даного газу змінною величиною є лише $c_{\mu V}$, яка збільшується із зростанням температури, впливає, що значення κ зменшується із зростанням температури і, як видно з рис.4.10, і із зростанням атомності. Ізохорна та ізобарна теплоємності пов'язані з показником адіабати:

$$c_{\mu V} = \frac{R_{\mu}}{\kappa - 1}. \quad (4.291)$$

Для грубих розрахунків і малого інтервалу температур величини теплоємності можна рахувати сталими. У цих випадках ізохорна та ізобарна мольна теплоємності визначаються атомністю газу і для розрахунків можна користуватися приблизними значеннями теплоємностей (табл.4.2).

Ці відмінності теорії та експерименту (те ж саме між розрахунками за квантово-механічною і молекулярно-кінетичною теоріями) пов'язані з тим, що при розрахунках $c_{\mu V}$, $c_{\mu P}$ необхідно врахувати квантові ефекти. Згідно квантової механіки, будь-яка система (в тому числі і молекули газу), що звершує коливальні рухи, володіє лише певними дискретними значеннями (рівнями) енергії. Якщо в такій системі енергії теплового руху недостатньо для збудження відповідних коливань певної частоти, то ці коливання не вносять своєї частки в теплоємність і відповідні ступені вільності виявляються “замороженими” і

енергії їх не вносять своєї частки в мольну ізохорну теплоємність. Тоді до цієї системи закон рівнорозподілу не можна прикласти.

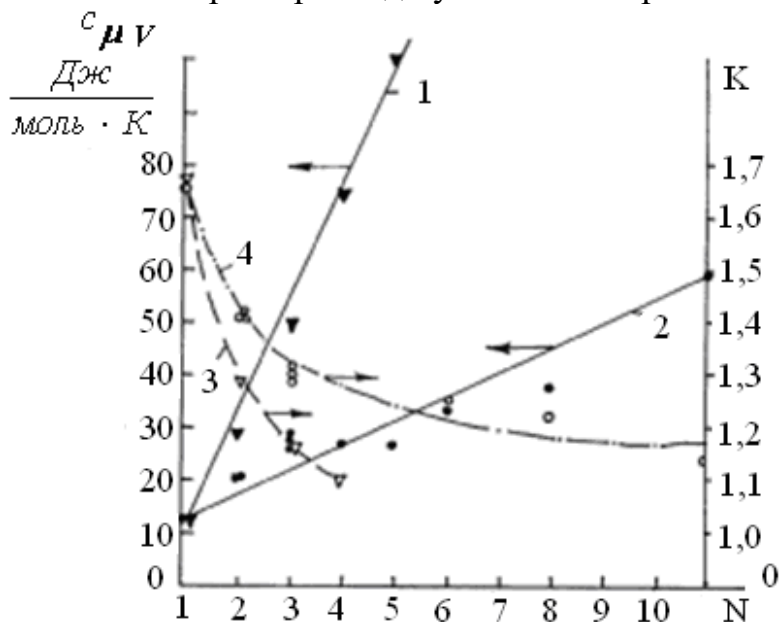


Рис.4.10. Залежність ізохорної мольної теплоємності (1,2) і показника адіабати (3,4) від атомності газу: 1,3 – за квантово-механічними розрахунками; 2,4 – експериментальні дані.

Те ж саме можна говорити про ступені вільностей обертального руху: температурні інтервали $\Delta T/K$ між обертальними рівнями енергій у двохатомній молекулі складають кілька Кельвіна (лише для легких молекул, наприклад H_2 , кілька сотень Кельвіна). Тому, при нормальних температурах обертальна частина теплоємності працює і закон рівнорозподілу може бути прикладений до розрахунків. Температурні інтервали між коливальними рівнями енергій складають кілька тисяч Кельвіна, тому, навіть при нормальних температурах, коливальна частина теплоємності буде “заморожена” і закон рівнорозподілу енергій (відносно цієї частки) не може бути прикладений.

4.9. Теплоємність рідин

У зв'язку з тим, що на сьогодні задовільної статистичної теорії рідини не розроблено, теоретичні оцінки величин C_p і C_v не можна зробити навіть наближено. Тому значення теплоємності рідини визначають експериментально або за допомогою термодинамічних співвідношень за значеннями інших термічних і калоричних властивостей (h , p , v , T – залежностей).

Теплоємність рідин мало змінюється із зміною тиску. У табл.4.4 показана залежність теплоємності C_p води від тиску при температурі $20^\circ C$. Як видно з табл. 4.4, при збільшенні тиску від 0,1 до 100 МПа теплоємність води змінюється лише на 5%.

Теплоємність C_p рідини при тиску p_2 і температурі T можна розраховувати за відомою теплоємністю при тиску p_1 та температурі T :

Таблиця 4.2

Теоретичний розрахунок теплоємності $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$

Атомність газу	За молекулярно кінетичною теорією			За квантово-механічною теорією		
	$C_{\mu V}$	$C_{\mu P}$	К	$C_{\mu V}$	$C_{\mu P}$	К
1	12,47	20,79	1,67	12,47	20,79	1,67
2	20,79	29,10	1,40	29,10	37,41	1,29
3	24,94	33,26	1,33	49,89	58,20	1,17
4	–	–	–	74,83	83,14	1,11
багатоатомний	29,1	37,4	1,29	–	–	–

Таблиця 4.3

Експериментальні дані теплоємності $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$

Газ	Атомність	$C_{\mu V}$	$C_{\mu P}$	$K = C_P/C_V$
He	1	12,6	20,9	1,66
H ₂	2	20,3	28,6	1,41
N ₂	2	20,2	28,5	1,41
Повітря	–	20,8	29,1	1,40
CH ₄	5	26,4	34,7	1,32
NH ₃	4	26,7	35,0	1,31

$$C_P(p_2, T) = C_P(p_1, T) + \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial C_P}{\partial p} \right)_T dp. \quad (4.292)$$

Використовуючи рівняння (4.213):

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P, \quad (4.293)$$

отримаємо

$$C_P(p_2, T) = C_P(p_1, T) - T \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P dp. \quad (4.294)$$

Теплоємність C_V рідини при тиску p_2 і температурі T можна розрахувати за відомою теплоємністю C_V при тиску p_1 і температурі T :

$$C_V(V_2, T) = C_V(V_1, T) + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T dV. \quad (4.295)$$

Таблиця 4.4

Залежність теплоємності C_p води від тиску при температурі 20°C

p , МПа	C_p , $\frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$
0,1	4,183
20	4,128
40	4,074
60	4,040
80	4,007
100	3,973

Використовуючи рівняння (4.221):

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V, \quad (4.296)$$

отримаємо:

$$C_V(V_2, T) = C_V(V_1, T) + T \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V dV. \quad (4.297)$$

У рівняннях (4.294) і (4.297) похідні $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$ і $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$ визначаються за

експериментальними даними за p , v , T – залежностями даної рідини або з рівнянь стану рідини.

Теплоємність C_p рідин може або збільшуватися, або зменшуватися із зростанням температури в залежності від параметрів стану. При цьому зниження C_p із зростанням температури частіше змінюється зростанням C_p при подальшому збільшенні температури.

Теплоємність C_p води має мінімум при $\sim 20^\circ\text{C}$, а з наближенням до лінії насичення теплоємність значно зростає.

Різниця між теплоємностями C_p і C_v для рідин відносно невелика (табл. 4.5): $C_p - C_v = \min$. Так як експериментальне визначення C_v рідин є більш складним завданням, ніж C_p , то C_v визначають, використовуючи значення C_p , розрахунками за формулами (4.192), (4.194), (4.196):

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p; \quad (4.298)$$

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2; \quad (4.299)$$

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2. \quad (4.300)$$

У рівняннях (4.298)–(4.300) похідні термічних величин розраховують за експериментальними даними за p , V , T – залежностями даної рідини або з рівнянь стану рідини.

При цьому зауважимо, що експериментальне вимірювання питомих об'ємів і тисків (як і їх змін) є більш простою і точною операцією, ніж вимірювання теплоємностей.

Зауважимо також, що для точки аномалії густини води ($t = 3,98^\circ\text{C}$), як і для потрійної точки води \mathbf{a} ($t_a = 0,01^\circ\text{C}$), в яких $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$, згідно рівнянь (4.298) та (4.300), $C_p = C_v$. Для критичної точки \mathbf{K} правдиве рівняння Планка-Гіббса:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{кр.} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{V_K}^{кр.} \quad (4.301)$$

У критичній точці \mathbf{K} за рівнянням Гіббса-Планка маємо співвідношення:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{кр.} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_K}^S = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{U_K}^S = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{H_K}^S = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{S_K}^S, \quad (4.302)$$

з якого витікає, що:

- 1) лінія насичення $p_S = f(t)$ плавно переходить в ізохору $V_K = \text{const}$;
- 2) лінії $V_K = \text{const}$, $U_K = \text{const}$, $H_K = \text{const}$ і $S_K = \text{const}$ тотожні:

$$p_{V_K}^S = f(T), \quad p_{U_K}^S = \psi(T), \quad p_{H_K}^S = \varphi(T), \quad p_{S_K}^S = \xi(T) \quad (4.303)$$

і мають спільну дотичну;

$$3) \text{ у критичній точці } \mathbf{K}: \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_{T_K} = 0, \quad (4.304)$$

$$\text{а так як} \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V, \quad (4.305)$$

то $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V^{кр.} = 0$, тобто кривина ізохори в точці \mathbf{K} дорівнює нулю (ізохора в

околії точки \mathbf{K} є пряма лінія); у закритичній ділянці $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \neq 0$;

4) за експериментальними даними прямою є і крива насичення в критичній точці:

$$\left(\frac{d^2 p}{dT^2}\right)_{кр.} = 0: \text{ з цього витікає, що:} \quad \left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial T^3}\right)_{V_K} &= 0; \\ \left(\frac{\partial^4 p}{\partial T^4}\right)_{V_K} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (4.306)$$

Таблиця 4.5

Теплоємности C_p і C_v води при атмосферному тиску

$t, ^\circ\text{C}$	$C_p, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$C_v, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$(C_p - C_v), \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$
0	1,008	1,008	>0,001
10	1,001	1,000	0,001
20	0,999	0,992	0,007
30	0,998	0,984	0,014
40	0,998	0,974	0,024
50	0,999	0,963	0,036
60	0,999	0,951	0,048
70	1,001	0,939	0,062
80	1,002	0,926	0,076
90	1,004	0,913	0,091
100	1,007	0,900	0,107

тобто точка К дійсно є характеристичною (особливою) точкою.

5) однозначної відповіді немає на питання: чи дорівнює нулю, чи має

кінцеве значення третя $\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_T$ і наступні похідні?

4.10. Теплоємність твердих тіл

За класичними формулами

$$C_p = \frac{dH}{dT}; \quad C_v = \frac{dU}{dT}, \quad (4.307)$$

і враховуючи те, що для твердих тіл $C_p \approx C_v$, розрахунок зводиться до знаходження внутрішньої енергії або ентальпії:

$$C_p \approx C_v = \frac{dH}{dT} \approx \frac{dU}{dT} = f(p, V, T). \quad (4.308)$$

4.10.1. Молекулярно-кінетична теорія. Закон Дюлонга і Піті

За класичною молекулярно-кінетичною теорією розрахунки теплоємности ґрунтуються на законі рівномірного розподілу енергії за ступенями вільностей коливань атомів у вузлах ґратки ідеального кристалу первня.

Кристалу, що складається з N атомів, приписують $3\mathcal{M}$ коливальних ступенів вільностей атомів вузлів кристалічної ґратки, на кожному з яких припадає енергія $\overline{\text{КТ}}$.

Всього атом кристалу первня має $z=3$ коливальних ступенів вільностей і атомність його $\mathcal{M}=1$, тоді $z \cdot \mathcal{M}=3$ коливальних ступенів вільностей. Звідки:

$$dU_\mu = 3 \cdot N_A \cdot \overline{\text{КТ}}, \quad (5.309)$$

тоді (за новими даними N_A і $\overline{\text{КТ}}$):

$$- C_{\mu} = \frac{dU_{\mu}}{dT} = 3 \cdot N_A \cdot k = 3 \cdot 6,0220978 \cdot 10^{23} \cdot 1,38064845 \cdot 10^{-23} =$$

$$= 24,94319998 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \approx 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = \text{const.}$$

З іншого боку $dU_{\mu} = 3R_{\mu}dT$, експериментально, а потім методами молекулярно-кінетичної теорії доведено, що при середніх і високих температурах (вище кімнатних) масова теплоємність твердого тіла дорівнює приблизно:

$$C_{\mu} = 3R = \text{const} \quad (4.310)$$

Відповідно мольна теплоємність буде дорівнювати:

$$\mu C_V = \mu 3R$$

$$C_{\mu V} = 3R_{\mu} = 3 \cdot 8,3144 \pm 0,0026 = 24,9432 \pm 0,0078 \approx 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = \text{const.} \quad (4.311)$$

На відміну від хемічних сполук, хемічні первні у твердій фазі знаходяться в атомарному стані, навіть у тих випадках, коли в газовій фазі атоми даного первня утворюють молекулу, наприклад H_2 , N_2 , тому при розрахунках $C_{\mu V}$ величину R_{μ} необхідно ділити не на молекулярну, а на атомну масу. На кожну ступінь вільностей коливального руху (потенціальної та коливальної частин) атомів кристалу первня у ізохорній мольній теплоємності припадає величина, яка чисельно дорівнює універсальній газовій сталій R_{μ} .

Закон Дюлонга і Пті (1819р.): при кімнатних температурах для первнів з атомною масою, що більша за атомну масу калію, добуток теплоємності на атомну масу є величина стала.

Зауваги до означених співвідношень:

- 1) у дійсності $C_{\mu V}(T) = \text{const}$ це є лише границя, до якої прагне теплоємність речовини

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_{\mu V} \rightarrow 3 \cdot R_{\mu} = 3 \cdot N_A \cdot \bar{k}; \quad (4.312)$$

- 2) ці значення теплоємностей кристалів первнів добре узгоджуються з експериментальними даними для багатьох твердих тіл від кімнатних до достатньо високих температур, але закон носить наближений характер;
- 3) закон Дюлонга і Пті виконується для деяких речовин з атомністю $N = 1, 2, 3$, наприклад:

$N = 1$	Me
$N = 2$	NaCl
$N = 3$	PbCl ₂ ;

- 4) закон Дюлонга і Пті не працює для твердих тіл, в яких відбуваються фазові перетворення: перехід з однієї кристалічної модифікації в іншу, з ферромагнетика у парамагнетик, із напівпровідника у звичайний провідник; у точках фазових переходів теплоємність і коефіцієнт термічного розширення проходять через гострий максимум;

- 5) для деяких простих речовин (первнів, наприклад для алмазу і бору) і складних речовин спостерігається значне відхилення від закону Дюлонга і Пті при кімнатних і високих температурах ($C_{\mu V} \approx 7,33$ та $11,73$ Дж/(моль·К) для алмазу та бору відповідно);

- 6) закон не враховує залежність теплоємності від температури;
 7) при низьких температурах теплоємності твердих тіл мають значно менші значення, ніж 25 Дж/(моль·К), при $T \rightarrow 0\text{K}$ закон Дюлонга і Пті перестав працювати, особливо при $T \leq \theta$, де θ – характеристична температура Дебая:

$$\theta = \frac{\hbar \nu_{\max}}{k}, \quad (4.313)$$

де ν_{\max} – максимально можлива частота власних коливань атомів (йонів) твердого тіла.

Відхилення від закону тим суттєві, чим ближче T до $T_0 = 0\text{K}$. Характеристичні температури Дебая θ [К] для більшості первнів лежать в межах 100–400К (для Be $\theta = 1160\text{K}$, для алмазу $\theta = 1860$ (1850)К, а для молекулярних кристалів $\theta \approx 10\text{K}$ – це аномально низькі величини). За різними джерелами інформації θ лежать в межах:

Hg	$\theta = (60 - 90)\text{K}$	W	$\theta = 310$ (270)К
K	$\theta = 100\text{K}$	Cu	$\theta = 315$ (339)К
Na	$\theta = 150$ (160)К	Ni	$\theta = 370\text{K}$
Au	$\theta = 170\text{K}$	Al	$\theta = 390\text{K}$
Sn (сіра)	$\theta = (212)\text{K}$	Fe	$\theta = 420$ (467)К
Ge	$\theta = 290$ (366)К	Si	$\theta = (658)\text{K}$
	Ag	$\theta = 215$ (225)К	
	AgBr	$\theta = (150)\text{K}$	
	NaCl	$\theta = (320)\text{K}$	

(без дужок і в дужках приведені дані з різних джерел інформації).

- 8) закон Дюлонга і Пті не враховує електронну теплоємність, що пов'язана з рухом вільних електронів, так що сумарна теплоємність твердих тіл складається із коливальної та електронної складових:

$$C = C_K(T^3) + C_e(T). \quad (4.314)$$

4.10.2. Квантова теорія Дебая

1. А. Айнштайн (1907р.) розглянув кристал первня як сукупність атомних лінійних осциляторів, які коливаються з однаковою власною частотою і володіють середньою енергією, яка розраховується за формулою Планка:

$$\bar{E} = \frac{\hbar \nu}{\exp\left(\frac{\hbar \nu}{kT}\right) - 1} = \frac{\hbar \nu}{\exp(x) - 1} < kT, \quad (4.315)$$

де \hbar – універсальна стала Планка ($\hbar = 6,626176(50) \cdot 10^{-34}$ [Дж·с];

k – стала Больцмана ($k = 1,380648(45) \cdot 10^{-23}$ [Дж/К];

T – абсолютна температура, [К];

ν – частота коливань атомів у кристалічній ґратці [с^{-1}];

$x = \frac{\hbar \nu}{kT}$ (безрозмірна величина);

\bar{E} [Дж].

Для простих тіл із слабкими міжатомними зв'язками (Ag, Cu) решіткові коливання мають низькі частоти, які повністю збуджені вже при кімнатних

температурах. У спектрах інших тіл (наприклад, алмаз, графіт) є високі частоти, які при кімнатних температурах збуджені не повністю.

Але виявилось, що допущення А. Айнштейна про атомні лінійні осцилятори, які коливаються з однаковою частотою, є грубим наближенням. Теплоємність твердих тіл залежить від температури не лише при низьких, але й високих температурах.

2. Більш точну залежність теплоємності від температури дала теорія П. Дебая. Дебай розглянув атом кристалу перш за все як гармонійний осцилятор, який коливається в діапазоні частот $(\nu, \nu + d\nu)$ з максимальною характеристичною частотою ν_{\max} . Кристал розглянуто як суцільне середовище – тривимірний пружний континуум (утворення, яке володіє властивостями неперервності), в якому розповсюджуються пружні хвилі, а коливання атомів взаємопов'язані. Тут формула Планка застосована не для окремих коливань частинок, а для всього континууму. Система коливань континууму співставлена з системою квазічастинок, що рухаються, – фононів. Приписавши кожному фонону енергію E_0 і, знаючи густину станів у спектрі частот, Дебай знайшов внутрішню енергію кристалу (принаймні ту частину, що залежить від температури):

$$dU_{\mu} = \overline{E_0} dz = \frac{\hbar \nu}{\exp \frac{\hbar \nu}{kT} - 1} dz, \quad (4.316)$$

де dz – число станів у діапазоні частот $(\nu, \nu + d\nu)$.

Дебай апроксимував параболічною функцією частотні спектри твердих тіл, обірвавши її на ν_{\max} (максимально можлива частота, яка залежить від природи тіла):

$$dz = 9N \left(\frac{\nu^2}{\nu_{\max}^3} \right) d\nu; \quad (4.317)$$

$$du_{\mu} = \frac{\hbar \nu}{\exp \frac{\hbar \nu}{kT} - 1} \cdot 9N \left(\frac{\nu^2}{\nu_{\max}^3} \right) d\nu. \quad (4.318)$$

Тоді, після інтегрування (4.318), отримаємо вираз:

$$u_{\mu} = \frac{9N}{\nu_{\max}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{\hbar \nu^3}{\exp \left(\frac{\hbar \nu}{kT} \right) - 1} d\nu. \quad (4.319)$$

Позначимо $\frac{\hbar \nu}{kT} = x$ і приведемо (4.319) до вигляду:

$$u_{\mu} = 9NkT \left(\frac{kT}{\hbar \nu_{\max}} \right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1}. \quad (4.320)$$

Продиференціюємо U_{μ} за T :

$$c_{\mu V} = \left(\frac{\partial U_{\mu}}{\partial T} \right)_V = 3R_{\mu} \left[12 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{3 \left(\frac{\theta}{T} \right)}{\exp \left(\frac{\theta}{T} \right) - 1} \right]. \quad (4.321)$$

Вираз у квадратних дужках носить назву функції Дебая:

$$D \left(\frac{T}{\theta} \right) = 12 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{3 \left(\frac{\theta}{T} \right)}{\exp \left(\frac{\theta}{T} \right) - 1}. \quad (4.322)$$

Тоді:

$$\left. \begin{aligned} c_V &= 3R D \left(\frac{T}{\theta} \right) \\ c_{\mu V} &= 3R_{\mu} D \left(\frac{T}{\theta} \right) \end{aligned} \right\} \quad (4.323)$$

Проведемо аналіз рівняння (5.323):

1) при $T \gg \theta$ $T \rightarrow \infty$, $x \rightarrow 0$, то, розкладаючи функцію $\exp(x)$ у ряд Макларена

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots + \frac{x^n}{n!} + R_n(x) \quad (4.324)$$

і, обмежуючись двома членами цього ряду, отримаємо, що

$$\lim_{T/\theta \rightarrow \infty} D \left(\frac{T}{\theta} \right) \rightarrow 1,$$

тобто рівняння (4.323) вироджується в рівняння Дюлонга і Пті (4.311), яке у цьому випадку є граничним для рівняння Дебая: при $T \rightarrow \infty$ $c_{\mu V}(T) = 3R_{\mu} = \text{const}$, тобто рівняння Дебая (як і Дюлонга і Пті) не описує точно теплоємну поведінку твердого тіла в залежності від температури при високих температурах, але, разом з тим, рівняння (4.323) добре узгоджується з експериментальними даними. Залежність зведеної атомної теплоємності C_V/R твердих тіл від зведеної температури T/θ приведена на рис. 4.11. Як видно з рис. 4.11, при високих зведених температурах крива асимптотично прагне $C_V/R \rightarrow 3$, що відповідає закону Дюлонга і Пті та теорії Айнштейна;

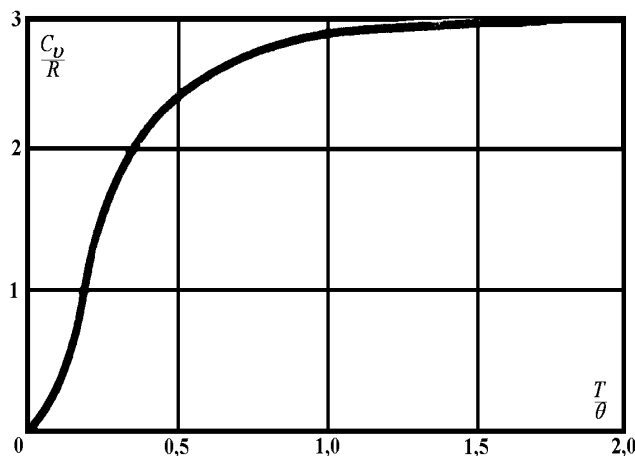


Рис. 4.11. Залежність атомарної теплоємності від температури.

2) при $T \ll \theta$ $T \rightarrow 0$, $x \rightarrow \infty$, розкладаючи інтеграл (4.321) на частини або розглядаючи підінтегральний вираз як ряд з безкінечною кількістю членів і визначаючи суму цього ряду, вираз (4.321) набуде вигляду:

$$\left. \begin{aligned} c_V &= \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 = 233,782 R \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \\ \text{або} \quad c_{\mu V} &= \frac{12\pi^4}{5} R_{\mu} \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 = 1943,756 R_{\mu} \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \end{aligned} \right\} \quad (4.325)$$

тобто (на відміну від рівняння Дюлонга і Пті $C_V(T) = 3R = \text{const}$, $C_{\mu V}(T) = 3R_{\mu} = \text{const}$) $C_V \sim f(T^3)$, що добре узгоджується з експериментальними даними;

3) у проміжку $T \ll \theta \dots T \gg \theta$ коливальна частина в C_V однакова для всіх кристалічних і аморфних тіл, і теплоємність визначається розподілом частот у спектрах твердих тіл, тобто індивідуальними їх властивостями;

4) рівняння Дебая правдиве для кристалів первнів і простих тіл, але для складних тіл (наприклад, для анізотропних кристалів) воно не працює;

5) при температурах дуже близьких до абсолютного нуля послаблюється коливальна частина теплоємності і з'являються нові складові.

$$\text{Так при} \quad T \ll \theta \left(\frac{\hbar\theta}{E_F} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.326)$$

де E_F – енергія Фермі. Основний внесок у $C_{\mu V}$ вносять електрони провідності

$$C_{\mu V}^e = 3R_{\mu} \left(\frac{\hbar T}{2E^*} \right) = \gamma T, \quad (4.327)$$

де E^* – енергія збудження електронів відповідного рівня в інтервалі $0 \dots \hbar T$, які обмінюються цією енергією з атомами (йонами) у вузлах ґратки за законом

$$C_{\mu V}^e \approx f(T) \gg C_{\mu V}^{КОЛ} \approx f\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \text{ при } 0 \dots \theta \left(\frac{\hbar\theta}{E_F} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.328)$$

Таким чином:

$$C_{\mu V} = C_{\mu V}^{КОЛ} + C_{\mu V}^e = 3R_{\mu} D\left(\frac{T}{\theta}\right) + \gamma T = \frac{12\pi}{5} R_{\mu} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 + \frac{3}{2} R_{\mu} \frac{\hbar T}{E^*}. \quad (4.329)$$

Для феритів при $T \ll \frac{\theta^2}{\theta_K}$ (де θ_K – температура фазового переходу II роду –

температура Кюрі) у $C_{\mu V}$ починають вносити свою частку спінові хвилі – це так звана маґнонна частина теплоємності;

6) рівняння Дебая не описує залежність теплоємності від температури для тіл з фазовим переходом другого роду в момент самого фазового переходу, бо, наприклад, в момент переходу He (I) \rightarrow He (II), переходу феромагнетика у парамагнетик або антиферомагнетик, полярної фази сегнетоелектрика у неполярну, алотропних видозмін, аморфних полімерів зі стану скла до високоеластичного стану або топлення кристалічних полімерів, теплоємність змінюється стрибком;

7) для полімерів рівняння, що описують залежність теплоємності від температури, мають вигляд:

$$\begin{aligned} \text{при } T \geq 73 \text{ К} & \quad C_p - C_v = \frac{\alpha^2 VT}{K_i}; \\ \text{при } T < 10-15 \text{ К} & \quad C_v \approx \alpha T^3; \\ \text{при } T = 50-150 \text{ К} & \quad C_v \sim f(T) \text{ або } C_v \sim f(\sqrt{T}); \\ \text{при } T = -50...+200^\circ\text{С} & \quad C_v \sim f(T); \end{aligned}$$

8) для приблизної оцінки теплоємності твердих хемічних сполук використовують правило Коппа-Неймана, у відповідності з яким мольна теплоємність твердої хемічної сполуки дорівнює сумі атомних теплоємностей первнів, атоми яких входять у склад молекули даної сполуки.

★ 4.10.3. Теплоємність шарових структур

Теорія Дебая описує тривимірний континуум (гомодинамічні структури), для яких характерна ізотропія силових сталих. Тарасов В. В. використав підхід Дебая до двовимірного і одновимірного континуумів, (гетеродинамічних структур), для яких характерна анізотропія силових сталих. При цьому тривимірний континуум розглядався як граничний для двовимірного.

4.10.3.1. Структура невзаємодіючих шарів

Для густини станів Тарасов В.В. взяв інші формули, ніж П. Дебай:

$$dz = 6N \left(\frac{v}{v_{\max}^2} \right) dv; \quad (4.330)$$

$$dU_\mu = \overline{E_0} dz = \frac{\hbar v}{\exp \frac{\hbar v}{kT} - 1} 6N \left(\frac{v}{v_{\max}^2} \right) dv. \quad (4.331)$$

Проінтегруємо (4.331), враховуючи $\theta = \frac{\hbar v_{\max}}{k}$ і $x = \frac{\hbar v}{kT}$, отримаємо:

$$U = \frac{6N}{v_{\max}^2} \int_0^{v_{\max}} \frac{\hbar v^2 dv}{\exp \frac{\hbar v}{kT} - 1} \equiv 6NkT \left(\frac{kT}{\hbar v_{\max}} \right)^2 \int_0^{X_{\max}} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} = \quad (4.332)$$

$$= 6R_\mu T \left(\frac{T}{\theta} \right)^2 \int_0^{X_{\max}} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1},$$

де θ – характеристична температура двовимірного континууму.

Продиференціюємо U_μ по T , враховуючи $\theta = \frac{\hbar v_{\max}}{k}$, отримаємо:

$$C_{\mu V} = \left(\frac{\partial U_\mu}{\partial T} \right)_V = 3R_\mu \left[6 \left(\frac{T}{\theta} \right)^2 \int_0^{X_{\max}} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{2 \left(\frac{\theta}{T} \right)}{\exp \left(\frac{\theta}{T} \right) - 1} \right]. \quad (4.333)$$

Вираз у квадратних дужках позначено так:

$$Ta_2\left(\frac{T}{\theta}\right) = 6\left(\frac{T}{\theta}\right)^2 \int_0^{\theta/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x)-1} - \frac{2\left(\frac{\theta}{T}\right)}{\exp\left(\frac{\theta}{T}\right)-1}.$$

Його називають функцією Тарасова для двовимірного континууму, тоді (4.333) набуде вигляду:

$$C_{\mu V} = 3R_{\mu} Ta_2\left(\frac{T}{\theta}\right). \quad (4.334)$$

Аналіз цього рівняння приводить до того, що:

1) при $T \gg \theta$, $T \rightarrow \infty$, $x \rightarrow 0$, то, розкладаючи $\exp(x)$ (4.333) у ряд Макларена і обмежуючись двома членами цього ряду, отримаємо, що $Ta_2\left(\frac{T}{\theta}\right) \rightarrow 1$, тобто рівняння (4.334) при високих температурах набуде вигляду

рівняння Дюлонга і Пті: $C_{\mu V} = 3R_{\mu} = \text{const}$;

2) при $T \ll \theta$, $T \rightarrow 0$, $x \rightarrow \infty$, розкладаючи інтеграл (4.333) по частинах або представляючи підінтегральний вираз як ряд з безкінечною кількістю членів і визначаючи суму цього ряду, отримаємо:

$$c_{\mu V} = \frac{6\pi^3}{4} R_{\mu} \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 = 386,697 \left(\frac{T}{\theta}\right)^2, \quad (4.335)$$

тобто $C_{\mu V} \sim f(T^2)$, а не як $C_{\mu V} \sim f(T^3)$ за П. Дебаєм.

4.10.3.2. Структура із взаємодіючими шарами

Частотний спектр для цих структур В.В. Тарасов розділив на дві частини:

- 1) коливання двовимірного континууму, що займає ділянку високочастотного спектру ($\nu_{\max} \dots \nu_1$);
- 2) коливання системи взаємозв'язаних між собою двовимірних континуумів, яка коливається за законами тривимірного континууму і що займає ділянку низькочастотного спектру ($\nu_1 \dots 0$).

У цих двох ділянках частотного спектру щільність станів буде:

$$\text{для двовимірного континууму } dz_1 = 6N_1 \left(\frac{\nu_1}{\nu_{\max}^2}\right) d\nu; \quad (4.336)$$

$$\text{для тривимірного континууму } dz_2 = 9N_2 \left(\frac{\nu_1}{\nu_{\max}^3}\right) d\nu; \quad (4.337)$$

разом:

$$dz = \frac{6N_1}{\nu_{\max}^2 - \nu_1^2} \nu d\nu + \frac{9N_2}{\nu_1^3} \nu^2 d\nu, \quad (4.338)$$

де $3N_1 + 3N_2 = 3N$. При цьому:

$$3N_1 = 3N \left[1 - \left(\frac{\nu_1}{\nu_{\max}}\right)^2 \right]; \quad 3N_2 = 3N \left(\frac{\nu_1}{\nu_{\max}}\right)^2.$$

Введемо означення:

$$\left. \begin{aligned} \theta_2 &= \frac{\hbar \nu_{\max}}{k} \\ \theta_3 &= \frac{\hbar \nu_1}{k} \\ x &= \frac{\hbar \nu}{kT} \end{aligned} \right\}, \quad (4.339)$$

де θ_2 і θ_3 – характеристичні температури відповідно для двовимірного континуума і системи взаємопов’язаних між собою двовимірних континуумів, яка коливається за законами тривимірного континуума.

З урахуванням (4.339) співвідношення (4.338) набуде вигляду:

$$dz = 3N \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^2 \left[2x dx + 3x^2 dx \left(\frac{T}{\theta_3} \right) \right]. \quad (4.340)$$

Тоді:

$$dU_\mu = 3R_\mu T \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^2 \frac{2x^2 dx + 3x^3 dx \left(\frac{T}{\theta_3} \right)}{\exp(x) - 1}. \quad (5.341)$$

Після інтегрування (4.341) набуде вигляду:

$$\begin{aligned} U_\mu &= 6R_\mu T \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^2 \int_{\theta_3/T}^{\theta_2/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} + 9R_\mu \left(\frac{T^4}{\theta_2^2 \cdot \theta_3} \right) \cdot \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} = \\ &= 6R_\mu T \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^2 \left\{ \int_0^{\theta_2/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} - \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} \right\} + 9R_\mu \left(\frac{T^4}{\theta_2^2 \cdot \theta_3} \right) \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} \end{aligned} \quad (4.342)$$

Продиференціюємо U_μ за T :

$$\begin{aligned} C_{\mu V} = \left(\frac{\partial U_\mu}{\partial T} \right)_V &= 3R_\mu \left\{ \left[6 \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^2 \int_0^{\theta_2/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{2 \left(\frac{\theta_2}{T} \right)}{\exp \left(\frac{\theta_2}{T} \right) - 1} \right] - \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{\theta_3}{\theta_2} \right)^2 \left[6 \left(\frac{T}{\theta_3} \right)^2 \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{2 \left(\frac{\theta_3}{T} \right)}{\exp \left(\frac{\theta_3}{T} \right) - 1} \right] + \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{\theta_3}{\theta_2} \right)^2 \left[6 \left(\frac{T}{\theta_3} \right)^2 \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{2 \left(\frac{\theta_3}{T} \right)}{\exp \left(\frac{\theta_3}{T} \right) - 1} \right] \right\} \end{aligned} \quad (4.343)$$

Позначимо вирази у квадратних дужках так:

$$а) \quad 4Ta_2\left(\frac{T}{\theta_2}\right) = 6\left(\frac{T}{\theta_2}\right)^2 \int_0^{\theta_2/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{2\left(\frac{\theta_2}{T}\right)}{\exp\left(\frac{\theta_2}{T}\right) - 1};$$

$$б) \quad Ta_2\left(\frac{T}{\theta_3}\right) = 6\left(\frac{T}{\theta_3}\right)^2 \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{2\left(\frac{\theta_3}{T}\right)}{\exp\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - 1};$$

$$в) \quad Ta_3\left(\frac{T}{\theta_3}\right) = 12\left(\frac{T}{\theta_3}\right)^3 \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{3\left(\frac{\theta_3}{T}\right)}{\exp\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - 1},$$

тоді отримаємо вираз (4.343) у вигляді:

$$C_{\mu V} = 3R_{\mu} \left\{ Ta_2\left(\frac{T}{\theta_2}\right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_2}\right)^2 \left[Ta_2\left(\frac{T}{\theta_3}\right) - Ta_3\left(\frac{T}{\theta_3}\right) \right] \right\}. \quad (4.344)$$

Аналіз (4.344) приводить до таких результатів:

- 1) при $T \gg \theta_{2,3}$ вираз (4.344), що міститься у фігурних дужках, прагне до 1, то $C_{\mu V} = 3R_{\mu}$ (формула Дюлонга і Пті);
- 2) при $T \ll \theta_{2,3}$ вираз (4.344) переходить у формулу Дебая:

$$C_{\mu V} = 233,782R_{\mu} \left(\frac{\theta_3}{\theta_2}\right)^2 \cdot \left(\frac{T}{\theta_3}\right)^3 = 1943,756R_{\mu} \left(\frac{T}{\theta_{2,3}}\right)^3, \quad (4.345)$$

де $\theta_{2,3} = \theta_2^{2/3} \cdot \theta_3^{1/3}$ – зведена температура Дебая.

При низьких температурах для таких структур зростає роль низькочастотних коливань, а високочастотні коливання майже не збуджуються, у результаті чого шарова структура при низьких температурах поводить себе більш гомодинамічно, що і відбивається у формулі (4.345), яка правдива при $T \ll \theta_{2,3}$. При великій різниці характеристичних температур θ_2 і θ_3 за ділянкою температур $\theta_{2,3} \gg T$ з боку більш високих температур спостерігається відхилення $C_{\mu V} \sim f(T^3)$ до $C_{\mu V} \sim f(T^2)$, бо вираз (4.344) прагне до мінімуму.

Як бачимо, для шарових структур введено дві характеристичні температури Дебая $\theta_2 = \theta_{\perp}$ і $\theta_3 = \theta_{\parallel}$, які характеризують коливання у напрямку гексагональної вісі і у напрямку перпендикулярної до неї відповідно. Так, знайдемо, що для шарових структур графітів:

$$\theta_2 = \theta_{\perp} = 2100 - 2500 \text{ К};$$

$$\theta_3 = \theta_{\parallel} = 600 - 900 \text{ К},$$

що підтвердили експериментальні дані для графітів авторів:

Магнуса $\theta_{\perp} = 2280 \text{ К}; \quad \theta_{\parallel} = 760 \text{ К};$

Герні $\theta_{\perp} = 2100 \text{ К}; \quad \theta_{\parallel} = 614 \text{ К};$

Крамхансла і Брукса $\theta_{\perp} = 2500 \text{ К}; \quad \theta_{\parallel} = 900 \text{ К}.$

Лекція 5 ТЕРМОХЕМІЯ. РОЗРАХУНОК ТЕПЛОВИХ ЕФЕКТІВ

Основні означення. Закон Гесса. Розрахунок теплових ефектів. Розрахунок теплових ефектів хемічних реакцій за теплом утворення сполук. Тепловий ефект утворення сполуки певного агрегатного стану (тепло агрегатного стану). Тепловий ефект утворення сполуки у розчині (тепло розчинення). Тепло розведення розчину. Тепло взаємодії кислоти та основи. Розрахунок теплового ефекту хемічної реакції за теплом згорання.

5.1. ОСНОВНІ ОЗНАЧЕННЯ

- **Термохемія** – розділ хемічної термодинаміки, в якому розглядається застосування першого начала термодинаміки для різних хемічних і фізико-хемічних процесів, а саме:
 - хемічних реакцій;
 - фазових перетворень;
 - кристалізації;
 - твердіння і топлення;
 - випаровування і конденсації;
 - перегону (сублімації) і деперегону (десублімації);
 - розчинення речовини;
 - розведення розчинів;
 - горіння;
 - адсорбції тощо.
- У процесі хемічних реакцій кількість молей **вихідних речовин n_1** може **не дорівнювати** кількості молей продуктів реакції **n_2** : $n_1 \neq n_2$. Наприклад, для хемічної реакції



з $n_1=3$ моль вихідних речовин утворюється $n_2=2$ моль продуктів реакції.

Або при випаровуванні рідини змінюється концентрація розчиненої речовини в рідині.

- Хемічні реакції та інші фізико-хемічні процеси протікають

а) при **$p, T = \text{const}$** :

$$\delta Q = dU + \delta L = dU + p dV, \quad (5.2)$$

де $p dV$ – робота розширення:

$$L_{p,1 \rightarrow 2} = \Delta n R_{\mu} T = p \Delta V, \quad (5.3)$$

де $\Delta n = |n_2 - n_1|$ – зміна кількості молей.

$$\text{Енергія у формі тепла } Q_{p,T, 1 \rightarrow 2} = \Delta U_K(\Delta T) + \Delta U_{II}(\Delta V) + \Delta n R_{\mu} T, \text{ яка} \quad (5.4)$$

- для реальних газів:

$$Q_{p,T, 1 \rightarrow 2} = \Delta U_{II}(\Delta V) + \Delta n R_{\mu} T; \quad (5.5)$$

- для ідеальних газів:

$$Q_{p,T, 1 \rightarrow 2} = \Delta n R_{\mu} T; \quad (5.6)$$

б) при **$V, T = \text{const}$** :

$$Q_{V,T, 1 \rightarrow 2} = \Delta n R_{\mu} T. \quad (5.7)$$

- Якщо при хемічній реакції або іншому фізико-хемічному процесі $n=\text{const}$ і виконується робота розширення, то:

при $V=\text{const}$ з першої форми запису першого начала термодинаміки:

$$\delta Q = dU; \quad (5.8)$$

$$Q_{V, 1 \rightarrow 2} = \Delta U; \quad (5.9)$$

при $p=\text{const}$ з другої форми запису першого начала термодинаміки:

$$\delta Q = dH, \quad (5.10)$$

$$Q_{p, 1 \rightarrow 2} = \Delta H. \quad (5.11)$$

Тут ΔU , ΔH – теплові ефекти реакцій при $V=\text{const}$ і $p=\text{const}$ відповідно.

- **Тепловим ефектом** хемічної реакції та інших фізико-хемічних процесів називають кількість енергії, що виділяється або поглинається у формі тепла при необоротньому протіканні хемічної реакції або інших фізико-хемічних процесів, коли єдиною роботою є термодинамічна робота, а температура вихідних речовин і продуктів реакції однакові:

- для $V=\text{const}$, це є ΔU ;

- для $p=\text{const}$, це є ΔH .

- Для газів (γ) ΔU і ΔH пов'язані співвідношенням $H=U + pV$, тоді:

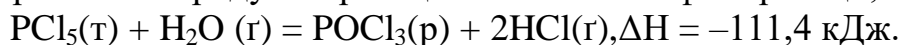
$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \text{ при } p, T=\text{const}, \quad (5.12)$$

$$\Delta H = \Delta U + V\Delta p \text{ при } V, T=\text{const}. \quad (5.13)$$

- Для конденсованих систем (p), (T):

$$Q_p \approx Q_V; \Delta H \approx \Delta U. \quad (5.14)$$

- Для запису термохімічної реакції (процесу) вказують на агрегатний стан вихідних речовин і продуктів реакції та тепловий ефект реакції, наприклад:



При цьому знак « \rightarrow » для ΔH говорить, що хемічна реакція або фізико-хемічний процес йде з виділенням енергії у формі тепла, а « $+$ » – з поглинанням енергії у формі тепла.

У зв'язку з тим, що $n_1 \neq n_2$, розмірність теплового ефекту реакції (процесу) записують у кДж, а не кДж/моль.

- Величини ΔH , ΔU залежать від p , T , стану вихідних речовин і продуктів реакції:

$$Q_c(\text{графіт}) \neq Q_c(\text{алмаз});$$

$$Q_f(1\text{М}) \neq Q_f(0,1\text{М}) \text{ (розчину),}$$

де Q_c – тепло згоряння [c – combustion (англ. згоряння)];

Q_f – тепло утворення [f – formation (англ. утворення)].

- Щоби стандартизувати (нормалізувати, табулювати) термодинамічні величини (параметри і функції), приймають ці величини за певного тиску p^0 і температурі T^0 і для певного агрегатного стану, тобто зводять термодинамічні величини до певних умов ΔU^0 , ΔH^0 . У термохімії стандартними (нормалізованими) умовами є:

- **стандартний (нормалізований) тиск:**

$$p^0 = 0,101325 \text{ МПа} = 760 \text{ мм рт.ст.} = 1 \text{ атм (фіз.)} = 1,033 \text{ ат. (тех.)} = 1,033 \cdot 10^4 \text{ кгс/м}^2 = 1,033 \text{ кгс/см}^2;$$

- **стандартна (нормалізована) температура:**

$$t^0=25^\circ\text{C}(T^0=298,15\text{ K}).$$

- **стандартний агрегатний стан** речовини – стабільна модифікація при даних умовах. Наприклад, вуглець має стандартний стан – модифікацію графіту при p^0 , T^0 (гексагональна модифікація); сірка – ромбічна модифікація при p^0 , T^0 , тощо.
- **стандартний розчин** – розчин з концентрацією, в якому активність розчиненої речовини дорівнює одиниці при p^0 , T^0 ;
- **стандартний газ** – ідеальний газ при p^0 , T^0 і т.ін.

5.2. ЗАКОН ГЕССА

Формулювання закону Гесса:

1. **Антуан Лавуазьє і П'єр Лаплас (1780р.):** кількість тепла, що поглинається при розкладі сполуки дорівнює кількості тепла, що виділяється при її утворенні при однакових умовах.
2. **Герман Гесс (Hess) (1840р.):** сумарний тепловий ефект хемічної реакції при $p=\text{const}$ дорівнює ΔH , а при $V=\text{const}$ – ΔU і залежить від начального і кінцевого стану системи, і не залежить від проміжних стадій і шляхів переходу.
3. **Закон Гесса у сучасному означенні:** тепловий ефект хемічної реакції залежить від природи і стану вихідних речовин і кінцевих продуктів хемічної реакції і не залежить від шляху переходу між ними.
4. **Всі три формулювання витікають** з першого начала термодинаміки і є вислідом того, що H і U є функціями термодинамічного стану.
5. **Загальна схема пояснення закону Гесса** приведена на рис. 5.1.

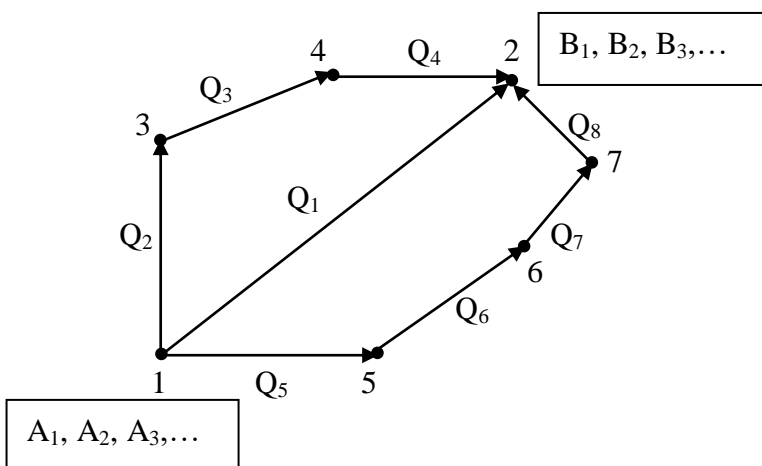
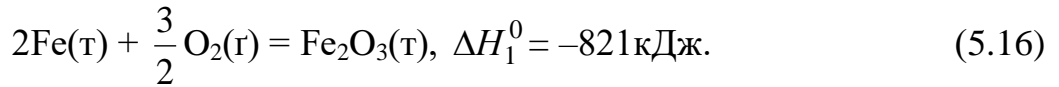


Рис. 5.1. Загальна схема до закону Гесса за шляхами переходу системи:
 $1 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 2$; $1 \rightarrow 2$; $1 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow 2$.

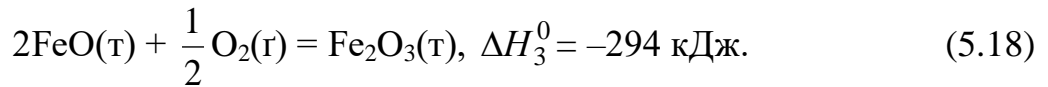
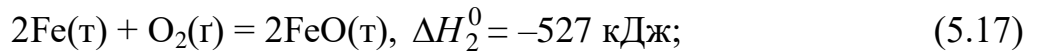
На рис. 5.1: A_1, A_2, A_3, \dots – вихідні речовини реакції; B_1, B_2, B_3, \dots – кінцеві продукти реакції.

$$\text{Тоді } Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4 = Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8. \quad (5.15)$$

6. **Приклад 1. Застосування закону Гесса для розрахунку тепла окиснення заліза:**



Реакція (5.16) може бути здійснена з утворенням проміжних продуктів FeO (II):



$$\Delta H_1^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 = (-527) + (-294) = -821 \text{кДж}. \quad (5.20)$$

7. Приклад Застосування закону Гесса для розрахунку тепла утворення $\Delta H_f(\text{CO})$ з графіту.

За схемою (рис. 5.2), що ілюструє закон Гесса, $\Delta H_f(\text{CO})$ можна розрахувати, знаючи, що тепло згоряння CO [$\Delta H_c(\text{CO})$] і C [$\Delta H_c(\text{C})$] до CO_2 при $T=298,15 \text{ К}$ дорівнюють відповідно $(-282,99) \text{ кДж/моль}$ і $(-393,32) \text{ кДж/моль}$ відповідно. Розглянемо два шляхи утворення CO_2 : з графіту при безпосередньому згорянні його і при проміжному утворенні CO (рис. 5.2).

За законом Гесса загальний тепловий ефект обох шляхів переходу однаковий, тому знаходимо:

$$\Delta H_f(\text{CO}) = [\Delta H_c(\text{C})] - [\Delta H_c(\text{CO})] = -393,32 - (-282,99) = -110,33 \text{кДж}.$$

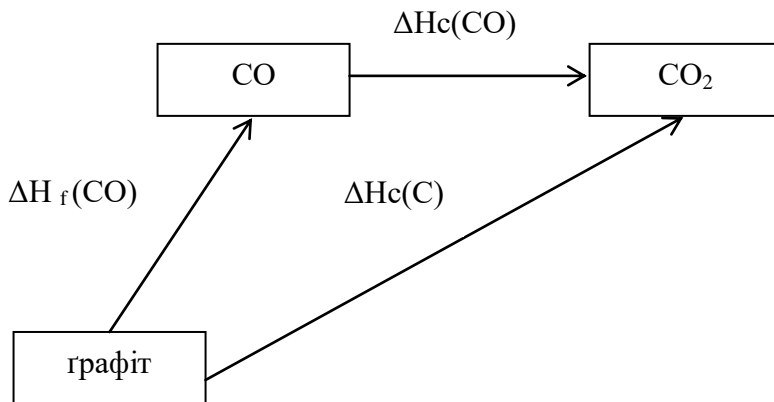


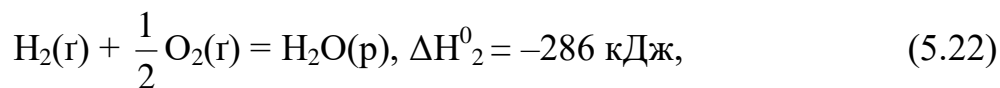
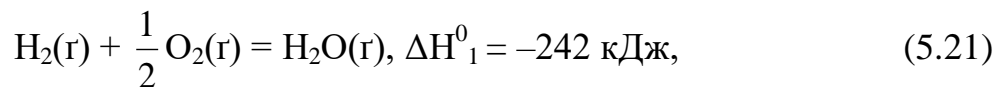
Рис. 5.2. Шляхи утворення CO_2 з графіту.

8. Обмеження застосування закону Гесса для розрахунку теплових ефектів.

- 1) Закон є точним лише для процесів $V=\text{const}$ (ΔU) і $p=\text{const}$ (ΔH).
- 2) Закон є правдивим, якщо для кількох процесів (шляхів переходу) будуть однакові початкові і кінцеві стани, а саме:
 - однаковий хемічний склад;
 - однакові умови існування (p, T, \dots);
 - однакові агрегатні і фазові стани (між (г) і (р) є різниця тепла на випаровування або конденсацію; між (г) і (т) є

різниця тепла на перегін або деперегін; між (р) і (т) є різниця тепла на топлення або твердіння).

Наприклад:



Різниця на випаровування:

$$\Delta H^0_2 - \Delta H^0_1 = -(286 - 242) = Q_{\text{випар.}} = -44 \text{ кДж.}$$

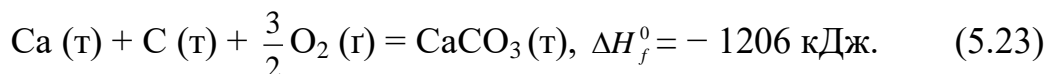
- для кристалічних тіл – однакова кристалічна модифікація;
- для високодисперсних тіл – однакова ступінь дисперсності;
- однаковий чистий вигляд у твердому стані чи в розчині.

5.3. РОЗРАХУНОК ТЕПЛОВИХ ЕФЕКТІВ

5.3.1. Розрахунок теплових ефектів хемічних реакцій за теплом утворення сполук

1. **Термохемія дозволяє зробити розрахунок** теплових ефектів процесів – хемічних реакцій, розчинення, випаровування, перегону, кристалізації тощо.
2. **Розрахунок теплових ефектів хемічних реакцій** на основі закону Гесса проводять за теплом утворення і теплом згоряння сполук.
3. **Теплом утворення називають тепловий ефект** хемічної реакції утворення даної сполуки з простих речовин (1 моль сполуки як одиниці кількості речовини): ΔH_f .
4. **При цьому тепло утворення** простих речовин (N_2 , H_2 , O_2) приймають таким, що дорівнює нулю.
5. **У зв'язку з тим, що тепловий ефект** хемічних реакцій залежить від умов проведення (T , p), прості речовини розглядаються в тому агрегатному стані і у тій модифікації, в яких вони є стабільними за **стандартних** (нормованих) умов: певна модифікація, T° , p° .
6. **Тепло утворення, що розраховане** для стандартних умов носить назву **стандартного** (нормованого).

Наприклад, стандартним теплом утворення карбонату кальцію є тепловий ефект реакції:



Тут ΔH_f – тепло утворення $\text{CaCO}_3(\text{т})$.

Такі хемічні реакції переважно практично нездійснені, але їх теплові ефекти застосовують як допоміжні при розрахунках величин тепла утворення інших речовин. Тепло утворення можна віднести до будь-якої кількості речовини (моль, кг, м^3).

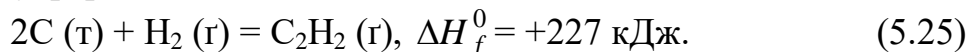
7. **Необхідно розрізняти тепло** утворення сполуки з простих речовин від атомарного тепла утворення сполуки. Утворення молекул з вільних атомів завжди супроводжується виділенням енергії.

При утворенні сполук з простих речовин енергія у формі тепла може виділятися або поглинатися, так як утворення вільних атомів з простих речовин вимагає витрат енергії.

Наприклад, утворення ацетилену з атомів карбону і водню супроводжується виділенням енергії у формі тепла:



Утворення ацетилену з графіту і молекули водню супроводжується поглинанням енергії у формі тепла:



Так як розклад молекули водню на атоми вимагає витрат енергії +437 кДж/моль, а для отримання вільних атомів карбону з графіту необхідно витратити +719 кДж/г-атом = +719 кДж/моль, то утворення вільних атомів карбону та водню в кількості, що необхідна для утворення 1 моль ацетилену, вимагає:

$$(+437) + 2 \cdot (+719) = +1875 \text{ кДж.} \quad (5.26)$$

Різниця між +1875 – 1648 = +227 кДж відповідає (5.25).

8. Порівняно за невеликим числом стандартного тепла утворення сполук можна розрахувати теплові ефекти більшості хемічних реакцій.

Із закону Гесса витікає, що тепловий ефект хемічної реакції дорівнює різниці між сумою енергії у формі тепла утворення продуктів реакції та сумою енергії у формі тепла утворення вихідних речовин:

$$\Delta H^0 = \sum_{j=1}^{N_2} [V_{\text{прод.}j} \cdot \Delta H_{f(\text{прод.}j)}^0] - \sum_{i=1}^{N_1} [V_{(\text{вих.реч.})i} \cdot \Delta H_{f(\text{вих.реч.})i}^0], \quad (5.27)$$

де ΔH^0 – стандартний тепловий ефект хемічної реакції;

$\sum_{j=1}^{N_2} [V_{\text{прод.}j} \cdot \Delta H_{f(\text{прод.}j)}^0]$ – сума енергії у формі тепла утворення продуктів

хемічної реакції;

$\sum_{i=1}^{N_1} [V_{\text{вих.реч.}i} \cdot \Delta H_{f(\text{вих.реч.}i)}^0]$ – сума енергії у формі тепла утворення вихідних

речовин (f – від formation – утворення);

$V_{(\text{прод.}j)}$, $V_{(\text{вих.реч.})i}$ – стехіометричні коефіцієнти продуктів реакції і вихідних речовин відповідно у рівнянні хемічної реакції.

Так, для довільної хемічної реакції



де B, D – вихідні речовини;

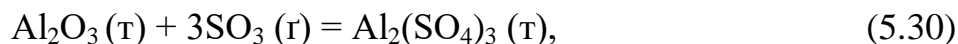
G, R – продукти хемічної реакції;

b, d, g, r – стехіометричні коефіцієнти вихідних речовин і продуктів хемічної реакції.

Якщо $\Delta H_{f(B)}^0$, $\Delta H_{f(D)}^0$, $\Delta H_{f(G)}^0$, $\Delta H_{f(R)}^0$ – тепло утворення вихідних речовин і продуктів реакції відповідно, то тепловий ефект хемічної реакції при температурі T° :

$$\Delta H^{\circ} = [g \Delta H_{f(G)}^{\circ} + r \Delta H_{f(R)}^{\circ}] - [b \Delta H_{f(B)}^{\circ} + d \Delta H_{f(D)}^{\circ}]. \quad (5.29)$$

Наприклад, отримання при 25 °С $Al_2(SO_4)_3$ з кристалічного Al_2O_3 (т) і газу SO_3 за реакцією:



виходячи з тепла утворення

$$\Delta H_f^{\circ}(Al_2O_3) = -1672 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_f^{\circ}(SO_3) = -396 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_f^{\circ}[Al_2(SO_4)_3] = -3440 \text{ кДж/моль},$$

тепловий ефект хемічної реакції (5.30):

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}[Al_2(SO_4)_3] - [\Delta H_f^{\circ}(Al_2O_3) + 3 \Delta H_f^{\circ}(SO_3)] = -3440 - [(-1672) + (-3 \cdot 396)] = -580 \text{ кДж}. \quad (5.31)$$

Схема термохемічних розрахунків (рис. 5.3) хемічної реакції

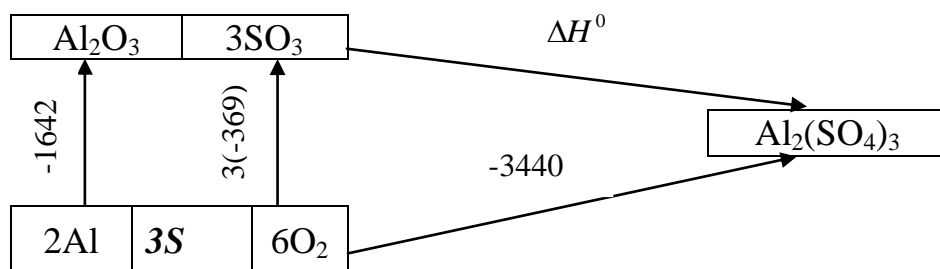
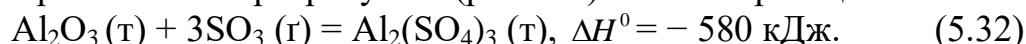


Рис. 5.3. Схема розрахунку теплового ефекту хемічної реакції (5.30).

9. Стандартне тепло утворення (ентальпія) сполуки є важливою енергетичною характеристикою її стійкості:

- якщо $\Delta H_{f,298}^{\circ} < 0$, то речовина є стійкішою, ніж прості (вихідні) речовини, з яких вона утворилася;
- якщо $\Delta H_{f,298}^{\circ} > 0$, то речовина є менш стійкою, ніж прості (вихідні) речовин, з яких вона утворилася;
- наприклад, у ряду сполук ZnO , CdO , HgO стандартне тепло їх утворення дорівнює:

$$\Delta H_f^{\circ} \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) = -350; -260; +90,9 \text{ (відповідно)}, \text{ і в такій послідовності}$$

зменшується стійкість цих сполук.

5.3.2. Тепловий ефект утворення сполуки певного агрегатного стану (тепло агрегатного стану)

Тепловий ефект утворення сполуки певного агрегатного стану дорівнює:

$$\Delta H_{f,1}^{\circ} = \Delta H_{f(T)}^{\circ} + \Delta H_{перехону}^{\circ} = \Delta H_{f(p)}^{\circ} + \Delta H_{випар.}^{\circ}, \quad (5.33)$$

де $\Delta H_{f,1}^0$ – тепловий ефект утворення хемічної сполуки в іншому агрегатному стані;

$\Delta H_{f(T)}^0$ – тепловий ефект утворення хемічної сполуки у твердому стані;

$\Delta H_{f(p)}^0 = \Delta H_{f(T)}^0 + \Delta H_{\text{топл.}}^0$ – тепловий ефект утворення хемічної сполуки у рідкому стані;

$\Delta H_{\text{топл.}}^0$, $\Delta H_{\text{перегону}}^0$, $\Delta H_{\text{випар.}}^0$ – тепло топлення, перегону, випаровування одного моль хемічної сполуки, які пов'язані співвідношенням:

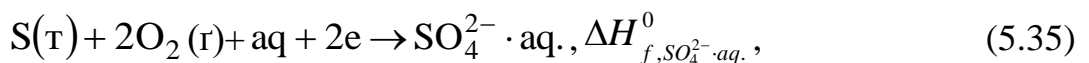
$$\Delta H_{\text{перегону}}^0 = \Delta H_{\text{топл.}}^0 + \Delta H_{\text{випар.}}^0 \quad (5.34)$$

5.3.3. Тепловий ефект утворення сполуки у розчині (тепло розчинення)

1. При термохімічних розрахунках хемічних реакцій в розчинах необхідно враховувати тепловий ефект процесу розчинення сполуки в даному розчиннику.
2. Тепловий ефект утворення хемічної сполуки в розчині, яка дисоціює на йони, визначається за теплом утворення йонів у розчині.

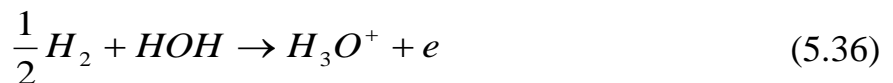
Наприклад:

а) тепло утворення йону SO_4^{2-} уявляє собою тепловий ефект хемічної реакції:



де аq. (від лат. «aqua» – вода) означає, що реакція проводиться в розчині;

б) тепло утворення йону гідроксонію H_3O^+ за реакцією:



уявляє собою тепловий ефект реакції в термінах термохімічного рівняння:



де $H^+ \cdot aq. \equiv H_3O^+$.

3. Згідно закону Гесса тепло утворення речовини в розчині дорівнює його теплу утворення плюс тепло розчинення:

$$\Delta H_{f,aq.}^0 = \Delta H_f^0 + \Delta H_s^0 \quad (s \text{ – від solution – розчинення}). \quad (5.38)$$

4. Інтегральним теплом розчинення називають тепло, яке поглинається або виділяється при розчиненні 1 моль сполуки в такій кількості розчинника, щоб утворився розчин з певною молярністю m .

5. Тепло розчинення твердої сполуки з йонною кристалічною ґраткою дорівнює сумі тепла руйнування кристалічної ґратки та тепла сольватації йонів молекулами розчинника.

6. **Тепло руйнування кристалічної ґратки** має знак «+» (тепло поглинається), а процес сольватації супроводжується виділенням тепла (знак «-»). Тоді, знак тепла розчинення може бути «+» або «-», наприклад, при розчиненні 1 моль кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у воді тепло розчинення дорівнює:

$$\begin{array}{ll} 8 \text{ моль води} & \Delta H_s^0 = +3,35 \text{ кДж}; \\ 12 \text{ моль води} & \Delta H_s^0 = 0; \\ \infty \text{ моль води} & \Delta H_s^0 = -17,67 \text{ кДж}. \end{array}$$

Тепло розчинення залежить від концентрації хемічної сполуки в розчині (рис. 5.4).

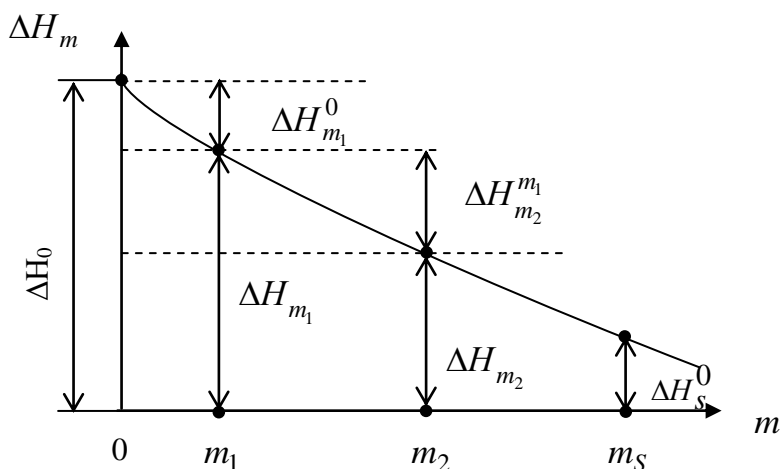


Рис. 5.4. Залежність інтегрального тепла розчинення ΔH_m від молярної концентрації розчину.

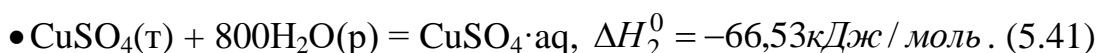
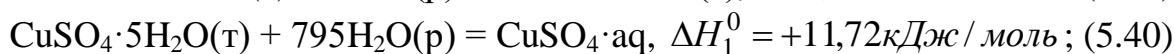
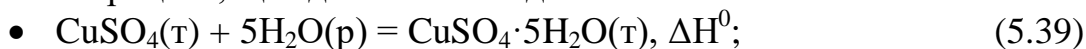
На рис. 5.4 показано залежність інтегрального тепла розчинення ΔH_m від молярності m розчину. Тут:

ΔH_0^0 – перше інтегральне тепло розчинення, яке дорівнює тепловому ефекту при розчиненні 1 моль речовини у безкінечно великій (∞) кількості розчинника ($m \rightarrow 0$) і визначається екстраполяцією кривої $\Delta H \sim f(m)$ до $m=0$;

ΔH_s^0 – повне інтегральне тепло розчинення, яке дорівнює тепловому ефекту при розчиненні 1 моль речовини в такій кількості розчинника, щоб утворився насичений розчин.

Наприклад, користуючись інтегральним теплом розчинення, розрахувати тепло утворення кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з $\text{CuSO}_4(\text{т})$ і $\text{H}_2\text{O}(\text{р})$ при стандартних умовах.

Розглянемо процеси, що здійснюються двома шляхами:



За законом Гесса запишемо:

$$\Delta H^0 + \Delta H_1^0 = \Delta H_2^0, \quad (5.42)$$

$$\text{звідки} \quad \Delta H^0 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0, \quad (5.43)$$

де ΔH_1^0 – інтегральне тепло розчинення кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{т})$ у воді;

ΔH_2^0 – інтегральне тепло розчинення безводної солі $\text{CuSO}_4(\text{т})$ у воді.

Розрахунок тепла утворення кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{т})$:

$$\Delta H^0 = -66,53 - 11,72 = -78,25 \text{ кДж/моль}, \quad (5.44)$$

тобто утворення кристалогідрату йде із значним виділенням енергії у формі тепла.

5.3.4. Тепло розведення розчину

1. Додавання розчинника до розчину також супроводжується тепловим ефектом – **теплом розведення**.
2. Чим більше розведений розчин, тим тепло розведення менше.
3. Тепло розведення розраховують за інтегральним теплом розчинення.
4. Розрізняють **інтегральне** і **проміжне** тепло розведення (рис. 5.4):

Інтегральне тепло розведення $\Delta H_{d,m}^0$ – тепловий ефект, який спостерігається при розведенні розчину, який містить 1 моль розчиненої речовини, до безкінечного (∞) розведення ($m=0$):

$$\Delta H_{d,m,1 \rightarrow 0}^0 = \Delta H_{d,0} - \Delta H_{d,m_1} = \Delta H_{m_1}^0 \text{ (рис.5.4)}, \quad (5.45)$$

де $\Delta H_{d,0} = \Delta H_0$ (рис.5.4) – інтегральне тепло розчинення 1 моль речовини у ∞ кількості розчинника (d – від англ. dilution – розведений, diluted – розбавлений);

$\Delta H_{d,m_1} = \Delta H_{m_1}$ – інтегральне тепло розчинення 1 моль речовини при m_1 -концентрації розчину.

Проміжне тепло розведення $\Delta H_{d,m_2 \rightarrow m_1}^0 = \Delta H_{m_2}^{m_1}$ (рис.5.4) –

тепловий ефект, який спостерігається при розведенні розчину, який містить 1 моль розчиненої речовини, від концентрації m_2 до m_1 ($m_2 > m_1$) і дорівнює різниці інтегральних теплот розчинення:

$$\Delta H_{d,m_2 \rightarrow m_1}^0 = \Delta H_{d,m_1} - \Delta H_{d,m_2} = \Delta H_{m_2}^{m_1} = \Delta H_{m_1} - \Delta H_{m_2} \text{ (рис.5.4)}. \quad (5.46)$$

Проміжним теплом розчинення називають тепловий ефект, який отримують при концентруванні розчину від m_1 до m_2 ($m_1 < m_2$):

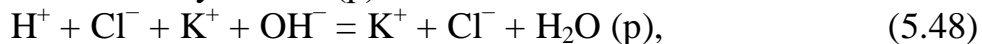
$$\Delta H_{d,m_1 \rightarrow m_2}^0 = \Delta H_{d,m_2}^0 - \Delta H_{d,m_1}^0 = \Delta H_{m_1}^{m_2} = \Delta H_{m_2} - \Delta H_{m_1} \text{ (рис.5.4)}. \quad (5.47)$$

5.3.5. Тепло взаємодії кислоти та основи

1. При взаємодії моль-еквівалентів сильної кислоти з сильною основою в розбавлених водних розчинах виділяється майже однакова кількість тепла:

$$\Delta H_n^0 = -55,9 \text{ кДж / моль} = \text{const} \text{ (n – від англ. neutralization – нейтралізація)}.$$

Сталість кількостей тепла нейтралізації пов'язана з тим, що при взаємодії сильних кислот з сильними основами, які повністю дисоційовані у розбавлених водних розчинах, з йонів H^+ (вірніше йонів гідроксонію H_3O^+) кислоти та йонів OH^- основи утворюється молекула H_2O (р):



$\Delta H_n^0 = -55,9 \text{ кДж / моль}$ – тепло утворення H_2O з йонів.

2. При нейтралізації слабких кислот сильними основами або слабких основ сильними кислотами, що супроводжується дисоціацією слабого електроліту, тепло дисоціації $\Delta H_{\text{дис}}$ виділяється (знак «-») або поглинається (знак «+»).

Тепло дисоціації залежить від тепла, що поглинається при розпаді молекули на йони (знак «+»), і тепла гідратації йонів молекулами розчинника (знак «-»), що виділяється.

Таким чином, тепло дисоціації може мати знак «+» або «-», а тепло нейтралізації:

а) слабких кислот сильними основами складається з тепла утворення води з йонів плюс тепло дисоціації слабого електроліту (кислоти):

$$\Delta H_n^0 = \Delta H_{f(H_2O)} + \Delta H_{\text{дис.слаб.к-ти}}^0 = (-55,9 + \Delta H_{\text{дис.слаб.к-ти}}) \text{ кДж/моль}; \quad (5.49)$$

б) слабких основ сильними кислотами складається з тепла утворення води з йонів плюс тепло дисоціації слабого електроліту (основи):

$$\Delta H_n^0 = \Delta H_{f(H_2O)} + \Delta H_{\text{дис.слаб.основи}}^0 = (-55,9 + \Delta H_{\text{дис.слаб.основи}}) \text{ кДж/моль}. \quad (5.50)$$

3. При точних розрахунках тепла нейтралізації необхідно враховувати два проміжних тепла розведення, так як при змішуванні розчинів кислоти та основи відбувається зміна об'ємів як кислоти, так і основи.

5.3.6. Розрахунок теплового ефекту хемічних реакцій за теплом згоряння

- 1. Теплом згоряння** називають тепловий ефект реакцій окиснення 1 моль даної сполуки при $p = \text{const}$ киснем до вищих оксидів відповідних первнів або сполук цих оксидів.
- 2. Для органічних сполук теплом згоряння** називають тепловий ефект хемічної реакції повного згоряння даної сполуки і утворення з первнів С, Н, N, S, Cl тощо CO_2 (г), H_2O (р), N_2 (г), SO_2 (г), HCl (г) та інших відповідних сполук.
- 3. Тепло згоряння** таких кінцевих продуктів часто приймають за такі, що дорівнюють нулю.
- 4. Тепло згоряння** сполук, що знайдені експериментально, приводять до стандартних умов ($t = 25^\circ C$; $p^0 = 0,101325 \text{ МПа} = 1 \text{ атм}$).
- 5. Тепло згоряння** палива характеризує його теплотворну здатність.
- 6. Якщо відоме тепло згоряння** всіх речовин, що беруть участь у хемічній реакції, то за ними можна розрахувати тепловий ефект самої реакції.
- 7. Із закону Гесса витікає**, що тепловий ефект хемічної реакції дорівнює різниці між сумою тепла згоряння вихідних речовин і сумою тепла

згоряння кінцевих продуктів реакції з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів рівняння реакції:

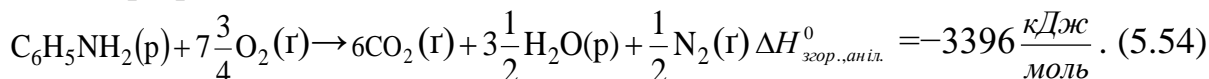
$$\Delta H^0 = \sum_{i=1}^N \nu_j \cdot \Delta H_{c,j}^0 - \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \Delta H_{c,i}^0 \quad (5.51)$$

Так, для хемічної реакції: $aA + bB = eE + dD$ (5.52)

тепловий ефект дорівнює:

$$\Delta H_0^0 = (a\Delta H_{c,A}^0 + b\Delta H_{c,B}^0) - (e\Delta H_{c,E}^0 + d\Delta H_{c,D}^0). \quad (5.53)$$

8. Так, стандартне тепло згоряння аніліну (р) є тепловий ефект хемічної реакції при $p^0=1$ атм і $t=25^\circ\text{C}$:



9. Приклад схеми розрахунків для реакції утворення естеру з кислоти і спирту (рис. 5.5): $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (р). (5.55)

Для H_2O , як кінцевого продукту реакції згоряння, приймають $\Delta H_{c,\text{H}_2\text{O}}^0 = 0$.

Тепловий ефект реакції (5.50):

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_{c,\text{CH}_3\text{COOH}}^0 + \Delta H_{c,\text{CH}_3\text{OH}}^0 + \Delta H_{c,\text{CH}_3\text{COOCH}_3}^0; \quad (5.56)$$

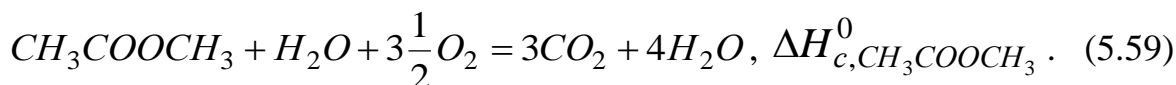
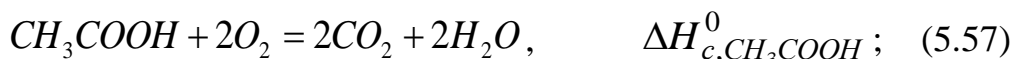


Схема процесу приведена на рис. 5.5.

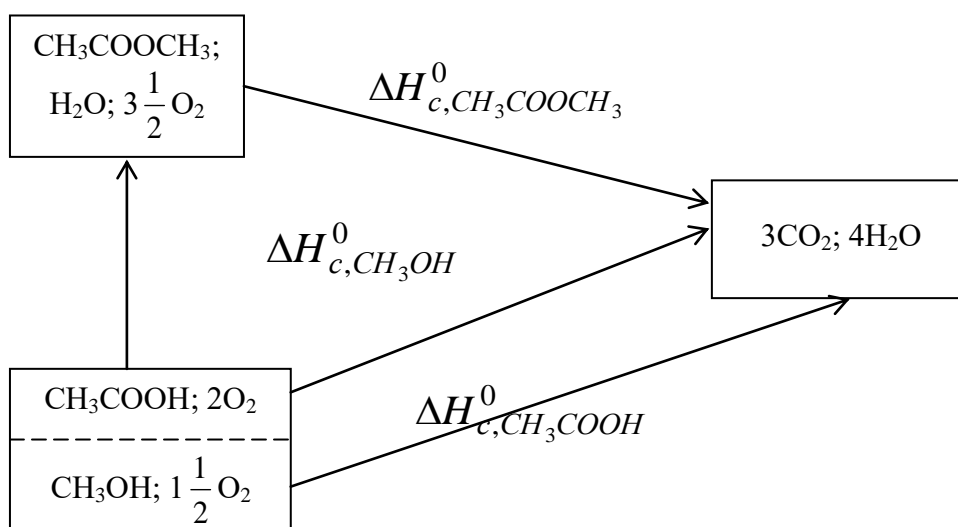


Рис. 5.5. Схема процесу згоряння з утворенням естеру з кислоти і спирту.

Лекція 6 ДРУГЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМІКИ. ЦИКЛ КАРНО

Означення другого начала термодинаміки. Рівняння другого начала термодинаміки, виходячи із першої і другої форм запису першого начала термодинаміки. Прямий і зворотній довільні цикли. Коефіцієнти ефективності прямого і зворотнього циклів. Прямий і зворотній цикли Карно. Коефіцієнти ефективності прямого і зворотнього циклів Карно. Математичні вирази другого начала термодинаміки. Принцип зростання ентропії в ізольованих системах. Фізичний і термодинамічний смисл ентропії.

6.1.ОЗНАЧЕННЯ ДРУГОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМІКИ

1. Перше начало термодинаміки формально стверджує рівноцінне взаємне перетворення двох форм енергії: роботи і тепла:

$$L \leftrightarrow Q. \quad (6.1)$$

2. Але реальні процеси (6.1) якісно нерівноцінні: робота безпосередньо перетворюється в тепло, а тепло може перетворитися в роботу через інші форми енергії, безпосереднього перетворення не відбувається.

3. Таким чином, реальні процеси протікають односторонньо і друге начало термодинаміки вказує на напрямок термодинамічних процесів і на умови досягнення рівноваги.

4. Із значної кількості означень другого начала термодинаміки приведемо першоджерельні у сучасному трактуванні:

- **Саді Карно (1824 р.):** Неможливо перетворити тепло в роботу без різниці температур.
- **Рудольф Клаузіус (1850 р.):** Неможливо провести без компенсації (звершення роботи) – передачі енергії у формі тепла від холодного джерела тепла (T_2) до гарячого (T_1), де $T_2 < T_1$, тобто в ізольованій термодинамічній системі тепло Q_2 від холодного тіла до гарячого Q_1 не може передаватися без компенсації – виконання роботи (L_0).
- **Вільям Томсон (1851 р.):** У природі не існує термодинамічних процесів, єдиним наслідком яких є звершення роботи (L_0) і охолодження верхнього джерела тепла (Q_1), тобто в ізольованій термодинамічній системі тепло в роботу не може перетворюватися без компенсації – перенесення енергії у формі тепла від гарячого (T_1) до холодного (T_2) джерел тепла.
- **Перетворення тепла в роботу** при циклічних змінах робочого тіла неможливе без наявності двох джерел тепла – верхнього (гарячого з T_1) – тепловіддавача і нижнього (холодного з T_2) – приймача.
- **Рудольф Клаузіус (1876 р.):** Існує така функція термодинамічного стану, приріст якої пропорційний кількості зведеного тепла ($\frac{Q}{T}$), що підводиться до термодинамічної системи при T (ця функція – ентропія):

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (6.2)$$

$$ds = \frac{\delta q}{T}, \quad (6.3)$$

де $\delta Q, \delta q$ – зведене (приведене) тепло.

- **Макс Планк (1879 р.).** Неможливо створити такий термодинамічний цикл, щоби робоче тіло в кінці процесу було б у такому стані, що й на початку процесу.

6.2. РІВНЯННЯ ДРУГОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМІКИ

1. Запишемо (6.2) $dS = \frac{\delta Q}{T}$ в інтегральній формі для кінцевого процесу:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (6.4)$$

2. З першої форми запису першого начала термодинаміки

$$\delta Q = dU + p dV \quad (6.5)$$

та (6.2) $\delta Q = T dS$ для нерівновагового («нерівність») і рівновагового («рівність») процесів запишемо:

$$T dS \geq dU + p dV. \quad (6.6)$$

Розділивши (6.6) на інтегруючий множник T , отримаємо:

$$dS \geq \frac{dU}{T} + \frac{p dV}{T}. \quad (6.7)$$

Для ідеального газу:

$$pV = RT, \quad (6.8)$$

$$\text{звідки} \quad \frac{p}{T} = \frac{R}{V}. \quad (6.9)$$

Підставивши (6.9) у (6.7), враховуючи, що

$$dU = C_v dT, \quad (6.10)$$

отримаємо

$$dS \geq \frac{C_v dT}{T} + \frac{R dV}{V}. \quad (6.11)$$

Проінтегруємо (6.11) для кінцевого процесу

$$\int_1^2 dS \geq \int_{t_1}^{t_2} \frac{C_v dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{R dV}{V}, \quad (6.12)$$

отримаємо (при $C_v = \text{const}$, $R = \text{const}$) вираз для зміни ентропії в термодинамічному процесі:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq C_v \ln \frac{t_2}{t_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (6.13)$$

І далі введемо в ліву частину рівняння (6.13) $l = \ln e$:

$$\Delta S \ln e \geq \ln \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_v} + \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^R, \quad (6.14)$$

$$\ln e^{\Delta S} \geq \ln \left[\left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_V} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^R \right], \quad (6.15)$$

звідки

$$\exp(\Delta S) \geq \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_V} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^R. \quad (6.16)$$

- Або при $p = \text{const}$ з (6.8) будемо мати:

$$pdV = RdT. \quad (6.17)$$

Підставимо (6.10) і (6.17) у (6.7):

$$dS \geq \frac{C_V dT}{T} + \frac{RdT}{T}. \quad (6.18)$$

Проінтегруємо (6.18) для кінцевого процесу, враховуючи, що $C_V = \text{const}$, $R = \text{const}$, отримаємо зміну ентропії в термодинамічному процесі ($p = \text{const}$):

$$\Delta S \geq C_V \ln \frac{t_2}{t_1} + R \ln \frac{t_2}{t_1}, \quad (6.19)$$

$$\Delta S \geq (C_V + R) \ln \frac{t_2}{t_1}. \quad (6.20)$$

За рівнянням Майєра для ідеального газу

$$C_V + R = C_p, \quad (6.21)$$

тоді

$$\Delta S \geq C_p \ln \frac{t_2}{t_1}, \quad (6.22)$$

і далі

$$\Delta S \ln e \geq \ln \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_p}, \quad (6.23)$$

$$\ln e^{\Delta S} \geq \ln \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_p},$$

звідки для $p = \text{const}$

$$\exp(\Delta S) \geq \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_p}. \quad (6.24)$$

3. З другої форми запису першого начала термодинаміки:

$$\delta Q = dH - Vdp \quad (6.25)$$

та (6.2) $\delta Q = TdS$ запишемо:

$$TdS \geq dH - Vdp. \quad (6.26)$$

Розділивши (6.26) на інтегруючий множник T , отримаємо:

$$dS \geq \frac{dH}{T} - \frac{Vdp}{T}. \quad (6.27)$$

Для ідеального газу підставимо (6.8) у вигляді:

$$\frac{V}{T} = \frac{R}{p} \quad (6.28)$$

у рівняння (6.27), враховуючи, що

$$dH = C_p dT, \quad (6.29)$$

отримаємо

$$dS \geq \frac{C_p dT}{T} - \frac{R dp}{p}. \quad (6.30)$$

Проінтегруємо (6.30) для кінцевого процесу

$$\int_1^2 dS \geq \int_{t_1}^{t_2} \frac{C_p dT}{T} - \int_{p_1}^{p_2} \frac{R dp}{p}, \quad (6.31)$$

отримаємо (при $C_p = \text{const}$, $R = \text{const}$) вираз для зміни ентропії в термодинамічному процесі:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq C_p \ln \frac{t_2}{t_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (6.32)$$

І далі введемо в ліву частину рівняння (6.32) $l = \ln e$:

$$\Delta S \ln e \geq \ln \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_p} + \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^R, \quad (6.33)$$

$$\ln e^{\Delta S} \geq \ln \left[\left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_p} \cdot \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^R \right], \quad (6.34)$$

звідки

$$\exp(\Delta S) \geq \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_p} \cdot \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^R. \quad (6.35)$$

• Або при $V = \text{const}$ з (6.8) будемо мати

$$V dp = R dT. \quad (6.36)$$

Підставимо (6.29) і (6.36) у (6.27):

$$dS \geq \frac{C_p dT}{T} - \frac{R dT}{T}. \quad (6.37)$$

Проінтегруємо (6.37) для кінцевого процесу, враховуючи, що $C_p = \text{const}$, $R = \text{const}$, отримаємо зміну ентропії в термодинамічному процесі:

$$\Delta S \geq C_p \ln \frac{t_2}{t_1} - R \ln \frac{t_2}{t_1}, \quad (6.38)$$

$$\Delta S \geq (C_p - R) \ln \frac{t_2}{t_1}. \quad (6.39)$$

За рівнянням Майєра:

$$C_p - R = C_v, \quad (6.40)$$

тоді

$$\Delta S \geq C_v \ln \frac{t_2}{t_1}, \quad (6.41)$$

і далі

$$\Delta S \ln e \geq \ln \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_v}, \quad (6.42)$$

$$\ln e^{\Delta S} \geq \ln \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_v}, \quad (6.43)$$

звідки

$$\exp(\Delta S) \geq \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_v}. \quad (6.44)$$

6.3. КОЕФІЦІЄНТИ ЕФЕКТИВНОСТІ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ЦИКЛІВ

6.3.1. Прямий цикл

- Схема прямого довільного циклу приведена на рис. 6.1.

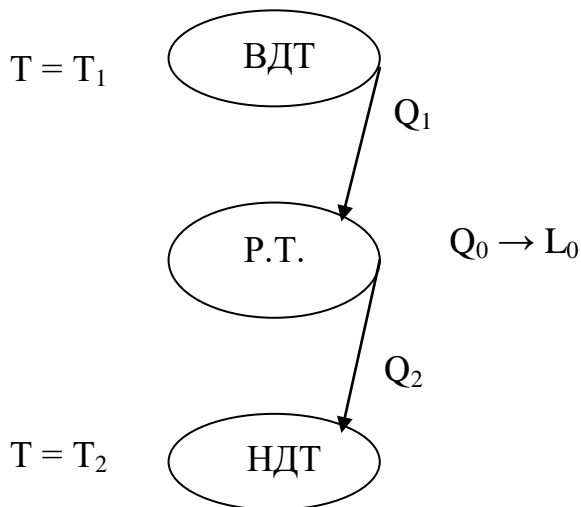


Рис. 6.1. Схема прямого довільного циклу.

За цією схемою тепло Q_1 від верхнього (гарячого) джерела тепла (ВДТ) з $T_1 > T_2$ передається робочому тілу (Р.Т.), завдяки якому частина тепла Q_1 (тепло циклу Q_0) перетворюється в роботу L_0 циклу. Процес $Q_0 \rightarrow L_0$ не є самочинним. Він буде здійснений, якщо разом з тим буде протікати компенсаційний процес – самочинне перенесення частини тепла від гарячого до холодного джерела тепла:

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_0 \rightarrow L_0 \text{ несамочинний процес} \\ Q(T_2) \xleftarrow{Q_2} Q(T_1) \text{ самочинний процес.} \end{array} \right.$$

Прямий цикл характеризується тим, що робота розширення L_{pz} більша роботи стиску L_{ct} :

$$L_{pz} > L_{ct},$$

а робота циклу

$$L_0 = L_{pz} - L_{ct}. \quad (6.45)$$

Тепло циклу

$$Q_0 = Q_1 - Q_2. \quad (6.46)$$

- Схема енергетичного балансу прямого циклу:

а) оборотній цикл

$$Q_1^0 \begin{cases} \rightarrow Q_0^0 = L_0^0 = L_{\max}^0 \\ \rightarrow Q_2^0 \end{cases} \quad (6.47)$$

б) необоротній цикл

$$Q_1^H \begin{cases} \rightarrow Q_0^H \begin{cases} \rightarrow L_0^H = L_{\max}^H \\ \rightarrow \Delta Q_0^H = \Delta L_0^H \end{cases} \\ \rightarrow Q_2^H, \end{cases} \quad (6.48)$$

де L_{\max}^0, L_{\max}^H – максимальна робота в оборотньому і необоротньому циклах відповідно;

$\Delta Q_0^H, \Delta L_0^H$ – витрати тепла і звершена робота на подолання необоротніх процесів.

- Прямий довільний цикл в p-V (а) і T-s (б) координатах показані на рис. 6.2.

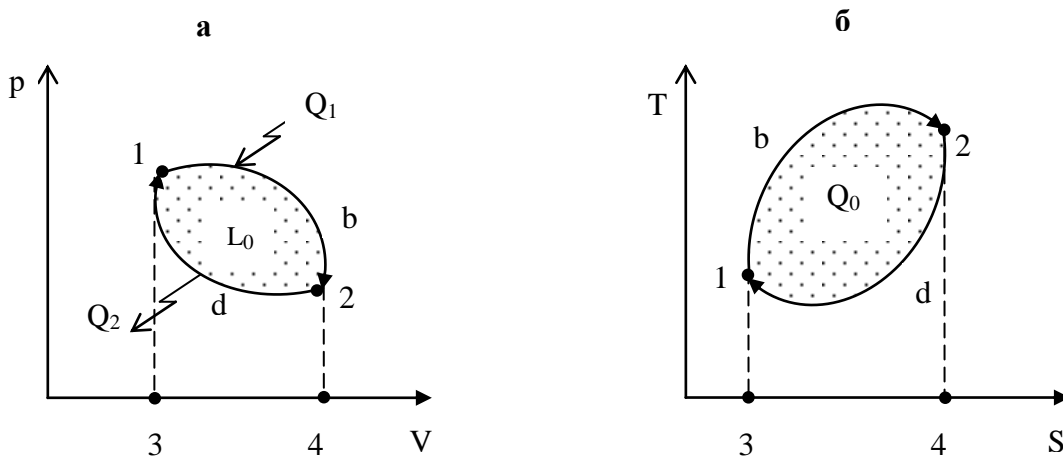


Рис. 6.2. Схема прямого довільного циклу в p-V (а) і T-s (б) координатах.

На рис. 6.2(а) площа F_{31b243} чисельно дорівнює кількості роботи розширення L_{pz} , площа F_{42d134} чисельно дорівнює кількості роботи стиску L_{ct} , а площа F_{1b2d1} – кількості роботи циклу L_0 . На рис. 6.2(б) площа F_{31b243} чисельно дорівнює кількості тепла Q_1 , що підводиться до Р.Т. від ВДТ в процесі розширення 1b2, площа F_{42d134} – Q_2 , що відводиться від Р.Т. до НДТ в процесі стиску, а площа F_{1b2d1} – теплу циклу Q_0 .

- Оцінку ефективності прямого циклу здійснюють за термічним коефіцієнтом корисної дії (ККД):

$$\eta_t = \frac{L_0}{Q_1} = \frac{Q_0}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (6.49)$$

Так як $Q_2 \neq 0$ (повинна бути компенсація!), то $\eta_t < 1$ (термічний коефіцієнт корисної дії прямого циклу завжди менший одиниці – це теж означення другого начала термодинаміки).

- Термічний коефіцієнт корисної дії прямого оборотного циклу більший, ніж необоротного циклу:

$$\eta_t^0 > \eta_t^H. \quad (6.50)$$

6.3.2. Зворотній цикл

- Схема зворотнього довільного циклу приведена на рис. 6.3.

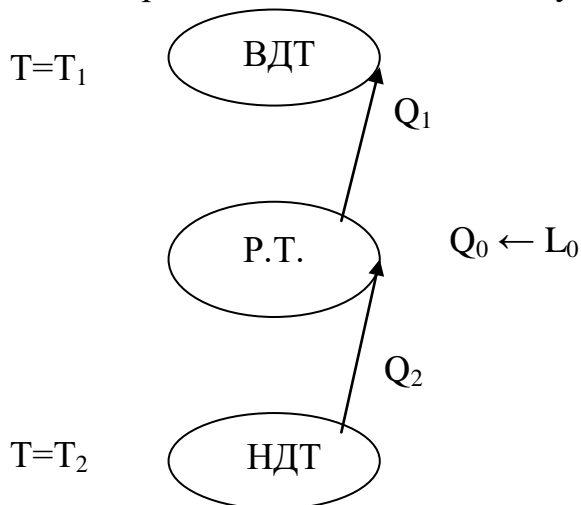


Рис. 6.3. Схема зворотнього довільного циклу.

За цією схемою тепло Q_2 відбирається від нижнього джерела тепла (НДТ) з $T_2 < T_1$ і передається робочому тілу (Р.Т.), завдяки якому звершується робота циклу L_0 , яка самочинно перетворюється в тепло циклу Q_0 , яке разом з Q_2 у вигляді Q_1 передається верхньому (гарячому) джерелу тепла (ВДТ) з $T_1 > T_2$. Процес передачі тепла від холодного (НДТ) до гарячого (ВДТ) джерел тепла не є самочинний. Він буде здійснений, якщо разом з тим буде протікати компенсаційний процес – самочинне перетворення роботи L_0 у тепло Q_2 :

$$\left\{ \begin{array}{l} Q(T_2) \xrightarrow{Q_2} Q(T_1) \text{ несамочинний процес} \\ Q_0 \leftarrow L_0 \text{ самочинний процес.} \end{array} \right.$$

Зворотній цикл характеризується тим, що робота стиску $L_{ст}$ більша роботи розширення $L_{рз}$:

$$L_{ст} > L_{рз},$$

а робота циклу

$$L_0 = L_{ст} - L_{рз}, \quad (6.51)$$

тепло циклу

$$Q_0 = Q_1 - Q_2. \quad (6.52)$$

- Схема енергетичного балансу зворотнього циклу:

а) оборотній цикл

$$L_{ст}^0 = L_{рз}^0 + L_0^0 \rightarrow Q_0^0 + Q_2^0 \rightarrow Q_1^0; \quad (6.53)$$

б) необоротній цикл

$$L_{cm}^H = L_{pz}^H + L_0^H + \Delta L_0^H \rightarrow Q_0^H + Q_2^H + \Delta Q_0^H \rightarrow Q_1^H. \quad (6.54)$$

- Зворотній довільний цикл в p-V (а) і T-s (б) координатах показані на рис. 6.4.

На рис. 6.4(а) площа F_{31b243} чисельно дорівнює кількості роботи розширення L_{pz} , площа F_{42d134} – кількості роботи стиску L_{ct} , а площа F_{1b2d1} – кількості роботи циклу L_0 . На рис. 6.4(б) площа F_{31b243} чисельно дорівнює кількості тепла Q_2 , що відбирається від НДТ і передається Р.Т в процесі розширення, площа F_{42d134} – кількості тепла Q_1 , що передається від Р.Т. до ВДТ в процесі стиску, а площа F_{1b2d1} – кількості тепла циклу Q_0 .

- Оцінку ефективності зворотнього циклу здійснюють за термічним холодниковим коефіцієнтом корисної дії:

$$\varepsilon_t = \frac{Q_2}{L_0} = \frac{Q_2}{Q_0} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{1}{\frac{Q_1}{Q_2} - 1}. \quad (6.55)$$

При цьому з аналізу (6.55) витікає, що

$$\varepsilon_t > 1.$$

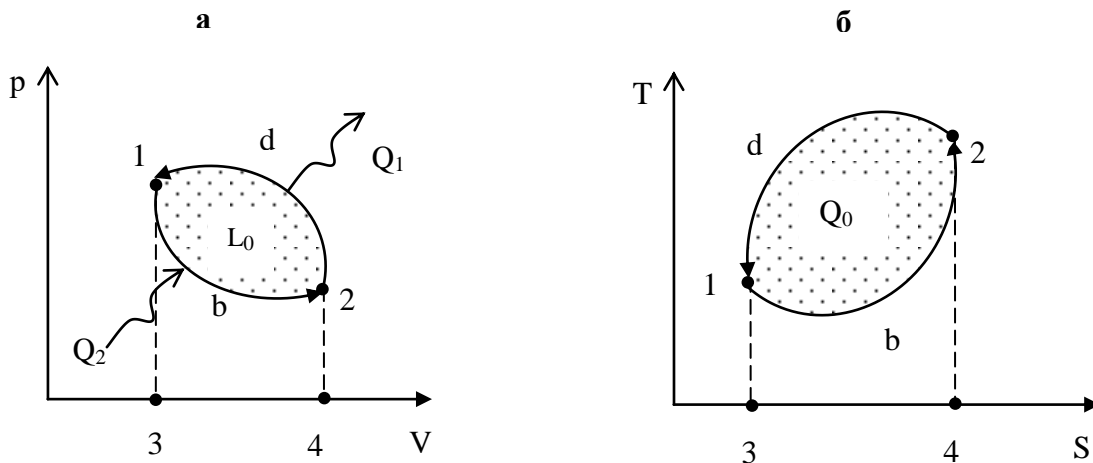


Рис. 6.4. Схема зворотнього довільного циклу в p-V (а) і T-s (б) координатах.

Термічний холодниковий коефіцієнт корисної дії зворотнього оборотнього циклу більший за термічний холодниковий коефіцієнт необоротнього циклу:

$$\varepsilon_t^0 > \varepsilon_t^H.$$

6.4. ЦИКЛ КАРНО

6.4.1. Прямий цикл Карно

- Для довільного циклу температура тіла неперервно змінюється, тому для цього циклу є наявність безкінечної кількості ВДТ з T_1 і НДТ з T_2 , а це означає і наявність стількох ж джерел втрати тепла.
- Виникає питання про оцінку ступеня досконалості довільного циклу за порівнянням з ідеальним циклом.

- Ідеальним циклом назвемо такий, який містить:
 - 1) мінімум джерел тепла – одне ВДТ, одне НДТ;
 - 2) для всіх ланцюгів циклу відомі рівняння процесів і всі процеси є оборотніми.
- Таким умовам задовольняє цикл Карно, який складається:
 - 1) з двох оборотніх ізотерм ($T_1=\text{const}$; $T_2=\text{const}$);
 - 2) і з двох оборотніх адіабат ($q_1=0$, $S_2=S_3$; $q_2=0$, $S_1=S_4$).
- Схема прямого циклу Карно в T - S (а) і p - V (б) координатах показана на рис. 6.5.

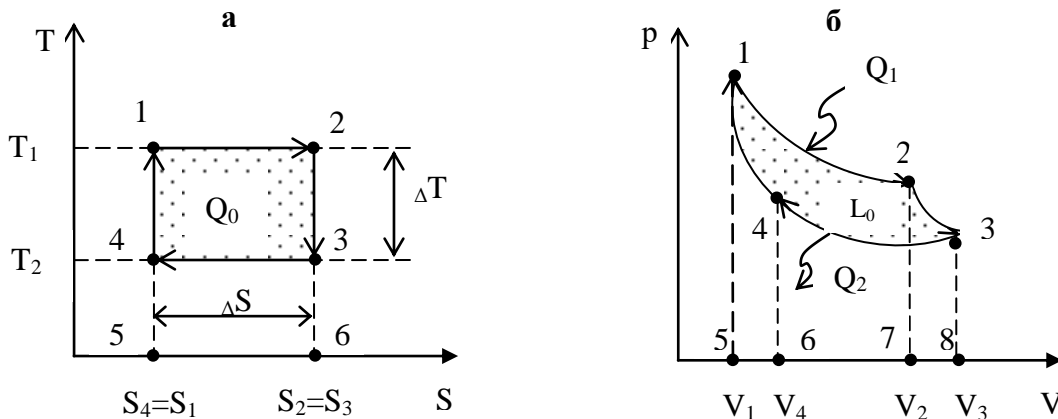


Рис. 6.5. Схема прямого циклу Карно в T - S (а) і p - V (б) координатах.

На рис. 6.5 лінії процесів $1 \rightarrow 2$ ($T_1=\text{const}$) і $3 \rightarrow 4$ ($T_2=\text{const}$) відповідають двом оборотнім ізотермам, а лінії процесів $2 \rightarrow 3$ ($S_2=S_3=\text{const}$) і $4 \rightarrow 1$ ($S_4=S_1=\text{const}$) відповідають двом оборотнім адіабатам (ізоентропам). Площа F_{51265} чисельно дорівнює підведеному від ВДТ до Р.Т. теплу Q_1 в процесі розширення, площа F_{54365} – відведеному від Р.Т. до НДТ теплу Q_2 в процесі стиску, а площа F_{12341} – теплу циклу $Q_0 = Q_1 - Q_2$ (рис. 6.5а). Площа F_{51275} чисельно дорівнює роботі ізотермного ($T_1=\text{const}$) процесу розширення, площа F_{72387} – роботі адіабатного ($S_2=S_3=\text{const}$) процесу розширення, площа F_{83468} – роботі ізотермного ($T_2=\text{const}$) процесу стиску, а площа F_{64156} – роботі адіабатного ($S_4=S_1=\text{const}$) процесу стиску (рис. 6.5б).

- З простих геометричних міркувань (рис. 6.5а):

$$\frac{F_{51265}}{F_{54365}} = \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1(S_2 - S_1)}{T_2(S_3 - S_4)} = \frac{T_1 \Delta S}{T_2 \Delta S} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (6.56)$$

Вираз носить назву **співвідношення** або **теорема Карно**.

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (6.57)$$

• Враховуючи вираз (6.57), термічний коефіцієнт корисної дії прямого циклу Карно дорівнює:

$$\eta_t = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{\Delta T}{T_1} < 1. \quad (6.58)$$

6.4.2. Зворотній цикл Карно

Схема зворотнього циклу Карно в Т-S (а) і р-V (б) координатах показана на рис. 6.6. Тут лінії 1→2 і 3→4 відповідають двом оборотнім адіабатам, а 2→3 і 4→1 – двом оборотнім ізотермам.

Площа F_{15641} чисельно дорівнює відведеній від Р.Т. до ВДТ кількості тепла Q_1 при ізотермному ($T_1 = \text{const}$) стиску, площа F_{56325} – підведеній до Р.Т. від НДТ кількості тепла Q_2 , а площа F_{12341} – кількості тепла циклу Q_0 (рис. 6.6а). Площа F_{51265} чисельно дорівнює роботі адіабатного ($S_1 = S_2 = \text{const}$) процесу розширення, площа F_{62386} – роботі ізотермного ($T_2 = \text{const}$) процесу розширення, площа F_{83478} – роботі адіабатного ($S_3 = S_4 = \text{const}$) процесу стиску, площа F_{74157} – роботі ізотермного ($T_1 = \text{const}$) процесу стиску, а площа F_{12341} – роботі циклу L_0 (рис. 6.6б).

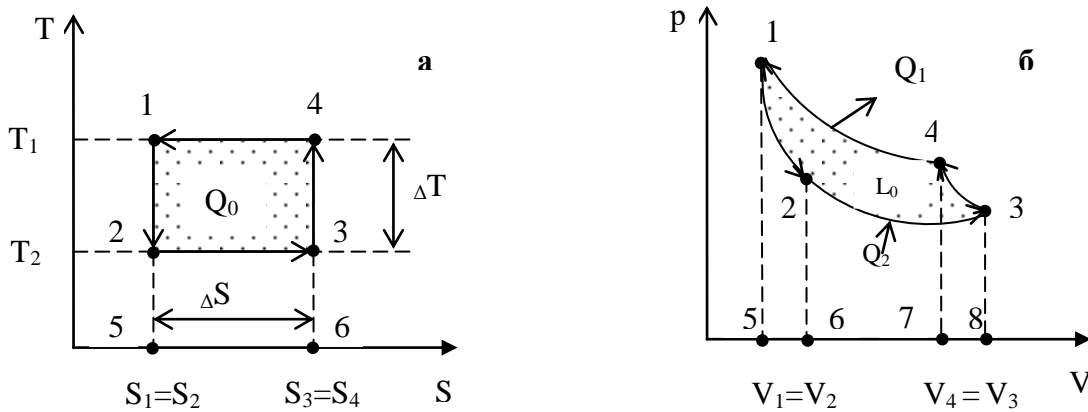


Рис. 6.6. Схема зворотнього циклу Карно в Т-S (а) і р-V (б) координатах.

• Враховуючи вираз (6.57) термічний холодильниковий коефіцієнт корисної дії зворотнього циклу Карно дорівнює:

$$\varepsilon_t = \frac{1}{\frac{Q_1}{Q_2} - 1} = \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{T_2}{\Delta T}, \quad (6.59)$$

при цьому

$$\varepsilon_t > 1. \quad (6.60)$$

6.5. МАТЕМАТИЧНІ ВИРАЗИ ДРУГОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМІКИ

1. Для прямого циклу Карно (як для оборотнього циклу) правдиві співвідношення:

$$\eta_t^0 = 1 - \frac{Q_2^0}{Q_1^0} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (6.61)$$

звідки

$$\frac{Q_1^0}{T_1} = \frac{Q_2^0}{T_2}, \quad (6.62)$$

а враховуючи, що підведене тепло (Q_1) має знак «+», а відведене тепло (Q_2) має знак «-», запишемо:

$$\frac{Q_1^0}{T_1} - \frac{(-Q_2^0)}{T_2} = 0, \quad (6.63)$$

тоді

$$\frac{Q_1^0}{T_1} + \frac{Q_2^0}{T_2} = 0, \quad (6.64)$$

або в загальному вигляді:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i^0}{T_i} = 0, \quad (6.65)$$

тобто сума зведених теплот прямого циклу Карно дорівнює нулю.

2. Для прямого необоротного циклу за структурою Карно, у якому принаймні одна ділянка циклу є необоротною, правдиві співвідношення:

$$\eta_t^H = 1 - \frac{Q_2^H}{Q_1^H} < \eta_t^0 = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (6.66)$$

Аналогічно (6.61)-(6.64) запишемо так:

$$\frac{Q_1^H}{T_1} + \frac{Q_2^H}{T_2} < 0, \quad (6.67)$$

або в загальному вигляді:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i^H}{T_i} < 0, \quad (6.68)$$

тобто сума зведених теплот прямого необоротного циклу за структурою Карно менше нуля.

3. Розглянемо підхід Клаузіуса для математичного опису довільного циклу.

- Нехай довільний цикл 12341 має вигляд (рис. 6.7).

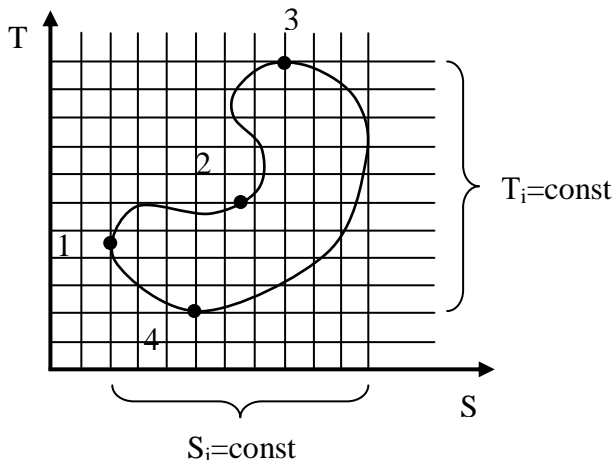


Рис. 6.7. Довільний цикл.

- Нехай цей цикл оборотній. Розіб'ємо цикл N-множиною оборотніх ізотерм ($T_i = \text{const}$) і N-множиною оборотніх адіабат ($S_i = \text{const}$). То в граничному випадку ($N \rightarrow \infty$) отримаємо безкінечну множину циклів Карно. Для елементарного циклу Карно сума зведених елементарних теплот дорівнює нулю:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i^0}{T_i} = 0, \quad (6.69)$$

для N-циклів

$$\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i^0}{T_i} = 0, \quad (6.70)$$

у граничному випадку ($N \rightarrow \infty$)

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i^0}{T_i} = 0, \quad (6.71)$$

що рівноцінно виразу (перший інтеграл Клаузіуса) для оборотнього довільного циклу:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (6.72)$$

- Аналогічно для необоротнього довільного циклу

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} < 0, \quad (6.73)$$

що рівноцінно виразу (другий інтеграл Клаузіуса) для необоротнього довільного циклу:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0. \quad (6.74)$$

4. Термодинамічний процес (незамкнутий цикл)

- Розглянемо оборотній цикл **1a2b1**, в якому 1a2 – оборотній процес і 2b1 – теж оборотній процес (рис. 6.8). Для оборотнього циклу запишемо інтеграл Клаузіуса:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (6.75)$$

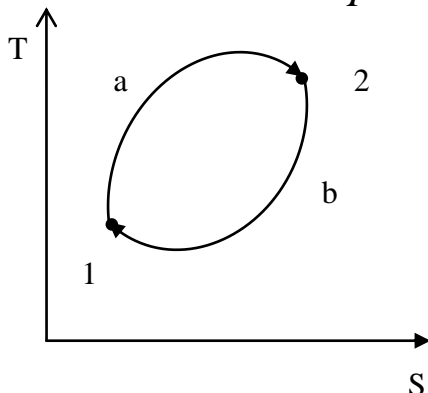


Рис. 6.8. Схема циклу для означення термодинамічних процесів.

Розіб'ємо цей інтеграл на частини:

$$\int_{1(a)}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{2(b)}^1 \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (6.76)$$

і представимо вираз (6.76) у вигляді:

$$\int_{1(a)}^2 \frac{\delta Q}{T} - \int_{1(b)}^2 \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (6.77)$$

Тоді

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (6.78)$$

За означенням інтеграл (6.78) є зміна ентропії в кінцевому процесі 1→2:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = (S_2 - S_1). \quad (6.79)$$

• **Висліди з (6.79):**

1) **зведене тепло** $\frac{Q}{T}$ для оборотного процесу є параметром термодинамічного стану;

2) **при адіабатному процесі ($\delta Q=0$):**

$$(S_2 - S_1) = \Delta S = 0, \quad (6.80)$$

тобто для ізольованої системи зміна ентропії в оборотному процесі дорівнює нулю;

3) **при ізотермному процесі ($T=\text{const}$):**

$$\frac{Q_{T,1 \rightarrow 2}}{T} = (S_2 - S_1) = \Delta S. \quad (6.81)$$

• **Нехай цикл 1a2b1 необоротний** (рис. 6.8), при цьому процес 1a2 – необоротний, а 2b1 – оборотний.

Запишемо другий інтеграл Клаузіуса для необоротного циклу:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0. \quad (6.82)$$

Розіб'ємо (6.82) на два інтеграли:

$$\int_{1(a)}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{2(b)}^1 \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (6.83)$$

і представимо вираз (6.83) у вигляді:

$$\int_{1(a)}^2 \frac{\delta Q}{T} - \int_{1(b)}^2 \frac{\delta Q}{T} < 0. \quad (6.84)$$

Звідки:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} - (S_2 - S_1) < 0, \quad (6.85)$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} < (S_2 - S_1). \quad (6.86)$$

• Висліди з (6.86):

1) зведене тепло $\frac{Q}{T}$ для необоротного процесу не є параметром термодинамічного стану;

2) при адіабатному процесі ($\delta Q=0$) $(S_2 - S_1) > 0$ – принцип зростання ентропії в ізольованій системі;

3) таким чином, для ізольованої системи зростання ентропії визначає напрямок самочинного процесу і досягнення рівноваги при

$$(S_2 - S_1) \geq 0; \quad (6.87)$$

і у цьому полягає фізичний смисл ентропії;

4) при ізотермному процесі ($T = \text{const}$)

$$\frac{Q_{T,1 \rightarrow 2}}{T} < (S_2 - S_1); \quad (6.88)$$

5) різниця

$$\Delta = (S_2 - S_1) - \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (6.89)$$

визначає ступінь відхилення необоротного процесу від оборотного і в цьому полягає термодинамічний смисл ентропії.

Лекція 7

ХАРАКТЕРИСТИЧНІ ФУНКЦІЇ. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПОТЕНЦІЯЛИ. ТЕРМОДИНАМІЧНА РІВНОВАГА

Характеристичні функції. Термодинамічні потенціали. Ізохорно-ізотермний потенціал Гельмгольца. Ізобарно-ізотермний потенціал Гіббса. Утворення термодинамічних потенціалів Гельмгольца і Гіббса за допомогою термодинамічних функцій. Співвідношення між термодинамічними параметрами і характеристичними функціями.

Умови термодинамічної рівноваги. Критерії рівноваги і оборотності. Рівняння Гельмгольца. Рівняння Гіббса. Рівняння Гіббса-Гельмгольца.

7.1. ОЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИЧНИХ ФУНКЦІЙ І ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПОТЕНЦІЯЛІВ

1. У хемічній термодинаміці для визначення характеристик процесів застосовують різні термодинамічні функції, які отримали назву характеристичних функцій.

Термодинамічними характеристичними функціями називають функції термодинамічного стану, за величинами яких або їх похідних можна визначити термодинамічний стан у явній формі і розрахувати будь-які термодинамічні величини. До таких функцій відносять: ентропію S , внутрішню енергію U , ентальпію H , «енергію» Гельмгольца F , «енергію» Гіббса G тощо.

Ці функції набувають ознак характеристичних, якщо:

$$S=S(U, V); \quad (7.1)$$

$$U=U(V, S); \quad (7.2)$$

$$H=H(p, S); \quad (7.3)$$

$$F=F(V, T); \quad (7.4)$$

$$G=G(p, T). \quad (7.5)$$

2. Поруч з ентропією S , зміною якої ΔS найбільше зручно характеризувати процеси в ізольованій системі, внутрішньою енергією та ентальпією, використовують термодинамічні потенціали, які дозволяють отримувати характеристики процесів при різних умовах їх проведення. U , H , F , G називають термодинамічними потенціалами.

7.2. ЕНТРОПІЯ, ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ І ЕНТАЛЬПІЯ ЯК ХАРАКТЕРИСТИЧНІ ФУНКЦІЇ

1. Ентропія. Для ізольованої системи і протікання оборотних (знак рівності) або необоротних (знак нерівності) процесів згідно другого начала термодинаміки маємо:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (7.6)$$

звідки: $TdS \geq \delta Q. \quad (7.7)$

Для (7.6), із врахуванням першої форми запису першого начала термодинаміки для оборотних процесів, отримуємо диференціальне визначення ентропії $S=S(U, V)$:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS = \frac{1}{T}(dU + pdV), \quad (7.8)$$

де $pdV = \delta L$ – термодинамічна робота.

З (7.8) витікає:

- при $U = \text{const}$ $dS = \frac{pdV}{T}; \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T};$ (7.9)

- при $V = \text{const}$ $dS = \frac{dU}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T};$ (7.10)

- при $U, V = \text{const}$ $dS = 0.$ (7.11)

Для нерівновагових процесів в ізольованих системах:

$$dS \geq \frac{1}{T}(dU + pdV). \quad (7.12)$$

При умовах протікання процесів $U, V = \text{const}$ $dS \geq 0$, при цьому граничний стан (рівновага при x_0) досягається при $dS = 0, d^2S < 0$ (максимум S_{max}). Тобто в ізольованих системах при $U, V = \text{const}$ самочинно відбуваються процеси, які супроводжуються зростанням ентропії (рис.7.1).

У таких системах при умовах $U, V = \text{const}$ можливі процеси при $dS < 0$, але вони протікають несамочинно і вимагають витрат енергії.

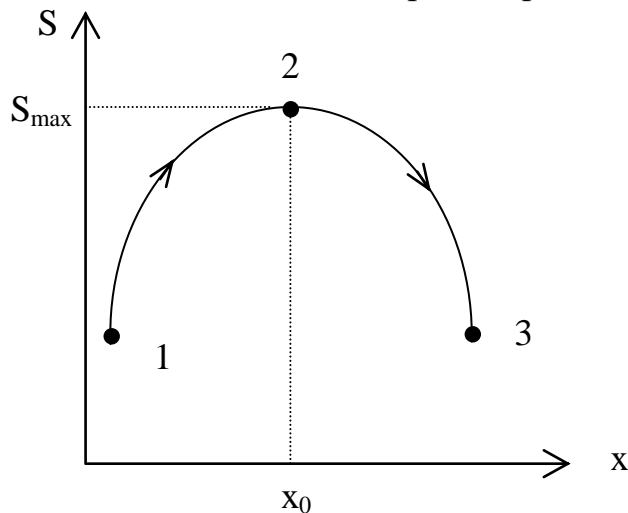


Рис.7.1. Самочинні (1→2) і несамочинні (2→3) процеси в ізольованих системах при $U, V = \text{const}$ (тут x – хід процесу).

До числа термодинамічних потенціалів, що характеризують стан термодинамічної системи, відносять зокрема такі характеристичні функції:

2. Внутрішню енергію при виборі в якості основних незалежних змінних S і V :

$$U = U(S, V). \quad (7.13)$$

Повний диференціал при цьому для U :

$$dU = TdS - pdV, \quad (7.14)$$

- при $S = \text{const}$ $dU = -pdV$, звідки $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S;$ (7.15)

- при $V = \text{const}$ $dU = TdS$, звідки $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V.$ (7.16)

Для необоротного процесу:

$$dU \leq TdS - pdV. \quad (7.17)$$

3. Ентальпію при виборі в якості незалежних змінних S і p :

$$H = H(S, p).$$

Повний диференціал при цьому для H :

$$dH = TdS + Vdp; \quad (7.18)$$

- при $S = \text{const}$ $dH = Vdp$, звідки $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$; (7.19)

- при $p = \text{const}$ $dH = TdS$, звідки $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p$. (7.20)

Для необоротного процесу:

$$dH \leq TdS + Vdp. \quad (7.21)$$

7.3. ІЗОХОРНО-ІЗОТЕРМНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ГЕЛЬМГОЛЬЦА

1. Із врахуванням другого начала термодинаміки, першої форми запису першого начала термодинаміки та лише термодинамічної роботи рівняння для нерівновагових процесів запишемо так:

$$TdS \geq dU + pdV. \quad (7.22)$$

Враховуючи, що $TdS = d(TS) - SdT$,

рівняння (7.22) запишемо так:

$$d(TS) - SdT \geq dU + pdV, \quad (7.23)$$

звідки $-SdT - pdV \geq dU - d(TS)$. (7.24)

Зрозуміло, що

$$dU - d(TS) = d(U - TS). \quad (7.25)$$

Тоді вираз (7.24) набуде вигляду:

$$-SdT - pdV \geq d(U - TS).$$

Термодинамічну функцію $F = (U - TS)$ називають ізохорно-ізотермним потенціалом (ізохорним потенціалом, потенціалом Гельмгольца, гельмгольцівським потенціалом, «вільною енергією»*, «енергією Гельмгольца»*, гельмгольцівською «енергією»*, «вільною енергією» при сталому об'ємі* тощо):

$$F = U - TS, \quad (7.26)$$

де (TS) – зв'язана частина внутрішньої енергії, яка в ізохорно-ізотермній системі при ізохорно-ізотермних процесах не може бути перетворена в роботу.

2. Повним диференціалом функції F є

$$dF = dU - TdS - SdT. \quad (7.27)$$

Записавши (7.26) так

$$U = F + (TS), \quad (7.28)$$

*Терміни «вільна енергія», «енергія Гельмгольца», «гельмгольцівська енергія», «вільна енергія при сталому об'ємі» є некоректними і можуть викликати помилкове уявлення про існування особливої форми енергії. В дійсності це данина історії науки і ніякої особливої форми енергії, що відповідає термодинамічному ізохорно-ізотермному потенціалу F , в тілі не існує.

враховуючи, що в ізохорно-ізотермній системі робота може бути звершена тільки за рахунок зменшення F , можна стверджувати, що в такій системі у роботу може бути перетворена не вся внутрішня енергія, а тільки її «вільна» частина F (рис. 7.2).

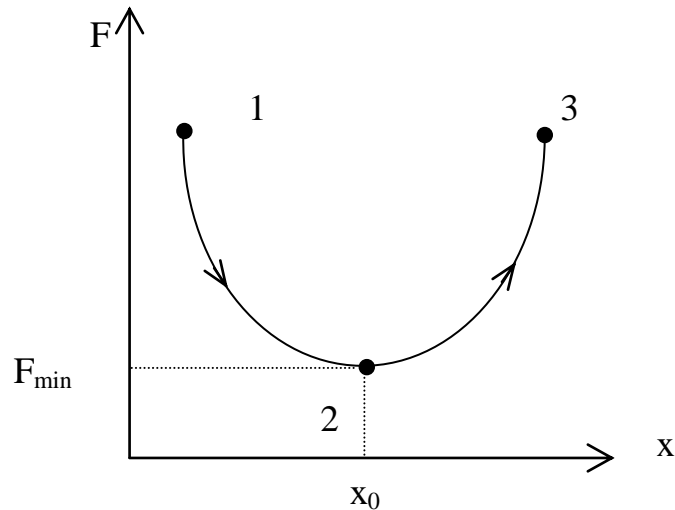


Рис. 7.2. Самочинні (1→2) і несамочинні (2→3) процеси в системах при $V, T = \text{const}$ (тут x – хід процесу).

Таким чином, рівняння (7.24) для нерівновагових процесів запишемо так:

$$-SdT - pdV \geq dF. \quad (7.29)$$

Звідки витікає, що критерієм рівноваги системи, для якої $V, T = \text{const}$ (ізохорно-ізотермна система), є умови:

$$dF \leq 0, \quad (7.30)$$

тобто, з наближенням до стану рівноваги ізохорно-ізотермний потенціал зменшується, досягаючи мінімуму в стані рівноваги. Таким чином, у стані рівноваги:

$$F = F_{\min}; \quad dF = 0; \quad d^2F > 0 \text{ (мінімум } F). \quad (7.31)$$

Таким чином, самочинні процеси, які відбуваються при умовах $V, T = \text{const}$, можливі лише у напрямку зменшення F і їх границею, тобто умовою рівноваги, є досягнення мінімального значення F (рис. 7.2). При цих же умовах можливі процеси при $dF > 0$, але вони є несамочинними і вимагають витрат енергії.

На підставі (7.26) запишемо при $T = \text{const}$:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S, \text{ тобто } \Delta U = \Delta F + T\Delta S, \quad (7.32)$$

де ΔU – ізохорний тепловий ефект;

$T\Delta S$ – ентропійний чинник.

На підставі рівняння (7.29) для рівновагових процесів запишемо:

$$-SdT - pdV = dF, \quad (7.33)$$

звідки:

- при $V = \text{const}$ $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$; (7.34)

- при $T = \text{const}$ $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$. (7.35)

7.4. ІЗОБАРНО-ІЗОТЕРМНИЙ ПОТЕНЦІЯЛ ГІББСА

1. Із визначення ентальпії:

$$H = U + pV, \quad (7.36)$$

після диференціювання (7.36):

$$dH = dU + pdV + Vdp; \quad (7.37)$$

знаходимо, що

$$dU = dH - pdV - Vdp. \quad (7.38)$$

Підставимо (7.38) у (7.24), отримаємо:

$$-SdT + Vdp \geq dH - d(TS). \quad (7.39)$$

Зрозуміло, що

$$dH - d(TS) = d(H - TS). \quad (7.40)$$

Тоді (7.39) набере вигляду:

$$-SdT + Vdp \geq d(H - TS). \quad (7.41)$$

Термодинамічну функцію $G=(H-TS)$ називають ізобарно-ізотермним потенціалом (ізобарним потенціалом, потенціалом Гіббса, гіббсівським потенціалом, «вільною ентальпією»*, «енергією» Гіббса*, гіббсівською «енергією»*, «вільною енергією» при сталому тиску*):

$$G = H - TS, \quad (7.42)$$

де (TS) – зв'язана енергія (частина ентальпії), яка в ізобарно-ізотермній системі при ізобарно-ізотермних процесах не може бути перетворена в роботу.

2. Повним диференціалом потенціалу G є

$$dG = dH - TdS - SdT. \quad (7.43)$$

Запишемо (7.42) так:

$$H = G + (TS), \quad (7.44)$$

враховуючи, що в ізобарно-ізотермній системі робота може бути звершена тільки за рахунок зменшення G , можна стверджувати, що в такій системі в роботу може бути перетворена не вся ентальпія, а тільки її «вільна» частина G .

Таким чином, рівняння (7.39) для нерівновагових процесів запишемо так:

$$-SdT + Vdp \geq dG. \quad (7.45)$$

Звідки витікає, що критерієм рівноваги системи, для якої $p, T = \text{const}$ (ізобарно-ізотермна система), є умови:

$$dG \leq 0, \quad (7.46)$$

тобто, з наближенням до стану рівноваги, ізобарно-ізотермний потенціал зменшується, досягаючи мінімуму у стані рівноваги. Таким чином, у стані рівноваги:

$$G = G_{\min}; dG = 0; d^2G > 0 \text{ (мінімум)}. \quad (7.47)$$

3. Таким чином, самочинні процеси, які відбуваються при умовах $p, T=\text{const}$, можливі лише у напрямку зменшення G і їх границею, тобто умовою рівноваги, є досягнення мінімального значення G (рис.7.3).

*Терміни «вільна ентальпія», «енергія Гіббса», «гіббсівська енергія», «вільна енергія при сталому тиску» є некоректними і можуть викликати помилкове уявлення про існування особливої форми енергії. В дійсності це данина історії науки і ніякої особливої форми енергії, що відповідає термодинамічному ізобарно-ізотермному потенціалу G , в тілі не існує.

При цих же умовах можливі процеси при $dG > 0$, але вони є несамочинними і вимагають витрат енергії.

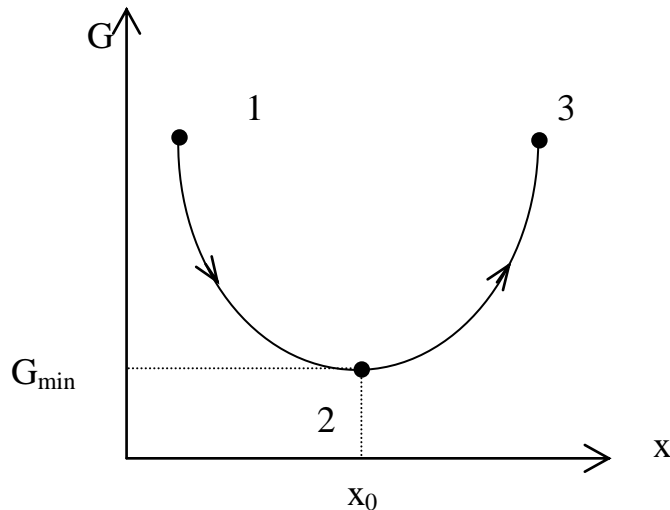


Рис. 7.3. Самочинні (1→2) і несамочинні (2→3) процеси в системах при $p, T = \text{const}$ (тут x – хід процесу).

На підставі (7.42) запишемо при $T = \text{const}$:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad \Delta H = \Delta G + T\Delta S, \quad (7.48)$$

де ΔH – ізобарний тепловий ефект; $T\Delta S$ – ентропійний чинник.

На підставі рівняння (7.45) для рівновагових процесів запишемо:

$$-SdT + Vdp = dG, \quad (7.49)$$

звідки

- при $p = \text{const}$ $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$; (7.50)

- при $T = \text{const}$ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$. (7.51)

4. Знаки і величини ΔF і ΔG визначаються відповідними співвідношеннями між членами рівнянь (7.26), (7.32), (7.42) та (7.48): тепловими ефектами ΔU та ΔH , ΔF і ΔG та ентропійним чинником ($T\Delta S$).

7.5.ДЕСЯТЬ ВИСЛІДІВ З ПОПЕРЕДНЬОЇ ЧАСТИНИ ЛЕКЦІЇ

1. Величини F і G утворені за допомогою термодинамічних функцій і параметрів U, H, S, T і тому теж є функціями термодинамічного стану, за величинами яких або їх похідних можна визначити термодинамічний стан у явній формі і розрахувати будь-які інші термодинамічні величини.

2. Функції S, U, H, F, G набувають ознак характеристичних функцій, якщо $S = S(U, V)$, $U = U(V, S)$; $H = H(p, S)$; $F = F(V, T)$; $G = G(p, T)$, при цьому U, H, F, G є термодинамічними потенціалами.

3. Співвідношення між U, H, F, G, TS, pV показано на рис. 7.4, який побудований за:

$$H = U + pV; \quad U = F + TS; \quad H = G + TS.$$

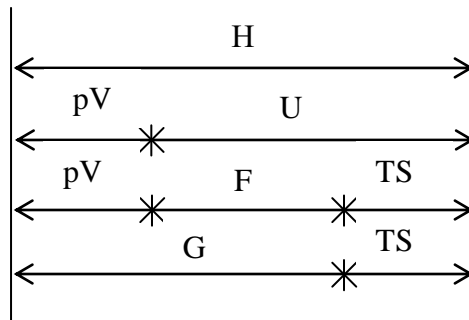


Рис. 7.4. Співвідношення між термодинамічними параметрами і характеристичними функціями.

4. **Функції U , H , S , F , G** характеризують умови термодинамічної рівноваги системи при різних умовах взаємодії термодинамічної системи із зовнішнім середовищем.

5. **В ізольованих системах $Q=0$; $U, V=\text{const}$** довільно (самочинно, спонтанно) можуть протікати лише ті процеси, які супроводжуються зростанням ентропії $dS \geq 0$, при цьому границею їх протікання (необхідною, але недостатньою умовою їх рівноваги) є досягнення деякого максимального для даних умов значення ентропії: $S = S_{\text{max}}$, $dS = 0$, $d^2S < 0$.

6. **У системах, що знаходяться при $V, T=\text{const}$** , довільно (самочинно, спонтанно) можуть протікати лише ті процеси, які супроводжуються зменшенням ізохорно-ізотермного потенціалу $F \leq 0$, при цьому границею їх протікання (необхідною, але недостатньою умовою їх рівноваги) є досягнення деякого мінімального для даних умов значення цього потенціалу: $F = F_{\text{min}}$, $dF = 0$, $d^2F > 0$.

7. **У системах, що знаходяться при $p, T=\text{const}$** , довільно (самочинно, спонтанно) можуть протікати лише ті процеси, які супроводжуються зменшенням ізобарно-ізотермного потенціалу $G \leq 0$, при цьому границею їх протікання (необхідною, але недостатньою умовою їх рівноваги) є досягнення деякого мінімального для даних умов значення цього потенціалу: $G = G_{\text{min}}$, $dG = 0$, $d^2G > 0$.

8. Все це (п. 5, 6, 7) не означає, що процеси, які супроводжуються зменшенням ентропії $dS < 0$, не можуть відбуватися при $U, V=\text{const}$, або процеси, які супроводжуються зростанням ізохорно-ізотермного потенціалу $dF > 0$, не можуть відбуватися при $V, T=\text{const}$, або процеси, які супроводжуються зростанням ізобарно-ізотермного потенціалу $dG > 0$, не можуть відбуватися при $p, T=\text{const}$, але такі процеси несамочинні і можливі в системі при отриманні нею енергії ззовні, наприклад, у формі роботи, або витрат електричної енергії (шляхом електролізу, або за допомогою електричного розряду), або під дією світла у фотохімічних реакціях тощо.

9. Це не заперечує можливість спонтанного (самочинного, довільного) протікання процесів і умов рівноваги в системах, які знаходяться при інших умовах (сталих параметрах), які визначаються зміною інших термодинамічних величин.

10. Критеріїв рівноваги не виявлено і не запропоновано. За такі приймаються критерії оборотності термодинамічних процесів. Вірно те, що рівновагові стани в хемічних і фізико-хемічних процесах, що визначає хемічна термодинаміка, дійсно існують. Але правдиво і те, що існують рівновагові стани, які хемічною термодинамікою передбачити неможливо. І справа тут полягає у тому, що рівновага необхідна, але недостатня умова термодинамічної оборотності процесів, тобто не у всіх рівновагових станах можливий оборотний процес.

Таким чином, критерії оборотності будуть співпадати з критеріями рівноваги тільки у тих рівновагових станів, в яких можливі оборотні термодинамічні процеси.

Не маючи критеріїв рівноваги і користуючись критеріями оборотності термодинамічного процесу для визначення термодинамічного рівновагового стану, визначають лише частину рівновагових станів.

7.6. РІВНЯННЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА

З рівняння (7.33)

$$-SdT - pdV = dF$$

при $V=\text{const}$ витікає рівняння (7.34)

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

Звідки приріст ентропії

$$\Delta S = -\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_V, \quad (7.52)$$

де ΔF – приріст ізохорно-ізотермного потенціалу.

Підставляючи (7.34) у рівняння (7.26)

$$F = U - TS,$$

отримаємо при $V=\text{const}$:

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (7.53)$$

Підставляючи у рівняння (7.31)

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S,$$

вираз (7.52) для ΔS , отримаємо при $T=\text{const}$ рівняння:

$$\Delta F = \Delta U + T\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_V. \quad (7.54)$$

Звідки ізохорний тепловий ефект хемічної реакції при $V, T=\text{const}$ дорівнює:

$$\Delta U = \Delta F - T\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_V, \quad (7.55)$$

де $\Delta F = L_{\text{max}, T, V}^0$ – максимальна робота системи при хемічній реакції, коли вона

здійснюється оборотним ізотермічним шляхом при $V=\text{const}$;

$$T\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_V = Q_V - \text{тепло хемічної реакції при } V, T=\text{const}.$$

Вираз (7.55) носить назву **рівняння Гельмгольца**, яке використовується для розрахунку ізохорного теплового ефекту хемічної реакції для $V, T = \text{const}$, коли вона здійснюється гранично необоротньо.

Корисна робота при оборотньому процесі при $V = \text{const}$ здійснюється за рахунок зменшення ізохорно-ізотермного потенціалу:

$$L_{кор.,V}^o = -\Delta F. \quad (7.56)$$

Тоді з (7.54) знаходимо:

$$L_{кор.,V}^o = -\Delta U + T \left[\frac{\partial(\Delta L_{кор.,V}^o)}{\partial T} \right]_V. \quad (7.57)$$

7.7. РІВНЯННЯ ГІББСА

З рівняння (7.49):

$$-SdT + Vdp = dG$$

витікає при $p = \text{const}$ рівняння (7.50):

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

Звідки приріст ентропії

$$\Delta S = - \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p. \quad (7.58)$$

Підставляючи (7.50) у рівняння (7.42):

$$G = H - TS,$$

отримаємо при $p = \text{const}$

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p. \quad (7.59)$$

Підставляючи у рівняння (7.48):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

вираз (7.58) для ΔS , отримаємо при $T = \text{const}$ рівняння:

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p. \quad (7.60)$$

Звідки ізобарний тепловий ефект хемічної реакції при $p, T = \text{const}$ дорівнює:

$$\Delta H = \Delta G - T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p, \quad (7.61)$$

де $\Delta G = L_{\text{max},T,p}^o$ – максимальна робота системи при хемічній реакції, коли вона здійснюється оборотнім ізотермним шляхом при $p = \text{const}$;

$$T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = Q_p \text{ – тепло хемічної реакції при } p, T = \text{const}.$$

Вираз (7.61) носить назву **рівняння Гіббса**, яке використовується для розрахунку ізобарного теплового ефекту хемічної реакції при $p, T = \text{const}$, коли вона здійснюється гранично необоротньо.

Корисна робота при оборотньому процесі при $p = \text{const}$ здійснюється за рахунок зменшення ізобарно-ізотермного потенціалу:

$$L_{кор.,p}^{\circ} = -\Delta G. \quad (7.62)$$

Тоді з (7.60) знаходимо:

$$L_{кор.,p}^{\circ} = -\Delta H + T \left[\frac{\partial (\Delta L_{кор.,p}^{\circ})}{\partial T} \right]_p. \quad (7.63)$$

7.8. РІВНЯННЯ ГІББСА-ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Вирази (7.53), (7.54), (7.55), (7.59), (7.60), (7.61) отримали назву рівнянь Гіббса-Гельмгольца.

Лекція 8 ХЕМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ. ФУГІТИВНІСТЬ

Залежність характеристикних функцій та ентропії від тиску. Фугітивність. Підхід Льюїса. Стандартний стан. Поправка на зменшення об'єму реального газу. Хемічний потенціал та умови рівноваги при $p, T = \text{const}$. Хемічний потенціал та умови рівноваги при $V, T = \text{const}$. Хемічний потенціал та умови рівноваги при $V, S = \text{const}$. Хемічний потенціал та умови рівноваги при $p, S = \text{const}$. Хемічний потенціал ідеального газу. Хемічний потенціал реального газу.

8.1. ЗАЛЕЖНІСТЬ ХАРАКТЕРИСТИЧНИХ ФУНКЦІЙ ТА ЕНТРОПІЇ ВІД ТИСКУ. ФУГІТИВНІСТЬ

1. Термодинамічні властивості реальних газів розглядають на основі введення додаткових термодинамічних величин:

- фугітивності;
- активності.

2. Рівняння для термодинамічних потенціалів і розрахунку властивостей реальних газів можна отримати двома способами:

2.1. На основі рівнянь термодинамічного стану реальних газів, наприклад

- ван-дер Ваалса (**van-der-Waals**):

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT, \quad (8.1)$$

де **a**, **b** обчислюють для певного газу за його критичними характеристиками;

- Бітті-Бріджмена:

$$pV^2 = RT \left[V + B_0 \left(1 - \frac{b_0}{V}\right) \right] \left(1 - \frac{c_0}{VT^3}\right) - A_0 \left(1 - \frac{a_0}{V}\right), \quad (8.2)$$

де a_0 , b_0 , c_0 , A_0 , B_0 – характерні емпіричні сталі, які залежать від природи газу.

Відомо більше, ніж 150 рівнянь термодинамічного стану реальних газів.

Але кількісно ці рівняння часто не відповідають експериментальним даним, правдиві лише для певного значення тиску і температури, правдиві у вузькому інтервалі тисків і температур, крім того сталі, що входять у ці рівняння, навіть для звичайних умов на ~50% відрізняються від значень, розрахованих за допомогою критичних параметрів. При дуже високих тисках помилки у розрахунках термодинамічних параметрів за цими рівняннями досягають 500-600%. Використання більш складних рівнянь не може забезпечити достатню точність розрахункових показників термодинамічних властивостей реальних газів.

2.2. На основі підходу Льюїса (1901 р.), за яким для розрахунку показників властивостей реальних газів використовуються термодинамічні

співвідношення, які виведені для ідеальних газів, і в які введено фугітивність і активність замість абсолютного тиску і концентрації відповідно.

3. Фугітивність f (від лат. *fugitivus* – втікач, легкий; легкість, звітрюваність, випаровуваність, розсіяння) даного газу (або і-го компонента газової суміші) – це така функція абсолютного тиску p і абсолютної температури T (і концентрації кожного з компонентів суміші), підстановка якої замість абсолютного тиску в термодинамічні рівняння для ідеального газу перетворює їх у правдиві рівняння для реального газу.

Фугітивність f газу (або парціальна фугітивність f_i і-го компонента газової суміші) – це величина, яка пов'язана з термодинамічними властивостями так само, як абсолютний тиск пов'язаний з цими ж величинами ідеального газу (парціального тиску і-го компонента газової суміші):

- для газу $f = \Psi(p, T)$;
- для компонента газової суміші $f_i = \Psi(p_i, T, \text{концентрації і-го компонента})$.

4. Незважаючи на те, що підхід Льюїса є формально-математичним, він при певних умовах є дієвим і точним для розрахунку показників властивостей реальних газів.

5. Так при $T = \text{const}$ для ідеального газу (або суміші ідеальних газів) відомі співвідношення:

- для ідеального газу:

$$S = -R_\mu \ln p + K'_S; \quad (8.3)$$

$$\Delta S = -R_\mu \ln \frac{p_2}{p_1}; \quad (8.4)$$

$$G = R_\mu T \ln p + K_G; \quad (8.5)$$

$$\Delta G = R_\mu T \ln \frac{p_2}{p_1}; \quad (8.6)$$

$$L_{\text{кор., } T, p}^o = L_{\text{max, } T, p}^o = -\Delta G = -R_\mu T \ln \frac{p_2}{p_1}, \quad (8.7)$$

де S , G – ентропія та ізобарно-ізотермний потенціал одного моль ідеального газу відповідно;

ΔS , ΔG – зміна ентропії та ізобарно-ізотермного потенціалу одного моль ідеального газу відповідно при зміні тиску;

K'_S , K_G – сума членів, які при $T = \text{const}$ зберігають сталі значення для певного газу і його кількості, які чисельно дорівнюють $K'_S = S$, $K_G = G$ для 1 моль, $p = 1$ атм при певній температурі $T = \text{const}$.

$L_{\text{кор., } T, p}^o$ – корисна робота в оборотньому процесі.

- для і-го компонента суміші ідеальних газів:

$$S_i = -R_\mu \ln p_i + K'_S; \quad (8.8)$$

$$\Delta S_i = -R_\mu \ln \frac{p_{i2}}{p_{i1}}; \quad (8.9)$$

$$G_i = R_\mu T \ln p_i + K_G; \quad (8.10)$$

$$\Delta G_i = R_\mu T \ln \frac{P_{i2}}{P_{i1}} ; \quad (8.11)$$

$$L_{кор., T, p_i}^o = L_{max, T, p_i}^o = -\Delta G_i = -R_\mu T \ln \frac{P_{i2}}{P_{i1}} , \quad (8.12)$$

де p_i – парціальний тиск i -го компоненту в суміші ідеальних газів;

S_i – ентропія i -го компоненту у суміші ідеальних газів;

G_i – парціальний ізобарно-ізотермний потенціал.

6. При $T = \text{const}$ при підстановці фугітивності f (f_i) замість тиску p (p_i) у рівняння (8.3)-(8.12) отримаємо для реального газу (або суміші реальних газів) такі співвідношення:

- для реального газу:

$$S = -R_\mu \ln f + K'_S ; \quad (8.13)$$

$$\Delta S = -R_\mu \ln \frac{f_2}{f_1} ; \quad (8.14)$$

$$G = R_\mu T \ln f + K'_G ; \quad (8.15)$$

$$\Delta G = R_\mu T \ln \frac{f_2}{f_1} ; \quad (8.16)$$

$$L_{кор., T, p}^o = L_{max, T, p}^o = -\Delta G = -R_\mu T \ln \frac{f_2}{f_1} , \quad (8.17)$$

- для i -го компоненту суміші реальних газів:

$$S = -R_\mu \ln f_i + K'_S ; \quad (8.18)$$

$$\Delta S_i = -R_\mu \ln \frac{f_{i2}}{f_{i1}} ; \quad (8.19)$$

$$G_i = R_\mu T \ln f_i + K'_G ; \quad (8.20)$$

$$\Delta G_i = R_\mu T \ln \frac{f_{i2}}{f_{i1}} ; \quad (8.21)$$

$$L_{кор., T, p_i}^o = L_{max, T, p_i}^o = -\Delta G_i = -R_\mu T \ln \frac{f_{i2}}{f_{i1}} . \quad (8.22)$$

7. Стандартний стан

1. **Стандартним** (нормальним, нормалізованим, уявним, зведеним, приведеним) станом називають такий гіпотетичний стан реального газу, якби він при стандартній температурі ($T^o = 298,15\text{K}$) і стандартному абсолютному тиску $p^o = 1$ атм мав властивості ідеального газу, тобто його властивості можна було б розрахувати за рівняннями ідеального газу.

Це стосується і стандартного стану i -го компоненту реальної газової суміші.

2. **Якщо f^o (або f_i^o) і G_i (G_i^o) – функції стандартного стану, то:**

- для реального газу:

$$S^o = -R_\mu \ln f^o + K'_S , \text{ звідки } K'_S = S^o + R_\mu \ln f^o ; \quad (8.23)$$

$$G^o = R_\mu T \ln f^o + K'_G , \text{ звідки } K'_G = G^o - R_\mu T \ln f^o ; \quad (8.24)$$

- для і-го компоненту суміші реальних газів:

$$S_i^o = -R_\mu \ln f_i^o + K'_S, \text{ звідки } K'_S = S_i^o + R_\mu \ln f_i^o; \quad (8.25)$$

$$G_i^o = R_\mu T \ln f_i^o + K_G, \text{ звідки } K_G = G_i^o - R_\mu T \ln f_i^o. \quad (8.26)$$

Підставимо (8.23)-(8.26) у відповідні рівняння (8.13), (8.15), (8.18), (8.20), тоді отримаємо:

- для реального газу:

$$S = S^o - R_\mu \ln \frac{f}{f^o}; \quad (8.27)$$

$$G = G^o + R_\mu T \ln \frac{f}{f^o}; \quad (8.28)$$

- для і-го компоненту суміші реальних газів:

$$S_i = S_i^o - R_\mu \ln \frac{f_i}{f_i^o}; \quad (8.29)$$

$$G_i = G_i^o + R_\mu T \ln \frac{f_i}{f_i^o}. \quad (8.30)$$

8. Для ідеальних газів $f^o = p^o = 1 \text{ атм}$, а для і-го компоненту суміші ідеальних газів $f_i^o = p_i^o = 1 \text{ атм}$. Тоді (8.27)-(8.30) будуть мати вигляд:

$$S = S^o - R_\mu \ln f; \quad (8.31)$$

$$G = G^o + R_\mu T \ln f; \quad (8.32)$$

$$S_i = S_i^o - R_\mu \ln f_i; \quad (8.33)$$

$$G_i = G_i^o + R_\mu T \ln f_i. \quad (8.34)$$

Якщо розмірність f , f^o (або f_i , f_i^o) виражена в МПа, чи в інших одиницях, то f^o (або f_i^o) лишаються в рівняннях (8.27)-(8.30).

9. Коефіцієнтом фугітивності газу (коефіцієнтом парціальної фугітивності і-го компоненту суміші реальних газів) називають співвідношення:

- для реального газу $\gamma = \frac{f}{p}; \quad (8.35)$

- для і-компонента суміші $\gamma_i = \frac{f_i}{p_i}. \quad (8.36)$

У стандартному стані стандартний коефіцієнт фугітивності:

$$\gamma^o = \frac{f^o}{p^o} = 1 \text{ (стан ідеального газу);} \quad (8.37)$$

$$\gamma_i^o = \frac{f_i^o}{p_i^o} = 1. \quad (8.38)$$

Відмінність γ (або γ_i) від 1 характеризує ступінь відхилення реального газу від ідеального стану.

10.3 практичних міркувань до фугітивності f (f_i) звертаються при достатньо високих тисках, так як:

- при $p \approx 0,1-1$ МПа відхилення малі;
- при $p \approx 5-10$ МПа відхилення складають 5-10%;
- при $p > 10$ МПа відхилення значні.

11. Так як фугітивність речовини, що утворює конденсовану фазу (при T або p) або що входить у її склад, дорівнює його фугітивності в насиченій парі цієї фази, то фугітивність можна розглядати і як величину, яка кількісно характеризує (при заданих p і T та складу фази) здатність речовини до виходу з неї.

12. Поправка на зменшення об'єму реального газу порівняно з ідеальним виражається у такій різниці:

$$\alpha = V_{\mu} - V'_{\mu} \left[\frac{M^3}{\text{моль}} \right], \quad (8.39)$$

де V_{μ} – мольний об'єм ідеального газу, $\left[\frac{M^3}{\text{моль}} \right]$;

V'_{μ} – мольний об'єм реального газу, $\left[\frac{M^3}{\text{моль}} \right]$.

Так як правдиві рівняння $pV_{\mu} = R_{\mu}T$ для ідеального газу, а $f \frac{dp}{df} V'_{\mu} = R_{\mu}T$ для реального газу, то запишемо (8.39) у вигляді:

$$\alpha = \frac{R_{\mu}T}{p} - \frac{R_{\mu}T}{f} \cdot \frac{df}{dp}. \quad (8.40)$$

І далі

$$\alpha = R_{\mu}T \left(\frac{1}{p} - \frac{d(\ln f)}{dp} \right); \quad (8.41)$$

$$\alpha = \frac{R_{\mu}T}{dp} \left[\frac{dp}{p} - d(\ln f) \right]; \quad (8.42)$$

$$\frac{dp}{p} - d(\ln f) = \frac{\alpha dp}{R_{\mu}T}; \quad (8.43)$$

$$d(\ln f) = \frac{dp}{p} - \frac{\alpha dp}{R_{\mu}T}. \quad (8.44)$$

Проінтегруємо рівняння (8.44):

$$\int_{f_1}^{f_2} d(\ln f) = \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} - \int_{p_1}^{p_2} \frac{\alpha dp}{R_{\mu}T}. \quad (8.45)$$

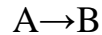
$$\text{Отримаємо при } T = \text{const } \ln f_2 - \ln f_1 = \ln p_2 - \ln p_1 - \frac{1}{R_{\mu}T} \int_{p_1}^{p_2} \alpha dp, \quad (8.46)$$

$$\text{у кінцевому вигляді: } \ln \frac{f_2}{f_1} = \ln \frac{p_2}{p_1} - \frac{1}{R_{\mu}T} \int_{p_1}^{p_2} \alpha dp.$$

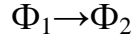
8.2. ХЕМІЧНИЙ ПОТЕНЦІЯЛ

8.2.1. Хемічний потенціал при $p, T = \text{const}$

Реальні хемічні і фізико-хемічні процеси протікають при зміні кількості компонентів ($n_i = \text{var}$). Так, для гомогенної реакції:



кількість компонентів вихідної речовини n_A зменшується, а продуктів реакції n_B зростає. Теж саме для фазового перетворення:



кількість фази 1 (n_1) зменшується, а фази 2 (n_2) зростає.

1. Так як ізобарно-ізотермний потенціал (потенціал Гіббса) G для системи із змінною кількістю компонентів залежить від тиску, температури і кількості компонентів (нехай компонентів N): $G = G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_N)$, то його повний диференціал dG дорівнює:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_j} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_N} \right)_{p, T, n_j} dn_N; \quad (8.47)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} dn_i, \quad (8.48)$$

де n_i – постійна кількість молей i -го компоненту;

n_j – постійна кількість моль всіх інших компонентів (окрім одного i -го);

$1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N$ – номер компоненту;

$n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_j, \dots, n_N$ – кількість моль $1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N$ -го компоненту.

2. Означимо хемічний потенціал i -го компоненту при $p, T = \text{const}$ так:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}, \quad (8.49)$$

тоді (8.48) запишемо так:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \right)_{p, T, n_j}. \quad (8.50)$$

3. При $p, T = \text{const}$ рівняння (8.50) набуде вигляду:

$$dG = \left(\sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \right)_{p, T, n_j}. \quad (8.51)$$

Після інтегрування (8.51), отримаємо вираз для зміни потенціалу Гіббса:

$$\Delta G = (\mu_i \Delta n_i)_{p, T, n_j}; \quad (8.52)$$

$$\text{звідки:} \quad \Delta G / \Delta n_i = (\mu_i)_{p, T, n_j}, \quad (8.53)$$

де Δn_i – зміна кількості моль i -го компоненту.

$$\mathbf{4. Якщо \Delta n_i = 1 \text{ моль, то } \Delta G = (\mu_i)_{p, T, n_j}. \quad (8.54)}$$

Звідки витікає фізичний смисл хемічного потенціалу при $p, T = \text{const}$: він чисельно дорівнює зміні термодинамічного потенціалу Гіббса G при додаванні

1 моль i -го компоненту до безкінечної кількості компонентів системи, яка знаходиться при $p, T = \text{const}$.

5. Хемічний потенціал чистої речовини при $p, T = \text{const}$ дорівнює:

$$\mu = G, \quad (8.55)$$

тобто потенціалу Гіббса 1 моль чистої речовини.

При додаванні 1 моль чистої речовини потенціал Гіббса зміниться на величину G 1 моль.

6. При $p, T = \text{const}$ самочинний процес відбувається у напрямку зменшення термодинамічного потенціалу Гіббса:

$$\Delta G \leq 0. \quad (8.56)$$

Звідки, враховуючи рівняння (8.51), хемічний потенціал при $p, T = \text{const}$ буде змінюватися так:

$$\sum_{i=1}^N (\mu_i dn_i)_{p, T, n_j} \leq 0. \quad (8.57)$$

7. Умови термодинамічної рівноваги при $p, T = \text{const}$ визначаються так:

$$dG = 0. \quad (8.58)$$

Звідки хемічний потенціал при термодинамічній рівновазі при $p, T = \text{const}$ буде дорівнювати:

$$dG = \sum_{i=1}^N (\mu_i dn_i)_{p, T, n_j} = 0. \quad (8.59)$$

8. При цьому в процесі $p, T = \text{const}$ корисна робота дорівнює:

$$L_{\text{кор., } p, T, n_j}^o = L_{\text{max, } p, T, n_j}^o = -\Delta G = (-\mu_i \Delta n_i)_{p, T, n_j}. \quad (8.60)$$

8.2.2. Хемічний потенціал при $V, T = \text{const}$

1. Так як ізохорно-ізотермний потенціал (потенціал Гельмгольца) F для системи із змінною кількістю моль компонентів залежить від об'єму, температури і кількості компонентів (нехай компонентів N):

$$F = F(V, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_N), \quad (8.61)$$

то його повний диференціал dF дорівнює:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j} dn_i. \quad (8.62)$$

2. Означимо хемічний потенціал i -го компоненту при $V, T = \text{const}$ так:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j}. \quad (8.63)$$

Тоді (8.62) запишемо так:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \left(\sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \right)_{V, T, n_j}. \quad (8.64)$$

3. При $V, T = \text{const}$ рівняння (8.64) набуде вигляду:

$$dF = \left(\sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \right)_{V, T, n_j}. \quad (8.65)$$

Після інтегрування (8.65), отримаємо вираз для зміни потенціалу Гельмгольца:

$$\Delta F = (\mu_i \Delta n_i)_{V,T,n_j}; \quad (8.66)$$

звідки:

$$\Delta F / \Delta n_i = (\mu_i)_{V,T,n_j}. \quad (8.67)$$

4. Якщо $\Delta n_i = 1$ моль, то

$$\Delta F = (\mu_i)_{V,T,n_j}. \quad (8.68)$$

Звідки витікає фізичний смисл **хемічного потенціалу** при $V, T = \text{const}$: він чисельно дорівнює зміні термодинамічного потенціалу Гельмгольца F при додаванні 1 моль i -го компонента до безкінечної кількості компонентів системи, яка знаходиться при $V, T = \text{const}$.

5. Хемічний потенціал чистої речовини при $V, T = \text{const}$ дорівнює:

$$\mu = F, \quad (8.69)$$

тобто при додаванні 1 моль чистої речовини потенціал Гельмгольца змінюється на величину F 1 моль.

6. При $V, T = \text{const}$ самочинний процес відбувається у напрямку зменшення термодинамічного потенціалу Гельмгольца:

$$\Delta F \leq 0. \quad (8.70)$$

Звідки, враховуючи рівняння (8.65), хемічний потенціал при $V, T = \text{const}$ буде змінюватися так:

$$\sum_{i=1}^N (\mu_i dn_i)_{V,T,n_j} \leq 0. \quad (8.71)$$

7. Умови термодинамічної рівноваги при $V, T = \text{const}$ визначаються так:

$$dF = 0. \quad (8.72)$$

Звідки хемічний потенціал при термодинамічній рівновазі при $V, T = \text{const}$ буде дорівнювати:

$$dF = \sum_{i=1}^N (\mu_i dn_i)_{V,T,n_j} = 0. \quad (8.73)$$

8. При цьому в процесі $V, T = \text{const}$ корисна робота дорівнює:

$$L_{\text{кор.}, V, T, n_j}^o = L_{\text{max}, V, T, n_j}^o = -\Delta F = (-\mu_i \Delta n_i)_{V, T, n_j}. \quad (8.74)$$

8.2.3. Хемічний потенціал при $V, S = \text{const}$

1. Так як внутрішня енергія U як термодинамічний потенціал для системи із змінною кількістю моль компонентів залежить від об'єму, ентропії і кількості компонентів:

$$U = U(V, S, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_N), \quad (8.75)$$

то його повний диференціал dU дорівнює:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j} dn_i. \quad (8.76)$$

2. Означимо хемічний потенціал i -го компонента при $V, S = \text{const}$ так:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j} \quad (8.77)$$

Тоді (8.76) запишемо так:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \right)_{V, S, n_j} \quad (8.78)$$

3. При $V, S = \text{const}$ рівняння (8.78) набуде вигляду:

$$dU = \left(\sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \right)_{V, S, n_j} \quad (8.79)$$

Після інтегрування (8.79), отримаємо вираз для зміни потенціалу U :

$$\Delta U = (\mu_i \Delta n_i)_{V, S, n_j}; \quad (8.80)$$

звідки:

$$\Delta U / \Delta n_i = (\mu_i)_{V, S, n_j} \quad (8.81)$$

4. Якщо $\Delta n_i = 1$ моль, то

$$\Delta U = (\mu_i)_{V, S, n_j} \quad (8.82)$$

Звідки витікає фізичний смисл **хемічного потенціалу** при $V, S = \text{const}$: він чисельно дорівнює зміні термодинамічного потенціалу U при додаванні 1 моль i -го компоненту до безкінечної кількості компонентів системи, яка знаходиться при $V, S = \text{const}$.

5. Хемічний потенціал чистої речовини при $V, S = \text{const}$ дорівнює:

$$\mu = U, \quad (8.83)$$

тобто при додаванні 1 моль чистої речовини потенціал U змінюється на величину U 1 моль.

6. При $V, S = \text{const}$ самочинний процес відбувається у напрямку зменшення термодинамічного потенціалу U :

$$\Delta U \leq 0. \quad (8.84)$$

Звідки, враховуючи рівняння (8.79), хемічний потенціал при $V, S = \text{const}$ буде змінюватися так:

$$\sum_{i=1}^N (\mu_i dn_i)_{V, S, n_j} \leq 0. \quad (8.85)$$

7. Умови термодинамічної рівноваги при $V, S = \text{const}$ визначаються так:

$$dU = 0. \quad (8.86)$$

Звідки хемічний потенціал при термодинамічній рівновазі при $V, S = \text{const}$ буде дорівнювати:

$$dU = \sum_{i=1}^N (\mu_i dn_i)_{V, S, n_j} = 0. \quad (8.87)$$

8.2.4. Хемічний потенціал при $p, S = \text{const}$

1. Так як ентальпія H як термодинамічний потенціал для системи із змінною кількістю моль компонентів залежить від тиску, ентропії і кількості моль компонентів системи:

$$H = H(p, S, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_N), \quad (8.88)$$

то його повний диференціал dH дорівнює:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n_i} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n_i} dS + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, S, n_j} dn_i. \quad (8.89)$$

2. Означимо хемічний потенціал i -го компонента при $p, S = \text{const}$ так:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, S, n_j}. \quad (8.90)$$

Тоді (8.89) запишемо так:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n_i} dS + \left(\sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \right)_{p, S, n_j}. \quad (8.91)$$

3. При $p, S = \text{const}$ рівняння (8.91) набуде вигляду:

$$dH = \left(\sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \right)_{p, S, n_j}. \quad (8.92)$$

Після інтегрування (8.92), отримаємо вираз для зміни потенціалу H :

$$\Delta H = (\mu_i \Delta n_i)_{p, S, n_j}; \quad (8.93)$$

Звідки:

$$\Delta H / \Delta n_i = (\mu_i)_{p, S, n_j}. \quad (8.94)$$

4. Якщо $\Delta n_i = 1$ моль, то $\Delta H = (\mu_i)_{p, S, n_j}$. (8.95)

Звідки витікає фізичний смисл **хемічного потенціалу** при $p, S = \text{const}$: він чисельно дорівнює зміні термодинамічного потенціалу H при додаванні 1 моль i -го компонента до безкінечної кількості компонентів системи, яка знаходиться при $p, S = \text{const}$.

5. Хемічний потенціал чистої речовини при $p, S = \text{const}$ дорівнює:

$$\mu = H, \quad (8.96)$$

тобто при додаванні 1 моль чистої речовини потенціал H змінюється на величину H 1 моль.

6. При $p, S = \text{const}$ самочинний процес відбувається у напрямку зменшення термодинамічного потенціалу H :

$$\Delta H \leq 0. \quad (8.97)$$

Звідки, враховуючи рівняння (8.92), хемічний потенціал при $p, S = \text{const}$ буде змінюватися так:

$$\sum_{i=1}^N (\mu_i dn_i)_{p, S, n_j} \leq 0. \quad (8.98)$$

7. Умови термодинамічної рівноваги при $p, S = \text{const}$ визначаються так:

$$dH = 0.$$

Звідки хемічний потенціал при термодинамічній рівновазі при $p, S = \text{const}$ буде дорівнювати:

$$dH = \sum_{i=1}^N (\mu_i dn_i)_{p, S, n_j} = 0. \quad (8.99)$$

8.3. ХЕМІЧНИЙ ПОТЕНЦІЯЛ ІДЕАЛЬНОГО ГАЗУ

1. Будь-які властивості газів при рівновазі можемо виразити через хемічні потенціали, якщо відома залежність, наприклад

$$\mu = \varphi(p, T). \quad (8.100)$$

2. З рівняння:

$$Vdp - SdT \geq dG \quad (8.101)$$

при $T = \text{const}$ і оборотньому процесі отримаємо

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V. \quad (8.102)$$

Звідки

$$dG = Vdp. \quad (8.103)$$

3. Для $n=1$ моль чистої речовини $G = \mu$, тоді (8.103) набуде вигляду:

$$d\mu = Vdp. \quad (8.104)$$

Після інтегрування (8.104), отримаємо

$$\mu = \int Vdp + c_0, \quad (8.105)$$

де c_0 – стала інтегрування.

Якщо $p=1$ атм, то (8.105) має вигляд

$$\mu = c_0 = f(p, T). \quad (8.106)$$

4. Для ідеального газу рівняння (8.104), враховуючи що

$$V = \frac{nR_\mu T}{p}, \quad (8.107)$$

набуде вигляду:

$$d\mu = nR_\mu T \frac{dp}{p}, \quad (8.108)$$

де n – кількість моль ідеального газу.

5. Для $n=1$ моль (8.108) має вигляд:

$$d\mu = R_\mu T d(\ln p). \quad (8.109)$$

Після інтегрування (8.109), отримаємо

$$\mu = R_\mu T \ln p + \mu^*, \quad (8.110)$$

де μ^* – стала інтегрування.

6. Введемо стандартні умови:

для $p^0=1$ атм $\mu^0 = \mu^*$ (в SI $p^0=0,101325$ МПа). Тоді (8.110) для стандартних умов набуде вигляду:

$$\mu^0 = R_\mu T \ln p^0 + \mu^*, \quad (8.111)$$

де μ^0 – стандартний хемічний потенціал ідеального газу.

7. Візьмемо різницю між (8.110) і (8.111), тоді отримаємо:

$$\mu - \mu^0 = R_\mu T \ln p - R_\mu T \ln p^0, \quad (8.112)$$

звідки хемічний потенціал дорівнює

$$\mu = \mu^0 + R_\mu T \ln \frac{p}{p^0}. \quad (8.113)$$

8. Позначимо $\frac{p}{p^0} = \bar{p}$ – зведений (приведений, відносний) тиск.

$$\text{Тоді} \quad \mu = \mu^{\circ} + R_{\mu} T \ln \bar{p}, \quad (8.114)$$

де μ° – стандартний хемічний потенціал при $T=298,15 \text{ К}$ і $p^{\circ}=1 \text{ атм}=0,101325 \text{ МПа}$.

9. При зміні тиску від p_1 до p_2 зміна хемічного потенціалу дорівнює:

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = R_{\mu} T \ln \frac{\bar{p}_2}{\bar{p}_1} = R_{\mu} T \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (8.115)$$

10. Для суміші ідеальних газів при зміні парціального тиску i -го компоненту від p_{i1} до p_{i2} зміна парціального хемічного потенціалу дорівнює:

$$\Delta\mu_i = \mu_{i2} - \mu_{i1} = R_{\mu} T \ln \frac{\bar{p}_{i2}}{\bar{p}_{i1}} = R_{\mu} T \ln \frac{p_{i2}}{p_{i1}}. \quad (8.116)$$

8.4. ХЕМІЧНИЙ ПОТЕНЦІЯЛ РЕАЛЬНОГО ГАЗУ

1. Знайти вирази для хемічного потенціалу реального газу (або парціального хемічного потенціалу i -го компоненту суміші реальних газів) можна двома способами.

2. Перший спосіб полягає в тому, що з рівнянь стану реального газу, наприклад ван-дер-Ваальса або Бітті-Бріджмена знаходять залежність $V=f(p)$ при $T=\text{const}$ і підставляють у рівняння (8.104):

$$d\mu = V dp.$$

3. Другий спосіб полягає у використанні підходу Льюїса: заміна в рівняннях ідеального газу для хемічного потенціалу тиску p на фугітивність f .

Так від рівняння для ідеального газу (8.109):

$$d\mu = R_{\mu} T d(\ln p)$$

переходять до рівняння для реального газу:

$$d\mu = R_{\mu} T d(\ln f). \quad (8.117)$$

Після інтегрування (8.117), отримаємо:

$$\mu = R_{\mu} T \ln f + \mu^*, \quad (8.118)$$

де μ^* – стала інтегрування.

І далі, проводячи послідовність викладок, аналогічних для ідеального газу, знаходимо:

$$\mu = \mu^{\circ} + R_{\mu} T \ln \frac{f}{f^{\circ}},$$

$$\mu = \mu^{\circ} + R_{\mu} T \ln \bar{f}, \quad (8.119)$$

де μ° – стандартний хемічний потенціал для реального газу;

$\bar{f} = f/f^{\circ}$ – зведена (відносна, приведена) фугітивність;

f° – стандартна фугітивність реального газу.

4. При зміні фугітивності реального газу від f_1 до f_2 зміна хемічного потенціалу дорівнює:

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = R_{\mu} T \ln \frac{\bar{f}_2}{\bar{f}_1} = R_{\mu} T \ln \frac{f_2}{f_1}, \quad (8.120)$$

де $\bar{f}_1 = f_1/f_1^{\circ}$, $\bar{f}_2 = f_2/f_2^{\circ}$ – зведені фугітивності для двох станів.

5. Для суміші реальних газів замість парціального тиску p_i у рівняння для суміші ідеальних газів підставляємо парціальну фугітивність f_i :

$$d\mu_i = R_\mu T d \ln f_i. \quad (8.121)$$

Після інтегрування отримаємо $\mu_i = \mu_i^o + R_\mu T \ln \bar{f}_i$, де $\bar{f}_i = \frac{f_i}{f_i^o}$ – зведена парціальна фугітивність для i -го компонента суміші реальних газів.

6. Для суміші реальних газів при зміні парціальної фугітивності i -го компонента від f_{i1} до f_{i2} зміна парціального хемічного потенціалу дорівнює:

$$\Delta\mu_i = \mu_{i2} - \mu_{i1} = R_\mu T \ln \frac{\bar{f}_{i2}}{\bar{f}_{i1}} = R_\mu T \ln \frac{f_{i2}}{f_{i1}}. \quad (8.122)$$

Лекція 9

АКТИВНІСТЬ. ХЕМІЧНА РІВНОВАГА

Активність реальних газів і розчинів. Активність реального газу. Активність компонентів розчину. Перший і другий стандартні стани.

Хемічна рівновага. Рівняння ізотерми хемічної рівноваги Якоба вант-Гоффа. Рівняння рівноваги для суміші ідеальних газів і константа рівноваги. Рівняння рівноваги для ідеального розчину і константа рівноваги. Рівняння рівноваги для суміші реальних газів і константа рівноваги. Рівняння рівноваги для неідеальних розчинів і константа рівноваги. Закон діяння мас Гюльберта-Воге. Висліди із закону. Рівняння ізотерми і напрямок хемічної реакції. Стандартний потенціал Гіббса хемічної реакції для суміші ідеального і реального газів, для ідеального і неідеального розчинів.

Константа рівноваги і стандартний потенціал Гіббса хемічної реакції. Константа рівноваги і способи вираження реакційної суміші. Вплив тиску на рівновагу хемічної реакції. Принцип зміщення рівноваги Ле Шательє-Брауна. Гетерогенна хемічна рівновага. Залежність константи рівноваги від температури. Рівняння ізобари та ізохори хемічної реакції.

9.1. АКТИВНІСТЬ РЕАЛЬНИХ ГАЗІВ І РОЗЧИНІВ

9.1.1. Активність реального газу

У науковий обіг термін термодинамічної активності вперше ввів Гюльберт Льюїс (1907 р.).

1. Активність реального газу a (або i -го компоненту суміші реальних газів a_i) пов'язана так з термодинамічними величинами, як і концентрація газу (або i -го компоненту суміші газів) пов'язана з такими ж величинами в ідеальному газі (або в суміші ідеальних газів).

2. Активність a (a_i) характеризує активну концентрацію реального газу (або i -го компоненту реальної суміші газів).

3. Активність залежить від тиску і температури: реального газу:

$$a \sim \psi(p, T), \quad (9.1)$$

а для суміші реальних газів – і від концентрації x_i i -го компоненту:

$$a \sim \psi(p_i, T, x_i), \quad (9.2)$$

де x_i – молярна частка i -го компоненту.

4. Так як роля фугітивності реального газу (парціальної фугітивності i -компоненту суміші реальних газів) по відношенню до його тиску (або парціального тиску i -компоненту суміші) аналогічна ролі активності газу (або i -компоненту суміші реальних газів, або компоненту розчину) по відношенню до його концентрації, тому активність реального газу пов'язана з фугітивністю f (або парціальною фугітивністю f_i):

$$a = \frac{f}{f^0}; \quad (9.3)$$

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0}. \quad (9.4)$$

5. При підстановці a (a_i) в рівняння (8.26), (8.28) замість f (f_i), отримаємо:

• для реального газу $S = S^o - R_\mu \ln \frac{f}{f_o} = S^o - R_\mu \ln a$; (9.5)

$$G = G^o + R_\mu T \ln \frac{f}{f_o} = G^o + R_\mu T \ln a$$
; (9.6)

• для i -го компоненту суміші реальних газів

$$S_i = S_i^o - R_\mu \ln \frac{f_i}{f_i^o} = S_i^o - R_\mu \ln a_i$$
; (9.7)

$$G_i = G_i^o + R_\mu T \ln \frac{f_i}{f_i^o} = G_i^o + R_\mu T \ln a_i$$
. (9.8)

9.1.2. Активність компонентів розчину

1. У неідеальних рідких і твердих розчинах відхилення від законів ідеальних розчинів враховується за допомогою активності.

2. В ідеальному розчині залежність хемічного потенціалу μ_i i -го компоненту від молярної частки x_i визначається так:

$$d\mu_i = R_\mu T d(\ln x_i)$$
; (9.9)

$$\mu_i = \mu_i^* + R_\mu T \ln x_i$$
, (9.10)

де μ_i^* – стала інтегрування, що уявляє собою хемічний потенціал чистого i -го компоненту ($x_i=1$), який залежить від p_i , T , природи речовини, яка пов'язана зі стандартним хемічним потенціалом μ^o :

$$\mu_i^* = \mu^o - R_\mu T \ln x_i^o$$
,

де x_i^o – стандартна молярна концентрація i -го компоненту [в молярних частках].

Для двох термодинамічних станів 1 і 2 зміна хемічного потенціалу дорівнює:

$$\Delta\mu_i = \mu_{i,2} - \mu_{i,1} = R_\mu T \ln \frac{x_{i,2}}{x_{i,1}}$$
, (9.11)

де $\mu_{i,1}$, $\mu_{i,2}$ – хемічні потенціали i -го компоненту в 1-му і 2-му станах;

$x_{i,1}$, $x_{i,2}$ – молярні частки i -го компоненту 1-го і 2-го станів.

3. Для неідеального розчину під час розрахунків хемічних потенціалів i -го компоненту в рівняння (9.9)...(9.11) замість концентрацій (молярних часток x_i) підставляють активності a_i i -го компоненту:

$$d\mu_i = R_\mu T d(\ln a_i)$$
; (9.12)

$$\mu_i = \mu_i^* + R_\mu T \ln a_i$$
; (9.13)

$$\mu_i^* = \mu_i^o - R_\mu T \ln a_i^o$$
;
$$\Delta\mu_i = \mu_{i,2} - \mu_{i,1} = R_\mu T \ln \frac{a_{i,2}}{a_{i,1}}$$
, (9.14)

де μ_i^o – стандартний (нормований) хемічний потенціал (у стандартному стані $a_i^o = 1$).

4. Відношення активності і-го компонента в розчині до його концентрації називають коефіцієнтом активності:

$$\gamma_{x_i} = \frac{a_{x_i}}{x_i}; \quad (9.15)$$

$$\gamma_{m_i} = \frac{a_{m_i}}{m_i}; \quad (9.16)$$

$$\gamma_{c_i} = \frac{a_{c_i}}{c_i}, \quad (9.17)$$

де x_i , m_i , c_i – молярна частка, моляльність і молярність відповідно і-го компонента в розчині;

a_{x_i} , a_{m_i} , a_{c_i} – відповідні активності;

γ_{x_i} , γ_{m_i} , γ_{c_i} – відповідні коефіцієнти активності (γ_{x_i} – раціональний; γ_{m_i} , γ_{c_i} – практичні).

Тут **молярна частка розчину** – концентрація розчину, яка виражена числом моль розчиненої речовини у 1000 моль розчинника.

Моляльність розчину – концентрація розчину, яка виражена числом моль розчиненої речовини у 1000 г розчинника.

Молярність розчину – концентрація розчину, яка виражена числом моль розчиненої речовини в 1 л розчину.

5. Для розрахунку активностей та коефіцієнтів активностей необхідно вибрати стандартний (нормований) стан, при якому $a_i = 1$, $\gamma_i = 1$:

а) 1-й стандартний стан:

1) для розчинів двох взаємно необмежено розчинених рідин у якості стандартного стану вибрані чисті рідини, для яких a_{x_i} , $\gamma_{x_i} = 1$

$$\bullet \text{ якщо } x_1 \rightarrow 1, \text{ то } a_{x_1} \rightarrow 1, \gamma_{x_1} \rightarrow 1; \quad (9.18)$$

$$\bullet \text{ якщо } x_2 \rightarrow 1, \text{ то } a_{x_2} \rightarrow 1, \gamma_{x_2} \rightarrow 1; \quad (9.19)$$

2) для розчинів газів і твердих речовин (неелектролітів і електролітів) для розчинника (1-й компонент), для якого концентрація максимальна, теж вибирають 1-й стандартний стан:

$$\bullet \text{ якщо } x_1 \rightarrow 1, \text{ то } a_{x_1} \rightarrow 1, \gamma_{x_1} \rightarrow 1; \quad (9.20)$$

б) 2-й стандартний стан:

для розчиненої речовини, коли неможливо змінити молярні частки обох компонентів (навіть у наближенні до 1) у якості 2-го стандартного стану вибирають *гіпотетичний* розчин з концентрацією, що дорівнює 1, але з властивостями гранично розведеного розчину:

$$x_i = 1; \lim_{x_i \rightarrow 0} |\gamma_{x_i}| \rightarrow 1; a_{x_i} = 1;$$

$$m_i = 1; \lim_{m_i \rightarrow 0} |\gamma_{m_i}| \rightarrow 1; a_{m_i} = 1; \quad (9.21)$$

$$c_i = 1; \lim_{c_i \rightarrow 0} |\gamma_{c_i}| \rightarrow 1; a_{c_i} = 1; \dots \quad (9.22)$$

9.2. ХЕМІЧНА РІВНОВАГА

9.2.1. Рівняння ізотерми хемічної реакції Якоба Хендрика вант Гоффа [van't Hoff (1852-1911) – голландський хімік, один із засновників сучасної фізичної хімії та стеріохемії] і константи рівноваги

1. При протіканні хемічної реакції:



де a, b, l, e – стехіометричні коефіцієнти, через певний час настає рівноваговий стан – хемічна рівновага. При цьому число молекул речовин, які складають хемічну систему, перестають змінюватися у часі, якщо зовнішні умови сталі.

2. Хемічна рівновага є динамічною, бо при зміні зовнішніх умов рівновага зміщується. Якщо при цьому зовнішні умови набувають вихідних значень, то й рівновага вертається до вихідного стану. Безкінечна мала зміна параметрів зовнішніх умов тягне за собою безкінечну малу зміну стану рівноваги.

Таким чином, хемічні реакції можуть протікати як термодинамічно рівновагові процеси, тобто до них можна прикласти загальні умови термодинамічної рівноваги.

3. Нехай реакція (9.23) протікає при $p, T = \text{const}$. У ході реакції число моль вихідних речовин A, B зменшується, а число моль продуктів реакції L, E зростає, тоді зміна ізобарно-ізотермного потенціалу Гіббса:

$$dG_{p,T} = (\mu_L dn_L + \mu_E dn_E) - (\mu_A dn_A + \mu_B dn_B) = \left(\sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \right)_{p,T}, \quad (9.24)$$

де μ_i – хемічний потенціал i -го компоненту;

n_i – кількість моль i -го компоненту.

4. Речовини A, B, L, E реагують пропорційно стехіометричним коефіцієнтам a, b, l, e рівняння (9.23). Замінімо dn_A, dn_B, dn_L, dn_E на $ad\chi, bd\chi, ld\chi, ed\chi$, де χ – хемічна змінна.

Підставимо ці зміни в (9.24), отримаємо:

$$\Delta G_{p,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{p,T} = (l\mu_L + e\mu_E) - (a\mu_A + b\mu_B) = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i, \quad (9.25)$$

де $\nu_i = a, b, l, e$ – стехіометричні коефіцієнти;

$\mu_i = \mu_A, \mu_B, \mu_L, \mu_E$ – хемічні потенціали;

$\Delta G_{p,T}$ – ізобарний потенціал хемічної реакції (9.23), який дорівнює зміні потенціалу Гіббса, коли речовини прореагували відповідно до їх стехіометричних коефіцієнтів у рівнянні реакції (9.23) та $\chi=1$.

Величина $\chi = \frac{n_i}{\nu_i}$ дорівнює співвідношенню кількості моль i -го

компоненту речовини, що прореагувала, до його стехіометричного коефіцієнту, і в ході реакції зростає від 0 до 1.

9.2.2. Рівняння рівноваги для суміші ідеальних газів і константа рівноваги

1. Нехай хемічна реакція (9.23) протікає в суміші ідеальних газів А, В, L, E з початковими нерівноваговими парціальними тисками p'_A, p'_B, p'_L, p'_E , які відповідають довільно заданому складу суміші газів.

Для хемічного потенціалу кожного компоненту можна записати:

$$d\mu_i = R_\mu T d \ln p'_i \quad (9.26)$$

і після інтегрування :

$$\mu_i = \mu_i^* + R_\mu T \ln p'_i, \quad (9.27)$$

де μ_i^* – стала інтегрування, яка пов'язана із стандартним хемічним потенціалом μ^o співвідношенням:

$$\mu_i^* = \mu^o - R_\mu T \ln p_i^o, \quad (9.28)$$

де $p_i^o = 1 \text{ атм} = 0,101325 \text{ МПа}$; $\mu_i^* \neq f(p'_i)$, але $\mu_i^* = \psi(T)$.

Підставимо (9.26) у (9.25), отримаємо

$$\begin{aligned} \Delta G_{p,T} &= \sum_{i=1}^N v_i \mu_i = \sum v_i (\mu_i^* + R_\mu T \ln p'_i) = \\ &= (l\mu_L^* + e\mu_E^*) - (a\mu_A^* + b\mu_B^*) + R_\mu T [(l \ln p'_L + e \ln p'_E) - (a \ln p'_A + b \ln p'_B)] = \\ &= R_\mu T \left\{ -\frac{1}{R_\mu T} [(a\mu_A^* + b\mu_B^*) - (l\mu_L^* + e\mu_E^*)] + \ln \frac{p'_L{}^l p'_E{}^e}{p'_A{}^a p'_B{}^b} \right\} = \\ &= R_\mu T \ln \frac{p'_L{}^l p'_E{}^e}{p'_A{}^a p'_B{}^b} - R_\mu T \ln K_p = R_\mu T \ln D(p'_i)^{v_i} + \sum_{i=1}^N v_i \mu_i^* = \\ &= \Delta G^o + R_\mu T \ln \frac{p'_L{}^l p'_E{}^e}{p'_A{}^a p'_B{}^b}, \end{aligned} \quad (9.29)$$

$$\text{де } D_{i=1}^N (p'_i)^{v_i} = \frac{p'_L{}^l p'_E{}^e}{p'_A{}^a p'_B{}^b} = D_{p'_i}; \quad (9.30)$$

$$\Delta G^o = -R_\mu T \ln K_p; \quad (9.31)$$

$$\ln K_p = \frac{1}{R_\mu T} [(a\mu_A^* + b\mu_B^*) - (l\mu_L^* + e\mu_E^*)] = -\frac{1}{R_\mu T} \sum_{i=1}^N v_i \mu_i^*; \quad (9.32)$$

D – знак добутку.

$$\text{Рівняння: } \Delta G_{p,T} = R_\mu T \ln D_{p'_i} - R_\mu T \ln K_p \quad (9.33)$$

носить назву рівняння ізотерми хемічної реакції вант Гоффа, де p'_i – парціальні тиски компонентів, що відносяться до довільно заданого складу реакційної системи;

p_i – те ж саме для умов рівноваги.

Це рівняння правдиве при умові сталості складу газової суміші.

2. Якщо хемічна реакція досягла стану рівноваги, то

$p'_i = p_i \equiv p_A, p_B, p_L, p_E$ – рівновагові парціальні тиски компонентів, а K_p – константа рівноваги хемічної реакції.

Для рівновагового стану потенціал Гіббса хемічної реакції (9.23) дорівнює:

$$\Delta G_{p,T} = 0. \quad (9.34)$$

Тоді з (9.25) при $p'_i = p_i$:

$$\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i = 0, \quad (9.35)$$

а з (9.29-9.31)

$$R_\mu T \ln D_{p_i} = R_\mu T \ln K_p, \quad \Delta G^o = -R_\mu T \ln K_p;$$

а константа рівноваги:

$$K_p = \frac{p_L^l p_E^e}{p_A^a p_B^b} = D \left(p_i^{\nu_i} \right). \quad (9.36)$$

Як видно з (9.32) константа рівноваги хемічної реакції не залежить від загального тиску суміші і парціального тиску газів, що складають суміш газів, але залежить від температури.

3. Зв'язок між рівноваговими концентраціями або парціальними тисками речовин, що беруть участь в хемічній реакції, виражається законом діяння мас (1867 р.) Като Максимильяна Гюльдберга [Guldberg – норвежський математик і фізико-хемік (1836-1902)] та Петера Вааге [Waage – норвежський хемік (1833-1900)].

9.2.3. Рівняння рівноваги для ідеального розчину і константа рівноваги

1. На підставі закону Гюльдберга-Воге знайдемо, що при хемічній реакції, що протікає в ідеальному розчині, підставляючи рівняння (9.10)

$$\mu_i = \mu_i^* + R_\mu T \ln x_i$$

у (9.25)

$$\Delta G_{p,T} = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i,$$

отримаємо рівняння вант-Гоффа для ізотерми хемічної реакції через молярні частки:

$$\Delta G_{p,T} = R_\mu T \ln D_{x'} - R_\mu T \ln K_x, \quad (9.37)$$

$$\text{де } D_{x'} = D \left(x_i^{\nu_i} \right); \quad (9.38)$$

$$K_x = \frac{x_L^l x_E^e}{x_A^a x_B^b} = D \left(x_i^{\nu_i} \right), \quad (9.39)$$

x'_i – вихідні молярні частки компонентів;

x_i – рівновагові молярні частки компонентів.

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G^o + R_{\mu} T \ln D_{x'}.$$

2. Якщо концентрації компонентів в ідеальному розчині виражені через молярності c'_i , то рівняння ізотерми хемічної реакції вант Гоффа приймає вигляд:

$$\Delta G_{p,T} = \Delta F_{V,T} = R_{\mu} T \ln D_{c'} - R_{\mu} T \ln K_c, \quad (9.40)$$

$$\text{де } D_{c'} = D(c_i'^{\nu_i}). \quad (9.41)$$

Константа рівноваги для ідеального розчину:

$$K_c = \frac{c_L^l c_E^e}{c_A^a c_B^b} = D(c_i^{\nu_i}); \quad (9.42)$$

c'_i – вихідна молярність компонентів;

c_i – рівновагова молярність компонентів.

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G^o + R_{\mu} T \ln D_{c'} = \Delta F_{V,T} = \Delta F^o + R_{\mu} T \ln D_{c'}.$$

9.2.4. Рівняння рівноваги для суміші реальних газів і константа рівноваги

Якщо хемічна реакція протікає у суміші реальних газів, то рівняння ізотерми хемічної реакції вант-Гоффа, враховуючи $\mu_i = \mu_i^o + R_{\mu} T \ln \bar{f}_i$, набуває вигляду:

$$\Delta G_{p,T} = R_{\mu} T \ln D_{f'} - R_{\mu} T \ln K_f, \quad (9.43)$$

$$\text{де } D_{f'} = D(f_i'^{\nu_i}). \quad (9.44)$$

Константа рівноваги для суміші реальних газів:

$$K_f = \frac{f_L^l f_E^e}{f_A^a f_B^b} = D(f_i^{\nu_i}); \quad (9.45)$$

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G^o + R_{\mu} T \ln D_{f'},$$

де f'_i – вихідні нерівновагові фугітивності компонентів;

f_i – рівновагові фугітивності компонентів.

9.2.5. Рівняння рівноваги для неідеальних розчинів і константа рівноваги

1. Для неідеального розчину, враховуючи:

$$\mu_i = \mu_i^o + R_{\mu} T \ln a_i,$$

отримаємо для ізотерми хемічної реакції рівняння вант-Гоффа:

$$\Delta G_{p,T} = R_{\mu} T \ln D_{a'} - R_{\mu} T \ln K_a, \quad (9.46)$$

$$\text{де } D_{a'} = D(a_i'^{\nu_i}); \quad (9.47)$$

$$K_a = \frac{a_L^l a_E^e}{a_A^a a_B^b} = D(a_i^{\nu_i}); \quad (9.48)$$

a'_i – вихідні нерівновагові активності компонентів у реальному розчині;

a_i – рівновагові активності компонентів у реальному розчині.

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G^o + R_{\mu} T \ln D_{a'} . \quad (9.49)$$

2. Константи рівноваги K_f і K_a (як і K_p) залежать лише від температури і носять назву термодинамічних констант рівноваги.

3. Всі ці співвідношення, які пов'язують парціальні тиски (9.36), концентрації (9.42), молярні частки (9.39), фугітивності (9.45) і активності (9.48) компонентів у виразах констант рівноваги K_p, K_c, K_x, K_f і K_a є виразами у кількісній формі (математичній формі) закону діяння мас Гульдберга-Вааге (1867 р.). Відмітимо, що у 1865 р. Н.Н. Бекетов експериментально знаходить залежність напрямку хемічного процесу від концентрації реагуючих речовин (якісна форма закону діяння мас).

9.2.6. Закон діяння мас Гульдберга-Вааге

1. Закон діяння мас Гульдберга-Вааге виражає залежність швидкості хемічної реакції від концентрації реагуючих речовин і співвідношення між парціальними тисками, концентраціями, молярними частками, фугітивностями і активностями компонентів речовин, які беруть участь у хемічній реакції **при рівновазі**.

2. Висліди із закону:

1) Закон показує, що співвідношення між концентраціями, ..., які виражені константою рівноваги, не залежить від того, які з речовин, що беруть участь в реакції, застосовуються в якості вихідних і в яких відносних кількостях вони введені в реакцію.

Так, при отриманні НІ за реакцією



коли вихідними речовинами є H_2 і I_2 , реакція (9.50) у початковий період протікає у напрямку утворення НІ, при цьому швидкість її залежить від парціальних тисків H_2 і I_2 . Далі швидкість реакції уповільнюється, так як зменшуються концентрації вихідних компонентів, і по мірі зростання парціального тиску НІ зростає швидкість зворотної реакції і, в кінці кінців, настає стан рівноваги, коли швидкості прямої і зворотної реакцій стають рівними.

Якщо в якості вихідної речовини взяти НІ, то висліди будуть аналогічні:

у початковий момент відбувається лише дисоціація НІ, а по мірі зменшення концентрації НІ накопичуються кінцеві продукти реакції H_2 і I_2 , швидкості прямої і зворотної реакцій вирівнюються і досягається стан рівноваги.

На рис. 9.1 показана зміна концентрації (парціального тиску) НІ у часі при реакціях дисоціації НІ (а) і утворення НІ з H_2 і I_2 (б).

2) Це не означає, що у даний момент часу при будь-якому відносному вмісті компонентів у вихідній суміші склад рівновагової суміші газів при $T = \text{const}$ повинен бути однаковим, а означає лише те, що **співвідношення між концентраціями компонентів, яке виражено константою рівноваги, є сталим.**

Лише при цьому співвідношенні між парціальними тисками швидкості прямої і зворотної реакції рівні між собою, а ізобарно-ізотермний потенціал системи є мінімальний (рис. 9.2): $dG = 0$.

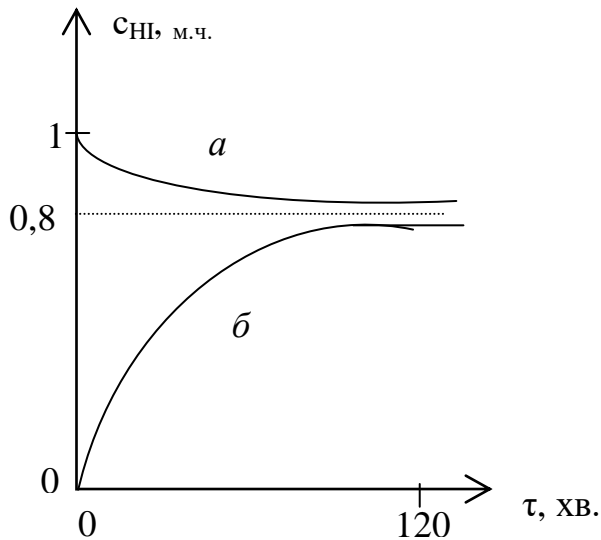


Рис. 9.1. Зміна концентрації HI у часі при реакції дисоціації (а) і утворення (б).

На кривій $G \sim f(c_{HI})$ існує мінімум в точці a , що відповідає стабільній рівновазі. При будь-якому іншому відносному вмісті HI реакція, що протікає самочинно $1 \rightarrow a$ в цих умовах, може відбуватися лише у тому напрямку, в якому склад системи наближається до складу точки a (рис. 9.2).

3) Взаємозв'язок парціальних тисків (або концентрацій) цих речовин, які беруть участь в реакції:

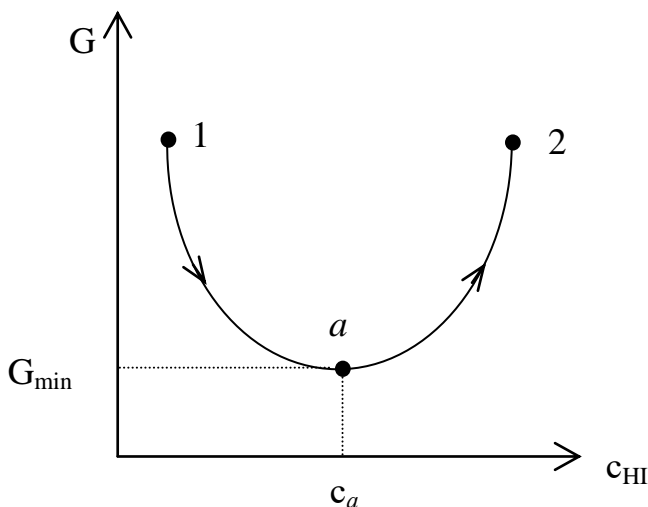


Рис. 9.2. Зміна ізобарно-ізотермного потенціалу хемічної реакції утворення HI.

- в умовах рівноваги парціальні тиски (або концентрації) всіх речовин, що беруть участь в реакції, пов'язані між собою;
- неможливо змінити парціальний тиск (або концентрації) ні однієї з речовин, щоби це не потягло за собою такої зміни парціальних тисків (або концентрацій)

всіх решта речовин, що беруть участь в реакції, яка приведе до попереднього числового значення константи рівноваги при даних умовах.

9.3. РІВНЯННЯ ІЗОТЕРМИ І НАПРЯМОК ХЕМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

1. З рівняння ізоТЕРМИ хемічної реакції вант-Гоффа при $p, T = \text{const}$ в суміші ідеальних газів:

$$\begin{aligned} \Delta G_{p,T} &= \Delta G^0 + R_{\mu} T \ln \frac{p_L^{l'} p_E^{e'}}{p_A^{a'} p_B^{b'}} = R_{\mu} T \left(\ln \frac{p_L^{l'} p_E^{e'}}{p_A^{a'} p_B^{b'}} - K_p \right) = \\ &= R_{\mu} T \ln D_{p'} - R_{\mu} T \ln K_p = R_{\mu} T (\ln D_{p'} - \ln K_p), \end{aligned} \quad (9.51)$$

видно, що величина і знак потенціалу Гіббса хемічної реакції залежить від $D_{p'}$ і K_p :

$$D_{p'} < K_p, \quad (9.52)$$

- якщо $D_{p'} > K_p$, то $\Delta G_{p,T} > 0$ – процес необоротній, несамочинний, тому хемічна реакція протікає у зворотньому напрямку;
- якщо $D_{p'} < K_p$, то $\Delta G_{p,T} < 0$ – процес необоротній самочинний і реакція протікає у прямому напрямку;
- якщо $D_{p'} = K_p$, то $\Delta G_{p,T} = 0$ – хемічна реакція досягла рівновагового стану.

2. Для ідеального розчину:

$$D_{x'} < K_x; \quad (9.53)$$

$$D_{c'} < K_c. \quad (9.54)$$

3. Для суміші реальних газів:

$$D_{f'} < K_f. \quad (9.55)$$

4. Для неідеального розчину:

$$D_{a'} < K_a. \quad (9.56)$$

Таким чином, за допомогою рівняння ізоТЕРМИ хемічної реакції можна розрахунками передбачити напрямок хемічної реакції і вихідний вміст компонентів у системі.

9.4. СТАНДАРТНИЙ ПОТЕНЦІЯЛ ГІББСА ХЕМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

Введемо означення стандартного потенціалу Гіббса і знайдемо його зв'язок з константами рівноваги хемічної реакції:

1. Для суміші ідеальних газів

Нехай вихідні парціальні тиски всіх газів, що беруть участь у хемічній реакції, дорівнюють їх значенням у стандартному стані: $p_i^0 = 1 \text{ атм} = 0,101325 \text{ МПа}$.

Тоді з рівняння ізоТЕРМИ хемічної реакції вант Гоффа будемо мати:

$$\Delta G_{p,T} = R_{\mu} T \ln D_{p'} - R_{\mu} T \ln K_p, \quad (9.57)$$

враховуючи, що $D(p_i^o)^{v_i} = (p_i^o)^{\Delta v_i}$, отримаємо стандартний потенціал Гіббса хемічної реакції:

$$\Delta G_T^o = RT \ln D(p_i^o)^{v_i} - R_\mu T \ln K_p = -R_\mu T \ln K_p \cdot (p_i^o)^{-\Delta v} \quad (9.58)$$

$$\text{або } \Delta G_T^o = -R_\mu T \ln K^o, \quad (9.59)$$

де $K^o = D(\bar{p}_i)^{v_i} = \frac{\bar{p}_L^l \bar{p}_E^e}{\bar{p}_A^a \bar{p}_B^b}$ – стандартна константа рівноваги;

$\bar{p}_i = \frac{p_i}{p_i^o}$ – відносний парціальний тиск і-го компоненту;

$\Delta v = l + e - a - b$ – приріст числа моль під час хемічної реакції.

Стандартна константа рівноваги K^o пов'язана з константою рівноваги K_p співвідношенням:

$$K_p = K^o (p_i^o)^{\Delta v}. \quad (9.60)$$

Якщо $p_i^o = 1 \text{ атм}$, то $(p_i^o)^{\Delta v} = 1$, то:

$$K_p = K^o [\text{атм}^{\Delta v}]. \quad (9.62)$$

Якщо $p_i^o = 0,101325 \text{ Мпа}$, то $K_p = K^o \cdot 0,101325^{\Delta v} [\text{Мпа}^{\Delta v}]$.

2. Для суміші реальних газів в стандартному вихідному стані всі парціальні фугітивності газів приймаються рівними їх парціальним тискам:

$$f_i^o = p_i^o = 1 \text{ атм} = 0,101325 \text{ МПа},$$

при цьому

$$\Delta G_T^o = -R_\mu T \ln K^o, \quad (9.63)$$

де $K^o = D(\bar{f}_i)$, $\bar{f}_i = \frac{f_i}{f_i^o}$.

З рівнянь:

$$K_p = \frac{p_L^l p_E^e}{p_A^a p_B^b} = D(p_i^{v_i}); \quad (9.64)$$

$$K_f = \frac{f_L^l f_E^e}{f_A^a f_B^b} = D(f_i^{v_i}); \quad (9.65)$$

$$f_i = \gamma_i p_i; \quad (9.66)$$

$$\bar{f}_i = \gamma_i^o \bar{p}_i, \quad (9.67)$$

отримаємо:

$$K_f = K_p D(\gamma_i)^{\Delta v}, \quad (9.68)$$

де γ_i – коефіцієнт фугітивності i -го реального газового компоненту в реальній суміші газів.

3. Для ідеального розчину

$$\ln D_{c^o} = 0; \quad (9.69)$$

$$\Delta G_c^o = -R_\mu T \ln K_c \text{ (при } c_i = c_i^o = 1). \quad (9.70)$$

4. Для неідеального розчину

$$\ln D_{a^o} = 0; \quad (9.71)$$

$$\Delta G_a^o = -R_\mu T \ln K_a \text{ (при } a'_i = c_i^o = 1). \quad (9.72)$$

5. Стандартним потенціалом Гіббса хемічної реакції в ідеальному і неідеальному розчинах називають потенціал Гіббса при стандартному стані розчину, за який (згідно означення другого стандартного стану розчину) приймають гіпотетичний розчин з властивостями гранично розведеного розчину і з концентрацією всіх реагентів, що дорівнює 1.

6. Якщо вихідні реальні умови при протіканні хемічної реакції мало відрізняються від стандартних ($p^o=0,101325$ Мпа; $T^o=298,15$ К), то за стандартним потенціалом Гіббса можна приблизно дати оцінку напрямку хемічної реакції.

Практично, з достатньо великою ймовірністю можна вважати, що:

- якщо $\Delta G_{298}^o < -40 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, то реакція термодинамічно можлива;
- якщо $\Delta G_{298}^o > 40 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, то Природа наклала термодинамічне

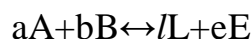
«табу» на протікання реакції;

- при $[-40 < \Delta G_{298}^o < 40] \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, то необхідні розрахунки.

9.5. КОНСТАНТА РІВНОВАГИ І СТАНДАРТНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ГІББСА ХЕМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

1. Для розрахунку стандартного потенціалу Гіббса хемічної реакції за стандартними потенціалами утворення вихідних і кінцевих речовин користуються правилом, аналогічним правилу для розрахунку теплових ефектів хемічної реакції за теплотами утворення.

Так, для реакції:



її стандартний потенціал Гіббса дорівнює:

$$\Delta G_{298}^o = (l\Delta G_L^o + e\Delta G_E^o) - (a\Delta G_A^o + b\Delta G_B^o), \quad (9.73)$$

або у загальній формі для довільної реакції:

$$\Delta G_{298}^o = \sum_{j=1}^{N_2} \nu_j \Delta G_j^o - \sum_{i=1}^{N_1} \nu_i \Delta G_i^o, \quad (9.74)$$

де $\nu_j \equiv l, e, \dots$; $\nu_i \equiv a, b, \dots$ – стехіометричні коефіцієнти кінцевих і вихідних компонентів;

ΔG_j^o , ΔG_i^o – стандартні потенціали Гіббса утворення кінцевих L, E і вихідних A, B компонентів з простих речовин.

2. Розрахунок стандартної константи рівноваги:

- для реакції у суміші ідеальних газів:

$$\ln K^o = -\frac{\Delta G_T^o}{R_\mu T}; \quad (9.75)$$

$$K^o = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^o}{R_\mu T}\right); \quad (9.76)$$

$$K_p = K^o (p_i^o)^{\Delta v} = K^o (0,101325)^{\Delta v} [\text{МПа}]; \quad (9.77)$$

- для реакції у суміші реальних газів:

$$\ln K^o = -\frac{\Delta G_T^o}{R_\mu T}; \quad (9.78)$$

$$K^o = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^o}{R_\mu T}\right); \quad (9.79)$$

$$K_f = K_p D(\gamma_i)^{\Delta v} = K^o (\gamma_i p_i^o)^{\Delta v} = K^o (\gamma_i \cdot 0.101325)^{\Delta v} [\text{Мпа}^{\Delta v}]. \quad (9.80)$$

9.6. КОНСТАНТА РІВНОВАГИ І СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ СКЛАДУ РЕАКЦІЙНОЇ СУМІШІ

1. На підставі рівняння Карно-Клапейрона у вигляді:

$$p_i = c_i R_\mu T, \quad (9.81)$$

де $c_i = \frac{n_i}{V_i}$ і закону Дальтона для ідеальної газової суміші у вигляді:

$$\frac{p_i}{n_i} = \frac{p}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad (9.82)$$

знаходимо співвідношення між парціальним тиском p_i , молярною концентрацією c_i і молярною часткою x_i і-го компоненту:

$$p_i = c_i R_\mu T = x_i p = \frac{n_i}{\sum n_i} p, \quad (9.83)$$

де n_i – число моль і-го компоненту;

p – загальний тиск;

p_i – парціальний тиск і-го компоненту;

$\sum_{i=1}^N n_i$ – загальне число моль всіх компонентів.

Підставляючи (9.83) у рівняння (9.84)

$$K_p = \frac{p_L^l p_E^e}{p_A^a p_B^b} = D(p_i^{v_i}), \quad (9.84)$$

отримуємо:

$$K_p = K_c (R_\mu T)^{\Delta v} = K_x p^{\Delta v}, \quad (9.85)$$

де $\Delta v = l + e - a - b$.

Константа K_x для реакції у газовій фазі (на відміну від K_p і K_c) залежить від загального тиску p .

Якщо реакція в газовій фазі протікає без зміни числа моль, то з (9.85) випливає: $\Delta v = 0$: $K_p = K_c = K_x$.

2. Для рівноваги хемічної реакції в ідеальному розчині константи рівноваги такі:

$$K_x = \frac{x_L^l x_E^e}{x_A^a x_B^b}; \quad (9.86)$$

$$K_m = \frac{m_L^l m_E^e}{m_A^a m_B^b}; \quad (9.87)$$

$$K_c = \frac{c_L^l c_E^e}{c_A^a c_B^b}; \quad (9.88)$$

$$\text{де } x_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{c_i}{\sum c_i}; \quad (9.89)$$

x_i – молярна частка компонентів;

m_i – молярність;

c_i – молярність;

$$\sum m_i = m_A + m_B + m_L + m_E + \frac{1000}{M_o};$$

$$\sum c_i = c_A + c_B + c_L + c_E + \frac{1}{M_o} (1000\rho - \sum c_i M_i);$$

M_i – молекулярні маси реагентів;

M_o – молекулярна маса розчинника;

ρ – густина розчину.

Звідки константи рівноваги в ідеальному розчині:

$$K_x = \frac{K_m}{(\sum m_i)^{\Delta v}} = \frac{K_c}{(\sum c_i)^{\Delta v}}. \quad (9.90)$$

3. Константи рівноваги в суміші реальних газів пов'язані співвідношенням:

$$K_f = K_\gamma K_p. \quad (9.91)$$

У суміші реальних газів K_p залежить від загального тиску газу, так як

$$K_p = \frac{K_f}{K_\gamma}, \text{ причому } K_\gamma = f(p).$$

4. Константи рівноваги в неідеальних розчинах пов'язані співвідношенням:

$$K_a = \frac{K_\gamma}{K_x}, \quad (9.92)$$

$$\text{де } K_\gamma = \frac{\gamma_L^l \gamma_E^e}{\gamma_A^a \gamma_B^b} = D(\gamma_i^{v,i}). \quad (9.93)$$

9.7. ВПЛИВ ТИСКУ НА РІВНОВАГУ ХЕМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ. ПРИНЦИП ЗМІЩЕННЯ РІВНОВАГИ ЛЕ ШАТЕЛЬЄ-БРАУНА

1. Враховуючи, що

$$K_x = \frac{x_L^l x_E^e}{x_A^a x_B^b}; \quad (9.94)$$

$$K_p = K_c (R_\mu T)^{\Delta\nu} = K_x p^{\Delta\nu}, \quad (9.95)$$

для реакції в ідеальній газовій суміші запишемо:

$$K_x = \frac{x_L^l x_E^e}{x_A^a x_B^b} = \frac{n_L^l n_E^e}{n_A^a n_B^b} \cdot \frac{1}{\left(\sum_{i=1}^N (n_i)\right)^{\Delta\nu}} = \frac{K_p}{p^{\Delta\nu}}, \quad (9.96)$$

де $\sum n_i = n_L + n_E + n_A + n_B$ – сумарна кількість моль компонентів, що беруть участь в хемічній реакції.

З (9.96) витікає, що K_x (на відміну від K_p) залежить від загального тиску:

- якщо реакція відбувається із **збільшенням** кількості компонентів $\Delta\nu > 0$, то із **збільшенням** тиску K_x **зменшується**, що означає зсув рівноваги у зворотньому напрямку;
- якщо реакція відбувається із **зменшенням** кількості компонентів $\Delta\nu < 0$, то із **збільшенням** тиску K_x **збільшується** і зсув рівноваги відбувається зліва направо (у прямому напрямку);
- якщо реакція відбувається при $\Delta\nu = 0$, то зміна тиску не впливає на рівновагу;
- якщо при $\Delta\nu > 0$ до суміші компонентів за рахунок збільшення об'єму додати «інертний» газ (тобто той, що не бере участі в хемічній реакції) при незмінному загальному тиску, то загальна кількість моль речовин в суміші зростає ($\sum (n_i)^{\Delta\nu} > 0$). Так як $p = \text{const}$, то $K_x = \text{const}$, але в (9.96) зросте чисельник $(n_L^l n_E^e)$ і зменшиться знаменник $(n_A^a n_B^b)$, тобто відбудеться зсув рівноваги хемічної реакції у прямому напрямку:

- при $\Delta v < 0$ додавання «інертного» газу приведе до зсуву рівноваги у зворотньому напрямку;
- збільшення числа молей «інертного» газу не вплине на рівновагу.

Вплив додавання «інертного» газу на зсув рівноваги хемічної реакції пояснюється тим, що при цьому (при $p = \text{const}$) зростає об'єм реакційної суміші, що аналогічно зменшенню тиску при відсутності «інертного» газу.

2. Для реакції в реальній газовій суміші замість (9.96) будемо мати (враховуючи, що $f = \gamma \cdot p$):

$$K_x = \frac{K_f}{K_\gamma p^{\Delta v}}, \quad (9.97)$$

де Δv – зміна стехіометричних коефіцієнтів.

При зміні тиску K_γ змінюється, так як залежить від коефіцієнтів фугітивності реагентів, а $K_f = \text{const}$. Так як при цьому K_γ змінюється у меншій мірі, ніж $p^{\Delta v}$, тому у реальній газовій суміші якісно залишаються ті ж висновки про напрямок зсуву рівноваги при $\Delta v > 0$, $\Delta v < 0$, $\Delta v = 0$, які були зроблені для хемічної реакції в ідеальній газовій суміші.

3. Вплив тиску на рівновагу в ідеальному розчині незначний, так як об'єм розчину з-за малої стисливості рідин майже не змінюється від тиску.

4. Якщо розчинник не бере участі в хемічній реакції, то розведення розчину (додавання розчинника) можна розглядати як збільшення кількості «інертної рідини» в реакційній суміші згідно (9.96).

5. Рівняння (9.96) є вислідом 1^{го} і 2^{го} начал термодинаміки. З нього можна кількісно визначити вплив тиску або «інертного газу» (або «інертної рідини») на вміст реагентів у рівноваговій суміші ідеальних або неідеальних газів та ідеальних або неідеальних розчинах.

6. Для якісного визначення напрямку зсуву рівноваги в хемічній реакції користуються принципом зміщення рівноваги Ле Шательє-Брауна:

Зовнішній чинник, який виводить систему із стану термодинамічної рівноваги, викликає в системі процеси, які прагнуть послабити ефект дії цього чинника.

Так, при нагріванні рівновагової системи у ній відбуваються зміни (наприклад, хемічні реакції), які протікають з поглинанням енергії у формі тепла, а при охолодженні – зміни, що протікають з виділенням енергії у формі тепла. При збільшенні тиску зміщення рівноваги пов'язане із зменшенням загального об'єму системи, а при зменшенні тиску зміщення рівноваги пов'язане із зростанням загального об'єму системи.

7. Приклади:

Приклад 1. Для реакції, що протікає в суміші газів:



із зменшенням об'єму $\Delta V < 0$ (тобто $\Delta p > 0$), з $n_{(\text{N}_2)} + n_{(\text{H}_2)} = 1 + 3 = 4$ моль вихідних речовин утворюється $n_{(\text{NH}_3)} = 2$ моль продукту реакції (9.98).

Якщо в системі збільшити тиск $\Delta p \gg 0$, то об'єм значно зменшиться $\Delta V \ll 0$, тоді в системі відбудеться такий зсув рівноваги, щоби послабити дію

зовнішнього тиску $\Delta p \gg 0$, а саме зсунути рівновагу зліва направо: від $\Delta V \ll 0$ до $\Delta V < 0$.

Приклад 2. При окисненні SO_2 до SO_3 в газовій суміші встановлюється хемічна рівновага:



Розглянемо, як буде впливати на цю рівновагу:

а) збільшення тиску;

б) додавання «інертного газу» N_2 , який не бере участі в хемічній реакції?

- З рівняння $K_x = \frac{n_{\text{SO}_3}^2}{n_{\text{SO}_2}^2 \cdot n_{\text{O}_2}} \cdot \frac{1}{(\sum n_i)^{\Delta \nu}} = \frac{K_p}{p^{\Delta \nu}}$,

враховуючи $\Delta \nu = \nu_{\text{SO}_3} - \nu_{\text{SO}_2} - \nu_{\text{O}_2} = 2 - 2 - 1 = -1$,

$$K_x = \frac{n_{\text{SO}_3}^2 \cdot \sum n_i}{n_{\text{SO}_2}^2 \cdot n_{\text{O}_2}} \cdot p = \frac{K_p}{p^{-1}} = K_p \cdot p. \quad (9.100)$$

З (9.100) випливає, що з $\Delta p > 0$ ($K_p = \text{const}$) $\Delta K_x > 0$ за рахунок зростання чисельника $n_{\text{SO}_3}^2$ ($\sum n_i \approx \text{const}$) і зменшення знаменника $n_{\text{SO}_2}^2 \cdot n_{\text{O}_2}$, тоді рівновага зміщується зліва направо (вихід SO_3 збільшується).

- при додаванні N_2 ($K_x = \text{const}$) зростає $\sum n_i$, що веде за собою зменшення $n_{\text{SO}_3}^2$, то рівновага зсунеться вліво.

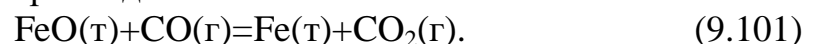
За принципом Ле Шательє-Брауна:

- реакція утворення SO_3 з SO_2 і O_2 йде із зменшенням $\Delta V < 0$ (з 3 моль вихідних речовин утворюється 2 моль продуктів реакції). То при $\Delta p \gg 0$ (тобто $\Delta V \ll 0$) процес, що послаблює стискання, буде той, що веде до зменшення числа молекул в реагуючій суміші: від 3-х вихідних до 2-х кінцевих, тобто вихід SO_3 зростає;

- додавання «інертного газу» N_2 при $p = \text{const}$ веде до розведення реагуючої суміші, що тотожно зменшенню тиску при відсутності N_2 , тобто додавання N_2 приведе до зсуву рівноваги вліво, тобто вихід SO_3 зменшиться.

9.8. ГЕТЕРОГЕННА ХЕМІЧНА РІВНОВАГА

1. Гетерогенними називають реакції, при яких компоненти системи знаходяться у різних фазах. Наприклад:



Гетерогенна реакція в загальному вигляді:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \rho_1 B_1 + \rho_2 B_2 + \dots = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \dots + \rho'_1 B'_1 + \rho'_2 B'_2 + \dots, \quad (9.102)$$

де $A_1, A_2, \dots, A'_1, A'_2, \dots$ – газові компоненти;

$B_1, B_2, \dots, B'_1, B'_2, \dots$ – компоненти конденсованих фаз [(р), (т)].

2. Так як у стані рівноваги $\sum \nu_i \mu_i = 0$, то для (9.102):

$$\sum \nu_i \mu_i + \sum \rho_K \mu_K = 0, \quad (9.103)$$

де $\sum \nu_i \mu_i$ – для газової фази;

$\sum \rho_K \mu_K$ – для конденсованої фази.

3. Нехай газова суміш – реальний газ, а конденсована фаза – тверді і рідкі розчини.

Підставимо

$$\left\{ \begin{array}{l} d\mu_i = R_\mu T d \ln f_i, \\ \mu_i = \mu_i^* + R_\mu T \ln f_i; \end{array} \right\} \quad \text{для газів}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} d\mu_i = R_\mu T d \ln a_i, \\ \mu_i = \mu_i^o + R_\mu T \ln a_i; \end{array} \right\} \quad \text{для розчинів} \quad (9.104)$$

$$\text{у (9.103): } \sum v_i \mu_i^* + \sum \rho_K \mu_K^o + R_\mu T \sum v_i \ln f_i + R_\mu T \sum \rho_i \ln a_K = 0, \quad (9.105)$$

або

$$\ln D(f_i^{v_i} a_K^{\rho_K}) = \frac{1}{R_\mu T} (\sum v_i \mu_i^* + \sum \rho_K \mu_K^o) = \ln K_{fa}. \quad (9.106)$$

Звідки:

$$K_{fa} = D(f_i^{v_i} a_K^{\rho_K}) = \frac{f_1^{v_1'} \cdot f_2^{v_2'} \cdot \dots \cdot a_1^{\rho_1'} a_2^{\rho_2'} \dots}{f_1^{v_1} \cdot f_2^{v_2} \cdot \dots \cdot a_1^{\rho_1} a_2^{\rho_2} \dots}, \quad (9.107)$$

де $f_1, f_2, \dots, f_1', f_2'$ – фугітивності компонентів у газових фазах;

$a_1, a_2, \dots, a_1', a_2'$ – активності компонентів у конденсованих фазах.

4. Деякі узагальнення:

- рівняння (9.107) є узагальнений вираз закону діяння мас;
- якщо конденсовані фази є чисті речовини, та їх $a = \text{const}$ при даній T і їх приймають ≈ 1 , тоді вираз (9.107) набуде вигляду:

$$K_f D(f_i^{v_i}); \quad (9.108)$$

- якщо гази газової фази підпорядковані законам ідеальних газів, то в (9.107) парціальні фугітивності можна замінити парціальними тисками: $f_i \approx p_i$;

- якщо конденсовані фази – ідеальні розчини, то в (9.107) активності можна замінити концентраціями (молярними частками, ...).

5. Приклади рівнянь для констант рівноваги:

Приклад 1. $C(\text{г}) + CO_2(\text{г}) = 2CO(\text{г})$, вважаючи газову фазу сумішшю ідеальних газів; активність чистого вуглецю приймаємо сталою $a(c) \approx 1$:

$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}. \quad (9.109)$$

Приклад 2. $FeO(\text{р}) + H_2(\text{г}) = Fe(\text{р}) + H_2O(\text{г})$, вважаючи газову фазу сумішшю ідеальних газів; FeO погано розчинний в Fe ; активність $a(Fe) = 1$:

$$K_{pa} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \gamma_{FeO} x_{FeO}}, \quad (9.110)$$

де γ_{FeO} – коефіцієнт активності оксиду феруму (II) в Fe ;

x_{FeO} – молярна частка оксиду феруму (II) в $Fe(\text{р})$.

9.9. ЗАЛЕЖНІСТЬ КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ. РІВНЯННЯ ІЗОБАРИ ТА ІЗОХОРИ ХЕМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

1. Рівняння ізотерми хемічної реакції в суміші ідеальних газів:

$$\Delta G = R_{\mu} T \ln D_{p'} - R_{\mu} T \ln K_p. \quad (9.111)$$

Згідно рівняння Гіббса-Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p, \quad (9.112)$$

де ΔH – тепловий ефект хемічної реакції при $T, p = \text{const}$, отримаємо з (9.111), взявши похідну по dT , і вважаючи: $D_{p'} = \text{const}$:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = R_{\mu} \ln D_{p'} - R_{\mu} \ln K_p - R_{\mu} T \left(\frac{\partial(\ln K_p)}{\partial T} \right). \quad (9.113)$$

• Підставляючи (9.111) і (9.113) у (9.112) при $p = \text{const}$, отримаємо рівняння вант-Гоффа ізобари хемічної реакції:

$$\left[\frac{d(\ln K_p)}{dT} \right]_p = \frac{\Delta H}{R_{\mu} T^2}. \quad (9.114)$$

• Аналогічно при $V = \text{const}$ отримаємо рівняння вант-Гоффа ізохори хемічної реакції:

$$\left[\frac{d(\ln K_p)}{dT} \right]_V = \frac{\Delta U}{R_{\mu} T^2}. \quad (9.115)$$

2. Якщо реакція протікає у суміші реальних газів, то заміна в рівнянні ізобари K_p на K_f при $p = \text{const}$, приведе до рівняння:

$$\left[\frac{d(\ln K_f)}{dT} \right]_p = \frac{\Delta H}{R_{\mu} T^2}. \quad (9.116)$$

3. Якщо реакція протікає в ідеальному розчині при $V = \text{const}$, то

$$\left[\frac{d(\ln K_c)}{dT} \right]_V = \frac{\Delta U}{R_{\mu} T^2}. \quad (9.117)$$

4. Якщо реакція протікає в неідеальному розчині при $V = \text{const}$, то в рівнянні ізохори (9.117) необхідно K_c замінити на K_a :

$$\left[\frac{d(\ln K_a)}{dT} \right]_V = \frac{\Delta U}{R_{\mu} T^2}. \quad (9.118)$$

5. Рівняння (9.114) (9.115)-(9.118) дозволяють передбачити і дати якісну і кількісну оцінку залежності константи рівноваги від температури:

• якщо $\Delta H > 0$ (ендотермічна реакція), то температурний коефіцієнт рівний:

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} > 0. \quad (9.119)$$

Це означає, що із зростанням температури, K_p ендотермічної реакції завжди зростає і рівновага зсувається вправо:

• якщо $\Delta H < 0$, то

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} < 0. \quad (9.120)$$

Це означає, що із зростанням температури, K_p екзотермічної реакції зсувається вліво.

- якщо $\Delta H = 0$, то K_p не залежить від T .

6. Ці висновки витікають також із принципу заміщення рівноваги Ле Шательє-Брауна:

Якщо до системи, що знаходиться у рівновазі, підводиться енергія у формі тепла, то в системі відбуваються зміни (зміщується рівновага), які послаблюють дії цього чинника, тобто процеси з поглинанням енергії у формі тепла, і навпаки.

Рекомендована література для створення підручника

1. Білий О.В., Біла Л.М. Фізична і колоїдна хімія. – К.: Вища шк., 1981. – 120с.
2. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия.-М.: Мир, 1978. – 647с.
3. Каданер Л.І. Фізична і колоїдна хімія.-К.: Вища шк., 1983. – 287с.
4. Ковальчук Є.П., Решетняк О.В. Фізична хімія: Підручник. – Львів: ВЦ Львів. нац. ун-ту, 2007. – 800 с. – Бібліогр.: с. 760-762 (55 назв). – ISBN 978-966-813-540-0.
5. Ковальчук Є.П., Решетняк О.В. Фізична хімія. Хімічна термодинаміка: Курс лекцій. – Львів: ВЦ Львів. нац. ун-ту, 2003. – 248 с. – Бібліогр.: с. 246 (15 назв).
6. Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія: Підручник. – 2-ге вид., допов. і випр. – Київ: Центр учбової л-ри, 2009. – 312 с. – Бібліогр.: с. 299 (7 назв). – ISBN 978-966-7417-98-5; ISBN 978-966-364-921-4.
7. Ліпатніков В.Є., Козаков К.М. Фізична і колоїдна хімія. – К.: Вища шк., 1983.-198с.
8. Мороз А.С., Ковальова А.Г. Фізична та колоїдна хімія: Навч. посібник. – Львів: Світ, 1994. – 280 с. – Бібліогр.: с. 278 (10 назв). – ISBN 5-7773-0003-0.
9. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1999. – 527с.
10. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия / Под ред. А.Г.Стромберга. – М.: Высш. шк., 1973. – 480 с.
11. Фізична хімія / Л.С. Воловик, С.І Ковалевська, В.В. Манк та інш. / За ред. В.В. Манка. – Київ: Фірма «ІНКОС», Центр навчальної літератури, 2007. – 192 с. – Бібліогр.: с. 177 (10 назв). – ISBN 966-8347-50-X.
12. Фізична і колоїдна хімія / В.І.Кабачний, Л.К.Осіпенко, Л.Д.Грицан та ін. – Х.: Прапор; Укр. фарм. академія, 1999. – 368 с.
13. Фізична і колоїдна хімія / О.А. Стрельцов, Д.О. Мельничок, В.В. Снітинський та ін.: Підручник для студентів агрохім. спеціальн. – Львів: Ліга-Прес, 2002. – 456 с. Бібліогр.: с. 437 (15 назв). – ISBN 966-74-83-92-4.
14. Чумак В.Л., Іванов С.В. Фізична хімія: Підручник. – Київ: НАУ-друк, 2007. – 648 с.: іл. – Бібліогр.: с. 636 (20 назв). – ISBN 978-966-598-403-0.

ІНФОРМАЦІЙНІ ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ ТА РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА ДО ПОГЛИБЛЕНОГО ВИВЧЕННЯ КУРСУ «ФІЗИЧНА ХЕМІЯ»

1. Агафонова Е.И., Карпенко П.Г., Рябина Л.В. Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Высш. шк., 1985. – 167с.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / Пер. с англ. И.Г. Абидора; под ред. З.М. Зорина и В.М. Муллера.– М.: Мир, 1979. – 568с.: ил. (307 рис.). – Табл. 39. – Библиогр.: в конце гл. (всего 1741 назв.). – Упражнения: в конце гл. – Предмет. указ.: с. 553-564.
3. Айвазов В.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции: Учеб. Пособие. – М.: Высш.шк., 1973. – 208 с.
4. Акоюн А.А. Химическая термодинамика: Учебное пособие. – М.: Высш. шк., 1963. – 527 с.: ил. (164 рис.). – Предмет. указ.: с. 523-527.
5. Алексеев Г.Н. Общая теплотехника: Учеб.пособ. – М.: Высш.шк., 1980. – 552 с.
6. Алексеев Г.Н. Энергоэнтропика. – М.: Знание, 1983. – 192 с.
7. Андреев А.Ф. Температура // БСЭ. – Т.25. – 1976. – С.416.
8. Андриященко А.И. Основы технической термодинамики реальных процессов. – М.: Высш.шк., 1975. еской физики и термодинамики: Учеб. Пособие. – М.: Наука, 1973. – 424 с.
9. Ансельм А.И. Основы стати
10. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: Учебник. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 520 с.: ил. (113 рис.). – Табл. 46. – Библиогр.: с. 511-512 (66 назв.). – Предмет. указ.: с. 513-518.
11. Афонский С.И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Совет. наука, 1954. – 268с.
12. Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения. – М.: Физматгиз, 1963. – 472 с.: ил. (рис. 347). – Табл. 13. – Библиогр.: с. 448-458 (481 назв.). – Прилож.: с. 459-463 (табл. IV). – Имен. указ.: с. 464-468. – Предмет указ.: с. 468-472.
13. Ахметов Б. В., Новиченко Ю. П., Чапурин В. И. Физическая и коллоидная химия. – Л.: Химия, 1986. – 320с.: ил. (101 рис.). – Табл. 5. – Библиогр.: с. 305 (18 назв.). – Упраж. после гл. – Предмет. указ.: с. 307-315 / Пер. с англ. М.И. Каганова. (под ред. М.И. Каганова). – У 2- х том. – М.: Мир, 1979. – 458 с. (Т.1); 486 с. (Т.2).
14. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела
15. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. – М.: Высш. шк., 1988.
16. Базаров И. П. Термодинамика. – М.: Высш. шк., 1976. – 447с.
17. Базаров И. П. Термодинамика. – М.: Физматгиз, 1991.
18. Балезин С. А., Парфенов Г. С. Основы физической и коллоидной химии. – М.: Просвещение, 1964. – 456с.
19. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1971. – 364 с.

20. Баталин Г.И. Сборник примеров и задач по физической химии: Учеб. пособие. – К.: Изд-во КДУ, 1960. – 548 с.: ил. (133 рис.). – Табл. 51. – Прилож.: с. 471-539 (15 табл.). – Ответы: с. 540-546.
21. Білий О.В., Біла Л.М. Фізична і колоїдна хімія. – К.: Вища шк., 1981. – 128с.
22. Біофізична та колоїдна хімія / А.С. Мороз, Л.П. Яворська, Д.Д. Луцевич та ін. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 600с.: іл. (162 рис.). – Табл. 35. – Контр. Запит. і задачі в кінці гл. – Бібліогр.: с. 598-599 (29 назв.). – Предм. Показчик: с. 590-597. – Авт. Показчик законів. – с. 576-589. – ISBN 978-966-382-024-8.
23. Бобрівник Л.Д., Руденко В.М., Лезенко Г.О. Органічна хімія: Підручник. – Київ-Ірпінь: Перун, 2005. – 544с. – ISBN 966-569-132-5.
24. Болдырев А.И. Демонстрационные опыты по физической и коллоидной химии: Учеб. Пособие. – М.: Высш. шк., 1976. – 256 с.: ил. (72рис.).
25. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1974. – 504с.: ил. (210 рис.). – Табл. 94. – Библиогр.: с. 495-496 (54 назв.). – Предмет. указ.: с. 497-500.
26. Болдырев А. И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1983. – 408с.
27. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. – М.: , 1986.
28. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел / Пер. с англ. В.Б. Охотникова, А.П. Чупахина; под ред. В.В. Болдырева. – М.: Мир, 1983. – 360 с.: ил. (22 рис.). – Табл. 17. – Выводы: с. 313-318. – Библиогр.: с. 319-349 (1294 назв.). – Предмет. указ.: с. 350-354.
29. Булатов Н. К., Лундин Л. Б. Термодинамика необратимых физико-химических процессов. – М.: Химия, 1984. – 336с.
30. Булгакова Т.И. Реакции в твердых фазах. – М.: Изд-во Москов. ун-та, 1972. – 55 с.: ил. (30 рис.). – Табл. 6. – Библиогр.: с. 51 (7 назв.).
31. Бурдун Г.Д. Джоуль, единица энергии и работы // БСЭ. – М.: Сов.энциклопедия, 1972. – Т.8. – с.212.
32. Вакарчук І.О. Квантова механіка: Підручник. – 3-е вид., доп. – Львів: Львів. нац. у-т ім. І.Франка, 2007. – 848 с.
33. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. – М.: 1982.
34. Василевский А.С. Физика твердого тела: Учеб. пособ.. – М.:Дрофа, 2010. – 206с. – ISBN 978-5-358-06857-5.
35. Верхованцев В.В. Водные краски на основе синтетических полимеров. – Ленинград: Химия, 1968. – 200 с. – Табл.30. – Рис.40.
36. Воронков Д., Козич Д. Влажный воздух: Термодинамические свойства и применение / Перевод с сербо-хорват. Под ред В.П. Мотулевича. – Москва: Энергоатомиздат, 1984. – 136с.
37. Вукалович М.П., Новиков И.И. Техническая термодинамика. – М.: Энергия, 1968.
38. Галинкер И.С., Медведев П.И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1972. – 304 с.

39. Галинкер В.С., Хоцяновский О.И. Лекционные опыты и демонстрационные материалы по физической и коллоидной химии. – К.: Киев. Ун-т, 1965. – 116 с.: ил. (37 рис.). – Табл. 12. – Библиогр.: с. 112 (29 назв.).
40. Галушак М.О., Гуцуляк Б.М., Мельник О.Д. Фізичні та хімічні величини і їх одиниці: Навч. Посібник. – Івано-Франківськ: Місто НВ, 2003. – 213 с.
41. Гамеева О.С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. – М.: Высш. шк., 1966. – 276 с.: ил.
42. Гамеева О. С. Физическая и коллоидная химия. – М. : Высш. шк., 1977. – 328с.
43. Герц Г. Электрохимия. (Новые возздания) / Пер. с англ. В.А. Щебанкова. – М.: Мир, 1983. – 232 с.
44. Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. Хімія високомолекулярних сполук: Підручник. – Львів: Вид-во нац. Ун-ту «Львівська політехніка», 2008. – 400 с. – 2.4. Швидкість радикальної полімеризації: с. 127-133; 2.5. Молекулярно-масовий розподіл під час радикальної полімеризації: с. 133-134; 2.7. Термодинаміка полімеризації: с. 138-145. – Бібліогр.: с. 456 (15 назв). – ISBN 978-966-553-807-3.
45. Гетман Ф., Даниельс Ф. Основы физической химии: Учеб. пособие / Пер с англ. «Outlines of theoretical chemistry» Б. Веселовского, Л. Ченцовой, Л. Шварцмана, Л. Шамовского; под ред. А. Капустинского. – М.-Л.: Госнаучтеххимиздат, 1941. – 628 с.: ил. (170 рис.). – Табл. 82. – Х. Коллоиды: с. 188-224. – Библиогр.: после гл. (132 назв.). – Задачи: после гл. – Прилож.: с. 593-617 (Физ. и мат. формулы). – Имен. Указ.: с. 616-620. – Предмет указ.: с. 620-627. – Символы, сокрац.: с. 627.
46. Гиббс Д. В. Термодинамика. Статистическая механика. – М.: Наука, 1982. – 584с.
47. Гинопдман Л.М. Криометрия // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АМН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – М.: Сов. энциклопедия, 1979. – Т. 11. – 544 с.: ил. (10 л.). – с. 543-544.
48. Глазгов В. М. Основы физической химии. – М.: Высш. шк., 1981. – 456с.
49. Глазгов В. М., Павлова Л. М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. – М.: Металлургия, 1988. – 560с.
50. Глінка М.Л. Загальна хімія / Пер. з рос. М.М. Матійка. – 5-те вид. – К.: Вища шк., 1982. – 608 с.: ил. (173 рис.). – Табл. 40. – Бібліогр.: с. 592 (30 назв). – Імен. покажчик: с. 593-594. – Предмет покажчик: с. 594-608.
51. Голиков Г.А. Руководство по физической химии: Учебное пособие. – М.: Высш. шк., 1988. – 384 с.: ил. 89 рис., 6 табл. – Вопросы для повтор.: в конце гл. – Заключ.: с. 364-365. – Библиогр.: с. 366 (14 назв.). – Прилож.: с. 367- (2 табл.). – Предмет. указ. 368-378. – ISBN 5-06-001332-4.
52. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія: Підручник. – Вид. 2-ге, перероб. і доп. – Вінниця: Нова книга, 2012. – 496 с. ISBN 978-966-382-410-9.
53. Горение и взрыв // Материалы 3-го Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву: 125 доповідей. – Ленинград: 5-10.07. 1971 года. – Москва: Наука, 1972. – 840 с.

54. Григорьев И.Г. Твердые ракетные топлива. – Москва: Химия, 1969. – 116с.
55. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. В.А. Эльтекова, Ю.А. Эльтекова. – М.: Мир, 1970. – 408 с.
56. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1993. – 335 с.
57. Горшков В. И., Кузнецов И. А. Физическая химия. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. – 264с.
58. Гречанюк В.І. Фізична хімія і хімія силікатів: Підручник. – К.: Кондор, 2006. – 434 с.: іл. (123 рис.). – Табл. 17. – Бібліогр.: с. 423-424 (37 назв). – Предмет. покажчик: с. 425-431. - ISBN 966-8251-90-3.
59. Губський Ю.І. Біологічна хімія: Підручник. – 2-ге вид. – Вінниця: нова книга, 2009. – 664 с. – ISBN 978-966-382-186-3.
60. Гурский И.П. Элементарная физика с примерами решения задач: Учеб. Пособие. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Наука, 1976. – 464 с.: ил. (443 рис).
61. Гуцуляк Б.М., Мельник О.Д. Фізична та колоїдна хімія: поверхневі явища, що супроводжуються зменшенням поверхневого натягу (лекції). – Івано-Франківськ: Івано-Франківський державний технічний ун-т нафти і газу, 2001. - 90 с.
62. Гуцуляк Б.М., Мельник О.Д. Фізична та колоїдна хімія. Міжнародні фізико-хімічні одиниці та величини: Навчальний посібник. – Івано-Франківськ: Факел, 2000. – 212с.
63. Гуцуляк Б.М., Мельник О.Д. Фізична хімія: Розд. II Фазова рівновага. - Івано-Франківськ: Вид. Івано-Франк. держ. ун-т нафти і газу, 1996. – 75 с.
64. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. – М. 1983.
65. Даниэльс Ф, Олберти Р. Физическая химия / Пер с англ. «Physical chemistry» под ред. К.В. Топчиевой. – М.: Мир, 1978. – 647 с.: ил. (168 рис.). Табл. 68. –Бібліогр.: в конце гл. – Прилож.: с. 626-630. – Предмет. указ.: с. 631-638.
66. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций / Пер. с фр. Н.М. Бажина, Э.Г. Малыгина, В.М. Бердникова; под ред. В.В. Болдырева. – М.: Мир, 1972. – 556 с.: ил. (229 рис.). – Табл. 39. – Выводы: после гл. – Бібліогр.: после гл. (363 назв.). – Прилож.: с. 459-521. – Список обозн.: с. 534-545.
67. Денисов Э.Т. Кинетика гомогенных химических реакций: Учеб. пособие. – М.: Высш. шк., 1978. – 368 с.: ил. (31 рис.). – Табл. 88. – Приложение: с. 323-345. – Бібліогр.: с. 346-357 (310 назв.). – Предмет. указ.: с. 358-362.
68. Денисов Э.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. – М., 1988.
69. Денисов Э.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. – М. 2000.
70. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смига В.П. Адгезия твердых тел. – М.: Наука, 1973. – 280 с.
71. Джоуль Джеймс Прескотт // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1972. – Т. 8. – с. 212.

72. Джоуля-Ленца закон // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1972. – Т. 8. – с. 212.
73. Дмитрук Ю.М., Бербець М.А. Основи біогеохімії: Навчальний посібник: Чернівці: Книги-XXI, 2009. – 288 с.: іл. (35рис.). – Табл. 29. – Персоналії (Вернадський В.І.): с. 217-220. – Бібліогр.: с. 221-223 (47 назв). – Запитання і завдання: після гл. – Термінолог. Словник: с. 224-249. – Додатки: с. 250-283.
74. Дулицкая Р. А., Фельдман Р.И. Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Высш. шк., 1978. – 296с.: ил.
75. Дурягина З.А. Фізика і хімія поверхні. – Львів: Вид. нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2009. – 208 с.
76. Духин С.С. Электропроводность свойства дисперсных систем. – Київ: Наукова Думка, 1975. – 248 с.
77. Евстратова К. И., Купина Н. А., Малахова Е. Е. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1990. – 487с.
78. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики в газах и растворах. – М.: Изд-во МГУ, 1971. – 384с.
79. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. – М.: Высш. шк., 1974. – 324с.
80. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики: Учеб. пособие. – Изд. 2-е, доп. – М.: Высш. шк., 1976. – 376 с.: ил. (105 рис.). – Табл. 45. – Библиогр.: с. 371 (30 назв.).
81. Ерлыкина М.Е. Равновесие химическое // БСЭ. – Т.21. – 1975. – С.326.
82. Эдсолл Дж., Гатфренд Х. Биотермодинамика.-М.: Мир, 1986.-296с.
83. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики / Пер. с англ. Е.Л. Розенберга; под ред. А.М. Бродского. – М.: Мир, 1983. – 528 с.: ил. (111 рис.). – Табл. 50. – Библиогр.: после гл. (543 назв.). – Прилож.: с. 490-521. – Предмет. указ.: 522-524.
84. Элиашберг Г.М. Термодинамика // БСЭ. – Т.25. – 1976. – С.481-482.
85. Эммануэль Н.И., Кнорре Г.Д. Курс химической кинетики. – М.: Высш. шк., 1984. – 463 с.
86. Эткинс П. Физическая химия. В 2-х томах /Пер. с англ. под ред. К.П. Бутина. – М.: Мир, 1980. – Т. 1. – 582с. – Т. 2. – 584с.
87. Этклэнс Л. Физическая химия. – М.: Мир, 1980. – Т. 1. – 557с. – Т. 2. – 570с.
88. Жуковский В.С. Техническая термодинамика. – Изд. 3-е перераб: Учеб. пособ. – М.: Госпздат технико-теор. л-ры, 1952, 4-н изд. – 1973. – 440 с.
89. Жуховицкий А.А., Шварцман Л. А. Краткий курс физической химии. – М.: Металлургия, 1979. – 368с.
90. Жуховецкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1976. – 544 с.: ил. (127 рис.). – Табл. 18. –Библиогр.: с. 540-541 (39 назв.). – Указ. Определений: с. 542-543.
91. Задачи по физической химии: Учеб. пособие / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. – М.: Экзамен, 2003. – 319 с.: ил. (29 рис.). – Табл. 78. – Приложения: с. 260-272 (20 табл.); с. 273-280 (мат.

минимум); с. 281-290 (Основные физ.-мат. форм.). – Ответы к задач.: с. 291-315. – Библиогр.: с. 316-318 (49 назв.). – ISBN 5-94692-155-X.

92. Зайцев О.С. Общая химия. Состояние веществ и химические реакции: Учеб. Пособие. – М.: Химия, 1990. – 352 с.: ил. (108 рис.). – Табл. 79. – Библиогл.: с. 8 (4 назв.). – ISBN 5-72-45-0193-7.

93. Захарченко В.Н. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии: Учеб. пособ. – М.: Просвещение, 1978. – 175 с.: ил. (128 рис.). – Табл. 29. – Библиогр.: с. 173 (17 назв.). – Приложения: с. 168-169 (3 табл.). – Ответы к задач.: с. 170-172. – Кол. Химия: с. 146-167.

94. Захарченко В.Н. Коллоидная химия: Учебник. – М.: Высш.шк., 1974. – 216 с.

95. Зимон А.Д., Адгезия пыли и порошков. – 2-е изд. доп. и перераб. – М.: Химия, 1976. – 432 с.

96. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Физическая химия: Учебник. – М.: Химия, 2000. – 320с.: ил. (78 рис.). – Табл. 7. – Словарь-указатель основных терминов: с. 307-316. – Библиогр.: с. 317 (11 назв.). – ISBN 5-7245-1090-1.

97. Зонтаг Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем / Пер. с нем О.Г. Усырова. – Л.: Химия, 1973. – 152 с.

98. Зубарев Д.Н. Равновесие термодинамическое // БСЭ. – Т.21. – 1975. – С.325 – 326.

99. Зубарев Д.Н. Термодинамика неравновесных процессов // БСЭ. – Т.25. – 1976. – С.482 – 483.

100. Зубарев Д.Н. Энтальпия // БСЭ. – Т.30. – 1978. – С.199.

101. Зубарев Д.Н., Карапетьянц М.Х. Энтропия // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1978. – Т. 30. – с. 203-205.

102. Иванов С.В., Сокольский Г.В., Бережний Є.О. Хімія: Підручник. – Київ: НАНУ-друк, 2009. – 348 с. – ISBN 978-966-598-484-9.

103. Иванова Г.М., Кузнецов Н.Д., Чистяков В.С. Теплотехнические измерения и приборы: Учебник. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 231 с.

104. Иванова Г.М., Кузнецов Н.Д., Чистяков В.С. Теплотехнические измерения и приборы: Учебник. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 231 с.

105. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. – Изд. 3-е, перераб. и доп.: Учебник. – М.: Энергия, 1975. – 487 с.

106. Иванов Б.А. Физика взрыву ацетилена. – Москва: Химия, 1969. – 180с.

107. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. – М.: Химия, 1976.

108. Каданер Л.І. Фізична і колоїдна хемія. – 2е вид., перероб і доп. – К .: Вища шк., 1983. – 288 с.: ил. (110 рис.). – Табл. 4. – Додатки: с. 282-283 (2 табл.).

109. Каданер Л.І. Фізична і колоїдна хемія. – К .: Вища шк., 1973. – 287 с.

110. Каданер Л.І. Фізична і колоїдна хімія: Підручник. – Вид. 2-ге, перероб. і доп.. – Київ: Вища шк., 1983. – 288 с.

111. Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий: Сборник примеров и задач. – М.: Высш. шк., 1974. – 288 с.

112. Камерлинг-Оннес Хейке // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1973. – Т. 11. – с. 270.

113. Карапетьянц М.Х. Примеры и задачи по химической термодинамике. – Изд. 4-е, исп. – Учеб. пособие. – М.: Химия, 1974. – 302 с.: ил. (62 рис.). – Табл. 26. – Ответы на задачи: с. 271-284. – Приложения: с. 285-301 (18 табл.).
114. Карапетьянц М. Х. Термодинамика химическая // БСЭ. – Т.25. – С.484.
115. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 584с.: ил. (192 рис.). – Табл. 40. – 159 примеров. – Библиогр.: с. 522-536 (262 назв.). – Прилож.: с. 537-569 (6 табл.). – Предмет. указ.: с. 570-582.
116. Карапетьянц М. Х. Энтропия // БСЭ. – Т.30. – 1978. – С.203 -205.
117. Каргин В.А. Избранные труды «Коллоидные системы и растворы полимеров». – М.: Наука, 1978. – 331 с.
118. Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел: Учеб. Пособие. – 2-е изд., доп. – Москва: Высш. Шк., 1985. – 480 с.: ил. – Библиогр.: с. 472-478 (171 назв.).
119. Касаточкин В. И., Пасынский А. Г. Физическая и коллоидная химия. – М.: Медгиз, 1960. – 292с.
120. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. – М. 1979.
121. Киреев В. А. Краткий курс физической химии. – М. – Л.: Химия, 1975. – 630с.
122. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – М.: Госхимиздат, 1959. – 596 с.: ил. (195 рис.). – Табл. 70. – Библиогр.: с. 570-574 (150 назв.). – Предмет. указ.: с. 580-595. – Прилож.: с. 575-579.
123. Киреев В. А. Краткий курс физической химии. – изд. 5-е. – М.: Химия, 1978. – 624с.
124. Киреев В. А. Курс физической химии. – М. – Л.: Госхимиздат, 1951. – 704с.
125. Киреев В. А. Курс физической химии. – М.: Госхимиздат, 1955. – 832с.
126. Киреев В. А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1975. – 776с.
127. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – Изд. 2-е, испр., доп. – М.: Химия, 1975. – 536 с.: ил.: 43 рис., 164 табл. – Библиогр.: после гл. и прилож. (1324 назв.). – Прилож.: с. 509-528 (24 табл.). – Предмет указ.: с. 529-535.
128. Кириченко В.І. Загальна хімія: Навч. посіб. – К.: Вища шк., 2005. – 640 с.: іл. (83 рис.). – Табл. 80. – Задачі та вправи: після гл. – Бібліогр.: с. 635 (22 назви). – ISBN 966-642-182-8.
129. Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика: Учебник. – М.: Энергия, 1968. – 472 с.
130. Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика: Учебник. – М.: Энергия, 1971.
131. Киселева Е.В., Каретникова Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш.шк., 1976.
132. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 592 с.

133. Клюковский Г.И., Мануйлов Л.А. Физическая химия и химия кремния. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Промстройиздат, 1957. – 264 с.: ил. (102 рис.). – Табл. 26. – Дисперсные системы: с. 160-193.
134. Клюковский Г. И., Мануйлов Л. А., Чичагова Ю. Л. Физическая и коллоидная химия, химия кремния. – М.: Высш. шк., 1979. – 336с.
135. Кнорре Д.Т. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1990.
136. Кнорре Д.Т., Крылова Л. Ф., Музыкантов В. С. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1981. – 328с.
137. Коган В.В. Гетерогенные равновесия. – Л.: Химия, 1968. – 431с.
138. Кожевников А.В. Электроноинообменники. – Л.: Химия, 1972. – 128с.
139. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. Сложные ионообменные системы. – Ленинград: Химия, 1986. – 281 с.
140. Колоїдна хімія: Підручник / Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М. та ін. – Х: Фоліо, 2005. – 304 с.
141. Костенко Г. М. Технічна термодинаміка / Під ред. А. І. Рудницького. – К.: Держтехвидав, 1958. – 420с.
142. Костерев Ф. М., Кушнырев В. И. Теоретические основы теплотехники. – М.: Энергия, 1978. – 360с.
143. Кошманов В.В. Карно, Клапейрон, Клаузиус. – М.: Просвещение, 1985. – 97 с. [Сер. «Люди науки»].
144. Краснов К.С. Физическая химия. – В 2-х ч. – 2-е изд., перераб. и доп. / Под ред К.С. Краснова. – М.: Высш. шк., 1995. – 512 с. (Ч 1); 332 с. (Ч 2).
145. Красовский И.В., Вайль Е.И., Безуглый В.Д. Физическая и коллоидная химия. – К.: Вища шк., 1983. – 296с.
146. Краткий курс физической химии / С. М. Кочергин, Г. А. Добренков, В.Н. Никулин и др. / Под ред. С. М. Кочергина, С. Н. Кондратьева. – М.: Высш. шк., 1968. – 280с.
147. Краткий курс физической химии / С. М. Кочергин, Г. А. Добренков, В.Н. Никулин и др. / Под ред. С. Н. Кондратьева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1978. – 312с.: ил (96 рис.). – Табл. 9. – Библиогр.: с. 309 (17 назв.).
148. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 231с.
149. Крейт Ф., Блэк У. Основы теплопередачи / Пер. с англ. Н.А. Анфимова. – М.: Мир, 1983. – 512 с.
150. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – Л.: , 1973.
151. Крестовников А. Н., Вигдорович В. Н. Химическая термодинамика. – М.: Металлургия, 1973. – 256с.
152. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. – Ч.1.: Учеб. пособ. – Київ: Вища шк., 1975. – 268 с.
153. Кубо Р. Термодинамика. – М.: Мир, 1970.
154. Кудрявцев А. А. Составление химических уравнений. – М.: Высш. шк., 1968. – 360с.

155. Кудряшев И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1991. – 527 с.
156. Кузнецов В. В. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1964. – 387с.
157. Кузнецова О.В. Клаузиус Рудольф Юлиус Эммануэль // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1973. – Т. 12. – с. 285-286.
158. Кузнецова Е.М. и др. Физическая химия в вопросах и ответах. – М.: Изд-во Моск.ун-та, 1981.
159. Кузовлев В.А. Техническая термодинамика и основы теплопередачи: Учебник / Под ред. Л.Р. Стоцкого. – М.: Высш.шк., 1975. - 304 с
160. Кульман А.Г. Общая химия: Учеб.пособие. – М.: Сельхозлитиздат, 1961. – 568 с.: ил. (144 рис.). – Табл. 74. – Прилож.: с. 551-556 (9 табл.). – Предмет.указ.: с. 557-567.
161. Куриленко О.Д. Фізична хімія: Учбовий посібник. – К.: Держтехвидав, 1962. – 400 с.: іл.: (142 рис.). – Табл. 22. – Додатки: с. 378-385 (5 табл.). – Бібліогр.: с. 386-387 (44 назв.). – Предмет. покаж.: с. 388-394.
162. Курс физической химии. – В 2-х т /Под ред. Я. И. Герасимова. – М.: Химия, 1963. – Т. 1; 1966. – Т. 2.
163. Курс физической химии: в 2-х т. /Под ред. Я. И. Герасимова. – М.: Химия. – Т.1. – 1970. – 592с.; Т.2. – 1973. – 623с.
164. Курс физической химии: в 2-х т. /Под ред. Я. И. Герасимова. – М.: Химия, 1973. – Т.1,2.
165. Курський М.Д., Кучеренко С.М. Біомембранологія. – К.: Вища шк., 1993. – 260с.
166. Курта С.А. Будова речовини: Навч.-метод. Посыбник. – Івано-Франківськ – Калуш: Прикар. нац. у-т ім. В.Стефаника, 2007. – ISBN 978-640-203-8.
167. Лабовиц Л., Аренс Дж. Задачи по физической химии с решениями / Пер. с англ. В.П. Вендило; под ред. Ю.В. Филлипова. – М.: Мир, 1972. – 444 с.: ил. (101 рис.). – Табл. 11. – Библиогр.: с. 440-442 (114 назв.). – Прилож.: с. 438-439.
168. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Фролов Ю.Г., Гродский А.С., Назаров В.В. и др. / Под ред. Ю. Г. Фролова, А.С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
169. Лариков Н.Н. Теплотехника: Учеб. – 3-е изд., перераб і доп. – М.: Стройиздат, 1985. – 432 с. – іл. – С. 425 (18 назв.). – Предмет. Указ. – С.426-429.
170. Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф. Структура и свойства металлов и сплавов. Тепловые свойства металлов и сплавов: Справочник. – К.: Наукова думка, 1985. – 438 с.: ил.: 76 рис., 982 табл. – Прилож.: с. 399-413 (10 табл. + мат фор.). – Предмет. указ.: с. 431-437. – Библиогр.: с. 414-430 (317 назв.).
171. Леонтович М. А. Введение в термодинамику. – М.: Физматгиз, 1961.
172. Липатников В. Е., Козаков К. М. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1975. – 200с.
173. Литвин Б.Л., Шийчук О.В. Хімія і технологія поверхнево-активних речовин. – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 100 с.

174. Литвин Л.М. Техническая термодинамика: М.: Госэнергоиздат, 1963 с.
175. Ліпатніков В.Є., Козаков К.М. Фізична і колоїдна хімія. – К.: Вища шк., 1983.-198с.
176. Лыков А.В. Тепломассообмен: Справочник. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Энергия, 1978. – 480 с.
177. Лобанов В.В., Стрижак П.Є. Курс лекцій з теорії хімічного зв'язку та основ хемосорбції. – Київ: Наукова думка, 2007. – 285 с.
178. Лобода В.Б. Фізичні основи вакуумної техніки: Навч. посіб. – Ч.1. Суми: Університетська книга, 2011. – 253 с. – ISBN 978-966-680-566-2.
179. Лопаткин А.А. Внутренняя энергия // БСЭ. – М.: Сов. Энциклопедия, 1971. – Т.5. – с. 167.
180. Лодж А.С. Эластичные жидкости: Введение в реологию конечнодеформируемых полимеров / Пер. с англ. Б.М. Берковского, З.П. Шульмана. – М.: Наука, 1969. – 464 с.
181. Лукьянов А. Б. Физическая и коллоидная химия. – М.: Химия, 1980. – 224с.
182. Лукьянов А. Б. Физическая и коллоидная химия. – М.: Химия, 1988. – 288с.
183. Луцевич Д.Д. Довідник з хімії: Навч. видання. – 2-е вид. / За ред. Б.С. Зіменковського. – Львів: НВФ «Українські технології», 2005. – 420 с.: іл. (221 рис.). – Табл. 199. – Бібліогр.: с. 410-411 (28 назв). – ISBN 966-666-077-6.
184. Люпис К. Химическая термодинамика материалов / Пер. с англ. под ред. Н.А.Ватолина и А.Я.Стомахина. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с.
185. Малахова А.Я. Физическая и коллоидная химия. – Минск: Вышейшая шк., 1981. – 304 с.
186. Малюшицький І. П. Фізична і колоїдна хімія: колоїдна хімія. – К.: Радянська школа, 1964. – 184с.
187. Медицинская химия: Учебник / В.А. Калибабчук, Л.И. Грищенко, В.И. Галинская и др. / Под ред. В.А. Калибабчук. – К.: Медицина, 2008. – 400 с.: ил. (67 рис.). – Табл. 29. – 6. Физикохимия поверхностных явлений...: с. 217-251; 7. Физико химия дисперсных систем: с. 252-317; 8. Физико химия биополимеров и их растворов: с. 318-341. – Библиогр.: с. 393 (15 назв.). – Предмет. указ.: с. 394-399. – Вопросы и задания для самоконтроля: в конце гл. – ISBN 978-966-8144-90-5.
188. Мелвин – Хьюз Э. А. Физическая химия. В 2-х кн. /Пер. с англ. Е. Н. Еремина, О. М. Полторака, Ю. В. Филиппова. – М.: Инлитиздат, 1962. – Кн. 1. – 520с. – Кн. 2. – 624 с.
189. Менковский М. А., Шварцман Л. А. Физическая и коллоидная химия. – М.: Химия, 1981. – 296с.
190. Миронович Л.М., Мардашко О.О. Медична хімія: Навч. посібник. – К.: Каравела, 2008. – 165 с.: іл. (36 рис.). – Табл. 16. – 4. Фізико-хімія поверхневих явищ: с. 104-154. – Бібліогр.: с. 155 (6 назв). – Додатки: с. 156-162. – ISBN 966-8019-69-5.
191. Миронюк І.Ф., Микитин І.М. Електрохімія та її практичні аспекти: Навчальний посібник: НАІР, 2016. – 175 с.

192. Михал С. Вечный двигатель вчера и сегодня / Пер. с чешек. И.Е. Зино. – Москва: Мир, 1984. – 256 с.
193. Михалічко Б.М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навч. посіб. – К.: Знання, 2009. – 548 с.: іл. (255 рис.). – 24 табл. – Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Додатки: с. 512-542 (12 табл.). – Предмет. покажчик: с. 543-548. – ISBN 978-966-346-712-2.
194. Мишин В.П. Растворы // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АН] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – М.: Сов. энциклопедия, 1984. – Т. 22. – 544 с.: ил. (9 л.). – С. 8-10.
195. Мищенко К.П., Полтарацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. – Л. 1976.
196. Млодзєєвський А.Б. Термодинамика: Навч. Посіб. – Київ: Радянська шк., 1954. – 204 с.
197. Мороз А. С., Ковальова А. Г. Фізична та колоїдна хімія. – Львів: Світ, 1994. – 278с.
198. Мурзаков В.В. Основы технической термодинамики. – М.: Энергия, 1973.
199. Мякишев Г.Я. Потенциалы термодинамические // БСЭ. – Т.20. – 1975. – С.430.
200. Накамура А., Цуцун М. Принципы и применение гомогенного катализа. – М. 1983.
201. Нащокин В.В. Техническая термодинамика и теплопередача: Учеб. пособ. – Изд. 3-е испр. и доп. – М.: Высш.шк., 1980. – 470 с.
202. Нащокин В.В. Техническая термодинамика и теплопередача: Учеб. пособ. / Под ред. В.С. Силецкого. – М.: Высш.шк., 1969. – 560 с.
203. Нижник В.В. Полімеризація в гомо- та гетерогенних системах і властивості розчинів полімерів: навч. посібник / В.В. Нижник, В.А. Волошинець, н.М. Юхименко. – Київ: Фітосоціоцентр, 2010. – 254 с. – ISBN 978-966-306-157-8.
204. Нижник В.В., Волошинець В.А., Нижник Т.Ю. Колоїдна хімія з елементами нанохімії: Підручник / За ред.. Г.І Барановой. - Київ: Фітосоціоцентр, 2012. – 507 с.
205. Нижник В.В., Волошинець В.А., Усков І.О. Фізична хімія дисперсних систем та полімерів: Підручник. - Київ: Фітосоціоцентр, 2009. – 248 с.
206. Нижник В.В., Нижник Т.Ю. Фізична хімія полімерів: Підручник. – К.: Фітосоціоцентр, 2009. – 424 с.: іл. (рис. 344). – Табл. 15. – Бібліогр.: після гл. (94 назви). – Додаток: 18 світлин. – ISBN 978-966-306-149-2.
207. Николаев Л.А. Теоретическая химия: Учеб. Пособие. – М.: Высш.шк., 1984. – 400 с.: ил. (55 рис.). – Табл. 30. – Библиогр.: после гл. (98 назв.). – Предмет. Указ.: с. 397-399.
208. Николаев Л. А., Тулупов В. А. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1967. – 523с.
209. Ніколаєвський А.М., Пейчева Г.І., Пржегорлінська Р.В. Збірник задач і вправ з фізичної хімії. – Ч.ІІ. – Донецьк, 2000.

210. Недужий И.А., Алабовский А.Н. Техническая термодинамика и теплопередача: Учеб. пособ. – Київ: Вища шк., 1978. – 224 с.
211. Основные сведения по физической и коллоидной химии //Теплоэнергетика и теплотехника: Общие вопросы. Справочник в 4-х кн. /Под ред. В. А. Григорьева, В. М. Зорина. – Кн. 1. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – С. 239 – 276.
212. Основы физики и химии полимеров: Учеб. Пособие / Н.В. Михайлов, В.А. Шершнев, Т.А. Шарай и др. / Под ред. В.Н. Кулезнева. – Москва: Высш. шк., 1977. – 248 с.
213. Остафійчук Б.К., Рувинський М.А., Яцура М.М., Будзуляк І.М. Курс загальної фізики. Оптика (хвилі, промені, кванти): Підручник. – Вид. 3-те, перероб. - Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т В. Стефаника, 2011. – 664 с.
214. Остафійчук Б.К., Яцура М.М., Гамарник А.М. Довідник з оптики / За ред. Б.К. Остафійчука. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2014. – 250 с.
215. Остафійчук Б.К., Яцура М.М., Гамарник А.М. Фізика: Підручник за ред. Б.К. Остафійчука. – Івано-Франківськ: ЦІТ Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2009. – 554 с.
216. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. – 3 вид., исправ. и доп. - М.: Химия, 1985. – 590 с.
217. Пасынский А.Г. Гидратация // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АМН] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – М.: Сов. энциклопедия, 1977. – Т. 5. – XVI. – 568 с.: ил. (9 л.). – с. 365-366.
218. Патон А. Энергетика и кинетика биохимических процессов / Пер. с англ. З.Ф. Богаутдинова. – М.: Мир, 1968. – 160 с.: ил. (29 рис.). – Упраж.: после гл. – Библиогр.: с. 138 (15 назв.). – Прилож.: с. 139-157.
219. Перепелкин К.Е., Матвеев В.С. Газовые эмульсии. – Л.: Химия, 1979. – 198 с.
220. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: Учебник. – 4-е изд., доп., перераб. – М.: Высш.шк., 1981 – 592 с.
221. Пилипів В.М. Радіаційне дефектоутворення та релаксаційні процеси в поверхневих шарах плівок залізо-ітрієвого гранату: Монографія. – Івано-Франківськ: ВДВ ЦТ Прикарп. Нац. Ун-ту ім. В. Стефаника, 2008. – 323 с.
222. Полторац О.М. Термодинамика в физической химии. – М.: Высш. шк., 1991. – 320с.
223. Поршаков Б.П., Романов Б.А. Основы термодинамики и теплотехники. – 2-е изд., перераб. и доп.: Учебник. – М.: Надра, 1988. – 302 с.
224. Похмурский В.И. Коррозионная усталость металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 207 с.: ил. (105 рис.). – Табл. 23. – Библиогр.: с. 198-204 (237 назв.).
225. Практикум по физической и коллоидной химии / Е.В. Бугреева, К.И. Евстратова, Н.А. Купина и др. / Под ред. К.И. Евстратовой. - М.: Высш. шк., 1990. – 255с.
226. Практикум по физической химии / Под ред. Н.К. Воробьева, В. В. Буданова. – М.: Химия, 1986.

227. Практикум по физической химии / Под ред. С.В. Горбачева. – М.: Высш.шк., 1974.
228. Практикум по электрохимии / Под ред. Б.Б. Дамаскина. – М.: Высш.шк., 1991.
229. Практические работы по физической химии / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1982.
230. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностноактивных веществ: Учеб. пособ. / Р.С. Нейман, В.Н. Вережников, А.П. Кирдеева и др. / Под ред. Р.С. Неймана. – М.: Высш.шк., 1972. – 176 с.
231. Привалко В.П., Новиков В.В., Яновский Ю.Г. Основы теплофизики и реофизики полимерных материалов. – Київ: Наукова Думка, 1991. – 232 с.
232. Равич – Щербо М. И., Новиков В. В. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1975. – 256с.: ил. (115 рис.). – Табл. 44. – Библиогр.: с. 245 (17 назв.). – Предмет. указ.: с. 246-251.
233. Реньó (Regnault) Анри Виктор // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1975. – Т. 22. – с. 31.
234. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл-газ / Пер. с англ. И.В. Зажениной; под ред. В.М. Грязнов. – М.: Мир, 1981. 540 с.
235. Рожанский И.Д. Томсон, лорд Кельвин // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1977. – Т. 26. – с. 68.
236. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1967. – 388с.
237. Свідзинський А. В. Лекції з термодинаміки. Навч. посібник. – Луцьк: Вежа, 1999. – 81с.
238. Семиохин И.А. Физическая химия. – М.: Изд-во МГУ, 2001. – 272 с.
239. Смородинский Я.А. Температура. – М.: Наука, 1987. – 190 с.
240. Сіренко Г.О., Свідерський В.П. Фазові переходи та фазові діаграми реальних газів. – К.: Укр. видав. Спілка, 2001. – 62с.
241. Сіренко Г.О., Свідерський В.П. Теплофізичні властивості полімерних композитів: Монографія / За ред. Г.О. Сіренка. – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2016. – 292с. – Літ.291. – Форм. 552. – Рис.60. – Табл.21.
242. Сіренко Г.О., Свідерський В.П. Вологе повітря та h-d-діаграма вологого повітря: метод. розробка. – Луцьк: Луцьк. держ. техн. ун-т. – Київ: Укр. Видав. Спілка, 1998. – 32 с.
243. Сіренко Г.О., Складанюк М.Б. Лабораторний практикум з фізичної хімії. Хімічна термодинаміка. – Івано-Франківськ: Прикарп. Нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2018. – 101 с.
244. Складанюк Р.В., Тарас Т.М., Малахова І.В., Приклади та задачі з фізичної хімії: Хімічна кінетика. Електрохімія: Навч. посібник. – Івано-Франківськ: ВДВ ЦІТ Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2006. – 123 с.: іл. (9 рис.), 37 табл. – Бібліогр.: с. 115 (16 назв.). – Додаток: с. 116-123 (8 табл.). – ISBN 966-640-166-5.
245. Складанюк Р.В., Складанюк М.Б., Шийчук О.В. Лабораторний практикум з фізичної хімії. Хімічна кінетика і електрохімія: Навчальний посібник. – Івано-Франківськ: Прикара.нац.ун-т ім. В. Стефаника, 2018. – 68с.

246. Слободяник М.С., Гордієнко О.В., Корнілов М.Ю. та ін. Хімія: навч. посібник. – Київ: Либідь, 2003. – 352 с. – ISBN 966-06-285-5.
247. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. – М.: Высш. шк., 1982. – 456 с.
248. Смородинский Я.А. Температура. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – Москва: Глав.ред.физ.-мат. л-ры, 1987. – 192 с. (Б-ка «Квант», вып.12).
249. Соловьев Ю. И. Очерки по истории физической химии. – М.: Наука, 1964. – 343с.
250. Спрэрроу Э.М., Сесс Р.Д. Теплообмен излучением / Пер. с. Англ. С.З. Сориц, Л.М. Сорокопуда, под ред. А.Г. Блоха. – Л.: Энергия, 1971. – 295 с.
251. Справочник по элементарной химии / А.Т. Пилипенко, В.Я. Починок, И.П. Середа, Ф.Д. Шевченко / Под ред. А.Т. Пилипенко. – К.: Наук. думка, 1985. – 560 с.: ил. (68 рис.). – Табл. 12. – Примеры решения типов. задач: с. 509-513. – Задачи для самостоят. решения: с. 513-515. – Конкурс. задачи: с. 515-520. – Прилож.: с. 521-546 (10 табл.). Библиогр.: с. 547 (25 назв.). – Предмет. указ.: с. 549-555.
252. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений /Пер. с англ. В. А. Левицкого, В. М. Сахарова. – М.: Мир, 1971. – 807с.: ил. (53 рис.). – Табл. 995. – Прилож.: с. 719-749 (12 табл.). – Библиогр.: с. 750-793 (1656 назв.). – Указ. соедин.: с. 794-801. – Предмет указ.: 802-807.
253. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Иванов С.В. Загальна та неорганічна хімія. – У 2-х ч. – К.: Педагогічна преса, 2000. – 784 с. – ISBN 955-7320-13-8.
254. Стрельцов О.А., Вовотруб М.П. Коллоидная химия: Практикум. – Київ: Изд-во УСХА, 1990. – 71 с.
255. Стромберг А.Г., Лельчук Х.А., Картушинская А.И. Сборник задач по химической термодинамике. – М.: Высш.шк., 1985. – 192 с.
256. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учеб. пособие / Под ред. А.Г.Стромберга. – М.: Высш. шк., 1973. – 480 с.: ил. (114 рис.). – Табл. 2. – Библиогр.: с. 467 (12 назв.). – Предмет. указ.: с. 468-477.
257. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учебник / Под ред. А.Г. Стромберга. – 3-е изд., исправ. и доп. – М.: Высш. шк., 1999. – 528 с.: ил. (151 рис.). – Библиогр.: с. 511-515 (176 назв.). – Предмет. указ.: с. 516-522. – Приложение: с. 489-510. – ISBN 5-06-003627-8.
258. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. – Изд. 2-е, перераб. / Под ред. А. Г. Стромберга. – М.: Высш. шк., 1988. – 496с.
259. Тепло- и массообмен. Теплотехнический эксперимент: Справочник / Е.В. Аметистов, В.А. Григорьев, Б.Т. Емцев и др.; Под общей редакцией В.А. Григорьева и В.М. Зорина. – М.: Энергоиздат, 1982. – 514 с.
260. Теплотехника (курс общей теплотехники): Учебник. – Изд. 2-е перераб. / А.А. Щукин, И.Н. Сушкин, Р.Г. Зах и др. / Под ред. И.Н. Сушкина. – М.: Металлургия, 1973. – 480 с.
261. Теплотехника: Учебник / А.М. Архаров, С.И. Исаев, И.А. Кожин и др. / Под ред. В.И. Крутова. – М.: Машиностроение, 1986. – 427 с.

262. Теплотехника: Учебник / Изд. 3-е, доп. И перераб. / И.Т. Швець, В.И. Голубинский, А.И. Алабовский и др. – Київ: Вища шк., 1976. – 519 с. – Прилож.: с. 514-518 (5 табл.). – Лит. После розд. (26 назв).
263. Теплотехника: Учеб. пособ. / М.М. Хазен, Г.А. Маствеев, М.Е. Гриневский, Ф.П. Казакевич / Под ред. Г.А. Матвеева. – М.: Высш.шк., 1981. – 480 с.
264. Теплоэнергетика и теплотехника. Общие вопросы: Справочник. Кн I. - 2-е изд., перераб. / Г.Г. Бартоломей, В.Л. Благоннадежин, Д.Б. Вольфберг и др. / Под ред. В.А. Григорьева, Б.М. Зорина. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 456 с.
265. Теплофизические измерения и приборы / Е.С. Платунов, Е.С. Буравой, В.В. Куренин и др.; под общ. ред. Е.С. Платунова. – Л.: Машиностроение, 1986. – 256с.
266. Термодинамическая система // БСЭ. – Т.25. – 1976. – С.484.
267. Термодинамическое состояние // БСЭ. – Т.25. – 1976. – С.485.
268. Техническая термодинамика: Учебник / Дрыжаков Е.В., Козлов Н.П., Корнейчук Н.К. и др. / Под ред. В.И. Крутова. – М.: Высш.шк., 1971. – 472 с.
269. Товбин М.В. Физическая химия.- К.: Вища шк., 1975.-488с.
270. Томсона эффект в ферромагнетиках // БСЭ. – М.: Сов. Энциклопедия, 1977. – Т.26. – с. 68.
271. Томсона эффект термоэлектричный // БСЭ. – М.: Сов. Энциклопедия, 1977. – Т.262. – с. 68.
272. Тхір І.Г., Гуменецький Т.В. Фізико-хімія полімерів: навч. Посібник. – Львів: Вид.нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2005. – 240 с. – ISBN 966-553-448-3.
273. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. – М.: Мир, 1976. – 600с.
274. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2-х томах /Пер. с англ. А. В. Беспалова, А. П. Жукова, В. В. Паукова. – М.: Мир, 1989. – Т. 1. – 304с. – Т. 2. – 664с.
275. Успехи коллоидной химии: Сборник научных работ / ответ. Ред. П.А. Ребиндер; ред. Б.Г. Аристов. – М.: Наука, 1973. – 368 с.
276. Фабуляк Ф.Г., Иванов С.В., Масленникова Л.Д. Високомолекулярні сполуки: Підручник. – Київ: НАУ-друк, 2009. – 400 с. – ISBN 978-966-598-606-5. – (Серія «Сучасний університетський підручник»).
277. Ферми Э. Термодинамика. – Х.: Изд-во Харьк. ун-та, 1969.
278. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. – Л.: Химия, 1973. – 376с.
279. Физика твердого тела / И.К. Верещагин, С.М. Кокин, В.А. Никитенко и др. / Под ред, И.К. Верещагина. – М.: Высш. шк., 2001. – 237 с.
280. Физика и химия поверхности. – у 2-х том. / П.П. Горбик, Б.М. Горелов, А.Г. Гребенок и др. / Под ред. Н.Т. Картеля, В.В. Лобанова. – Київ: Институт химии поверхности им. О.О. Чуйко НАНУ; ООО «НПП Интерсервис», 2015. – 588 (1 том); 1110 (2 том).
281. Физика твердого тела. – Изд 2-е, исправ.: Учеб. пособ. / Под ред. И.К. Верещагина. – М.: Высш. Шк., 2001. – 238 с.

282. Физическая химия / А. А. Пащенко, А. А. Мясников, Е. А. Мясникова и др. / Под ред. А. А. Пащенко. – М.: Высш. шк., 1986. – 368с.
283. Физическая химия / Под ред. Никольского Б. П. – Л.: Химия, 1987. – 880с.
284. Физическая химия / И. Н. Годнев, К. С. Краснов, Н. К. Воробьев и др. / Под ред. К. С. Краснова. – М.: Высш. шк., 1982. – 687с.
285. Физическая химия. В 2-х кн. – Изд. 3-е, испр. / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др. / Под ред. К. С. Краснова. – М.: Высш. шк., 2001. – Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика. – 512с.: ил. (160 рис.). – Табл. 22. – Прилож.: с. 495-496 (1 табл.). – Предмет. указ.: с. 497-505. – Библиогр.: с. 303-304 (кн. 2): 24 назв. (кн. 1). – ISBN 5-06-004025-9 (кн. 1); ISBN 5-06-004027-5.
286. Физическая химия. В 2-х кн. – Изд. 3-е, испр. / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др. / Под ред. К. С. Краснова. – М.: Высш. шк., 2001. – Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. – 319с.: ил. (62 рис.). – Табл. 9. – Библиогр.: с. 303-304 (12 назв.). – Прилож.: с. 305-311 (3 табл.). – Предмет. указ.: с. 312-315. – ISBN 5-06-004027-5.
287. Физическая химия в вопросах и ответах / Под общ. ред. Топиновой, Н.Ф. Федорович. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 264с.
288. Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник / Под ред. Я. М. Колотыркина. – М.: Химия, 1982. – 248с.: Вид. 1983. – 224с.: Вид. 1985. – 264с.; Вид. 1986. – 264с.; Вид. 1987. – 264с.; Вид. 1988. – 248с.
289. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / Под ред. Б.А.Никольского. – Л.: Химия, 1984. – 368с.
290. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / Под ред. Б.А.Никольского. – Л.: Химия, 1987. – 880с.
291. Физическая химия: Учебник. – в 2-х кн. – Кн.2. Электрохимия, химическая кинетика и катализ. – Изд 3-е исправ / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др. / Под ред. К.С. Краснова. – М.: Высш.шк. 2001. – 320 с.
292. Физическая химия. В 2-х томах / Я. И. Герасимов и др. – М. – Л.: Химия, 1970 – 1973.
293. Фізична хімія: Підручник / Л.С. Воловик, С.І. Ковалевська, В.В. Манк та ін. / За ред. В.В. Манка. – Київ: Фірма «Пнкос», Центр навч. Л-ри, 2007. – 192 с. – ISBN 966-8347-50-X.
294. Фізична і колоїдна хімія / О.А. Стрельцов, Д.О. Мельничок, В.В. Снітинський та ін.: Підручник для студентів агрохім. спеціальн. – Львів: Ліга-Прес, 2002. – 456 с. – Бібліогр.: с. 437 (15 назв). – ISBN 966-74-83-92-4.
295. Фізико-хімія полімерів: Підручник / Л.Д. Масленнікова, С.В. Іванов, Ф.Г. Фабуляк, З.В. Грушак. – Київ: НАУ-друк, 2009. – 312 с. – ISBN 978-966-598-568-6. – (Серія «Сучасний університетський підручник»)
296. Фізична і колоїдна хімія / В.І.Кабачний, Л.К.Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. – Х.: Прапор, вид-во Укр.ФА, 1999. – 368 с.: іл. (137 рис.). – Табл. 8. – Бібліогр.: с. 358 (25 назв). – Предмет. покажчик: с. 359-363. – Контрол. питання і задачі: після гл. – ISBN 5-7766-0765-5; ISBN 966-615-021-2.

297. Фізична та колоїдна хімія. Збірник задач: Навч. посібник / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. / За ред. В.І. Калачного. – Х.: НФАУ; Золоті сторінки, 2001. – 208 с.: іл. (22 рис.). – Додатки: с. 195-203 (11 табл.). – Відповіді до задач: с. 181-194. – ISBN 966-615-074-3, ISBN 966-95981-1-7.
298. Фізична та колоїдна хімія. – Вип. III. – Метод. вказівки до проведення лаб.-практ. занять студ. агробіол. / Уклад. Я.П. Меженний. – К.: Урожай, 1964. – 146с. – Додатки: с. 138-144 (10 табл.).
299. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1974. – 352с.
300. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: Учебник. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
301. Фролов О.Г. Курс коллоидной химии (поверхностные явления и дисперсные системы): Підручник. – М.: Химия, 1982. – 400 с. – 11 табл., 115 рис., 6 лит.
302. Фролов Ю.Г., Белик В.В. Физическая химия. – М.: Химия, 1993. 464 с.
303. Хейвуд Р. Термодинамика равновесных процессов / Пер. с англ. В.Ф.Пастушенко; под ред. Ю.А.Чизмаджева. – М.: Мир,1983. – 492 с.
304. Хома М.І. Основи електрохімії: Метод.посіб. – Івано-Франківськ: Вид.Прикарп.нац. ун-ту ім. В.Стефаника, 2010. – 156 с.
305. Цветкова Л.Б. Фізична хімія: Теорія і задачі: Навч. посіб. – Львів: Магнолія-2006, 2008. – 415 с.: іл.: (34 рис.). – Табл. 45. – Розв'язання типових задач: після гл. – Задачі для самоконтролю: після гл. – Додатки: с. 396-412 (17 табл.). – Бібліогр.: 413 (20 назв). – ISBN 978-966-2025-40-8.
306. Цветкова Л.Б., Романюк О.П. Неорганічна та органічна хімія: Навч.посіб. Ч. II. – Львів: Магнолія-2006, 2007. – 358 с. – ISBN 976-966-2025-00-6.
307. Цветкова Л.Б. Колоїдна хімія: Теорія і задачі: Навчальний посібник. – Львів: Вид «Магнолія 2006», 2011. – 292 с.
308. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. – М.: Мир, 1980. – 662с.
309. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа. – Ч.3. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтяных продуктов. – Изд. 6-е, перераб. и доп. / Под.ред. А.А. Гуреева, В.И. Бондаренко. – Москва: Химия, 1978. – 424 с.
310. Чуйко А.А., Горлов Ю.И., Лобанов В.В. Строение и химия поверхности кремнезема / Под ред. П.П. Горбика. – Київ: Наукова думка, 2007. – 348 с.
311. Чумак В.Л., Иванов С.В. Фізична хімія: Підручник. – Київ: НАУ-друк, 2007. – 648 с. – Бібліогр.: с. 636 (20 назв). – ISBN 978-966-598-403-0.
312. Чурбаков В.Ф., Осташкова И.В., Русихина Л.П. поверхностных явлений: Учеб. пособ. – М.: МТИ, 1988. – 76 с.
313. Шаревская Д.И. Температурные шкалы // БСЭ. – Т.25. – 1976. – С.418.

314. Шульга М.С. Лекційні демонстрації з молекулярної фізики і термодинаміки: Навч. Посіб. – Київ: Вища шк., 1976. – 228 с.
315. Юдаев Б.Н. Техническая термодинамика и теплопередача: Учебник. – М.: Высш.шк., 1988. – 480 с.
316. Яковлев И.А. Джоуля-Томсона эффект // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1972. – Т. 8. – с. 212-213.
317. Яковлев А.Г. Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Высш. шк., 1967. – 127с.
318. Ястржембский А.С. Техническая термодинамика. – М.: Госэнергоиздат, 1960.
319. Яцимирський В.К. Фізична хімія процесів. – К.: ВЦ «Київ. ун-т», 1999. – 143с.
320. Яцимирський В.К. Фізична хімія рівноважних систем. – К.: НОК ВО, 1992. – 112 с.
321. Яцура М.М., Остафійчук Б.К., Гамарник А.М. Курс загальної оптики: Запитання та відповіді: Навчальний посібник / За ред.. Б.К. Остафійчука. – Івано-Франківськ: Прикарп.нац.ун-т ім.. В. Стефаника, 2017. – 571 с.
322. Zhorov Yu.M. Thermodynamics of Chemical Processes: Petrochemical Synthesis, Processing of Petroleum, Coal and Natural Gas. – М.: Mir Publishers, 1987. – 520 p.: il. (40 fig.). – Tabl. 118. – Appendix: p. 386-499 (23 tabl.). – References 72: p. 500-502. – Name Index: p. 503-505. – Subject Index: p. 506-517.

РЕКОМЕНДОВАНІ ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ ДО НОРМАТИВНОГО ВИВЧЕННЯ КУРСУ «ФІЗИЧНА ХІМІЯ»

1. Білий О.В. Фізична хімія. – Київ: ЦУЛ Фітосоціоцентр, 2002. – 364 с.
2. Галяс В.Л., Колотницький А.Г. Фізична і колоїдна хімія. – Львів: Стрийська міська друкарня, 2004. – 272 с.
3. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія: Підручник. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 496с.: іл. (93 рис.). – Табл. 26. – Бібліогр.: с. 486 (18 назв). – Предмет. покажчик: с. 477-485. – Додаток: с. 473-476 (5 табл.). – ISBN 978-966-382-056-9.
4. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія: Підручник. – Вид. 2-ге, перероб. і доп. – Вінниця: Нова книга, 2012. – 496 с. ISBN 978-966-382-410-9.
5. Картель М.Т., Лобанов В.В., Гороховатська М.Я. Курс фізичної хімії (лекції, лабораторний практикум та задачі). – Київ: ТОВ «НВП Інтерсервіс» 2011. – 386 с.
6. Ковальчук Є.П., Решетняк О.В. Фізична хімія: Підручник. – Львів: ВЦ Львів.нац. ун-ту, 2007. – 800 с. – Бібліогр.: с. 760-762 (55 назв). – ISBN 978-966-813-540-0.
7. Ковальчук Є.П., Решетняк О.В. Фізична хімія. Хіміяна термодинаміка: Курс лекцій. – Львів: ВЦ Львів. Нац.. ун-ту, 2003. – 248 с. – Бібліогр.: с. 246 (15 назв).
8. Колоїдна хімія: Підручник / Мchedлов-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М. та ін. – Х: Фоліо, 2005. – 304 с.

9. Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія: Підручник. – 2-е вид., доп. і випр. – К.: Центр учбової л-ри, 2009. – 312 с.: іл. (117 рис.). – Табл. 35. – Бібліогр.: с. 299 (7 назв). – Додатки: с. 300-301 (3 табл.). – Предмет. покажчик: с. 302-307. – ISBN 978-966-364-921-4; ISBN 978-966-7417-98-5.
10. Лебідь В.І. Фізична хімія: Підручник. – Харків: Фоліо, 2005. – 480 с.: іл. (125 рис.). – Табл. 18. – Контрол. запит.: після гл. – Предмет. покаж.: с. 470-477. – Бібліогр.: с. 478 (21 назва). – ISBN 966-03-2751-X.
11. Лобанов В.В., Стрижак П.Є. Курс лекцій з теорії хімічного зв'язку та основ хемосорбції. – Київ: Наукова думка, 2007. – 285 с.
12. Нижник В.В., Волошинець В.А., Нижник Т.Ю. Колоїдна хімія з елементами нанохімії: Підручник / За ред. Г.І Барановой. – Київ: Фітосоціоцентр, 2012. – 507 с.
13. Нижник В.В., Волошинець В.А., Усков І.О. Фізична хімія дисперсних систем та полімерів: Підручник. – Київ: Фітосоціоцентр, 2009. – 248 с.
14. Остафійчук Б.К., Яцура М.М., Гамарник А.М. Ч.І. Механіка. Молекулярна фізика. Термодинаміка. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2006. – 309 с.: іл. (192 рис.). – Табл. 31. – Задачі: с. 108. – Бібліогр.: с. 303 (13 назв). – Додаток: с. 300-302. – ISBN 966-8207-50-5 (Ч 1. Механіка).
15. Свідзинський А. В. Лекції з термодинаміки: Навч. посібник. – Луцьк: Вежа, 1999. – 84с.: іл. (20 рис.). – ISBN 966-7294-76-5.
16. Сіренко Г.О., Свідерський В.П. Фазові переходи та фазові діаграми реальних газів. – Київ: Укр. видав. спілка, 2001. – 62с.
17. Сіренко Г.О., Свідерський В.П., Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та сплавів: Монографія / За ред. Г.О. Сіренка. – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2015. – 230с. – Літ.467. – Форм. 479. – Рис.120. – Табл.24.
18. Сіренко Г.О., Яремчук В.С., Свідорський В.П. Термодинамічні властивості та процеси вологого повітря: Метод. Вказівки до практ. занять та самот. роб. Студентів. – Хмельницький: Хмельн.нац.ун-т, 2017. – 82 с.
19. Сіренко Г.О., Яремчук В.С., Свідорський В.П. Термодинамічні властивості і процеси водяної пари: Метод. Вказівки до практ. занять та самот. роб. Студентів. – Хмельницький: Хмельн.нац.ун-т, 2016. – 74 с.
20. Судовцева В.С., Шаркуна Н.О. Кибивінська Н.Г. Електрохімія. – Київ: ВПЦ «Київський університет», 2002. – 157 с.
21. Фізична та колоїдна хімія: Навчальний посібник / Костржицький А.І., Тіщенко В.М., Калінков О.Ю., Берегова О.М. / За ред. А.І. Костржицького. – Київ: Цент учбової літератури, 2008. – 496 с.
22. Фізична та колоїдна хімія. Збірник задач: Навч. посібник / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. / За ред. В.І. Калачного. – Х.: НФАУ; Золоті сторінки, 2001. – 208 с.: іл. (22 рис.). – Додатки: с. 195-203 (11 табл.). – Відповіді до задач: с. 181-194. – ISBN 966-615-074-3, ISBN 966-95981-1-7.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
ПЕРЕДМОВА I.....	4
ПЕРЕДМОВА II.....	7
ІНФОРМАЦІЙНІ ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ ДО ПЕРЕДМОВ.....	34
ЛЕКЦІЯ 1 ФІЗИЧНА ХЕМІЯ ЯК НАУКА І ПРЕДМЕТ. ХЕМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА.....	36
1.1. ЗВ'ЯЗОК ТА ОБУМОВЛЕНІСТЬ ФІЗИЧНИХ ТА ХЕМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ.....	36
1.2. ФІЗИЧНА ХЕМІЯ.....	37
1.3. ЗАВДАННЯ, ЩО ВИРІШУЄ ФІЗИЧНА ХЕМІЯ.....	37
1.4. МЕТОЮ ВИВЧЕННЯ ФІЗИЧНОЇ ХЕМІЇ.....	37
1.5. ФІЗИЧНА ХЕМІЯ РОЗВ'ЯЗУЄ НИЗКУ НАУКОВИХ ПРОБЛЕМ.....	37
1.6. ФІЗИЧНА ХЕМІЯ РОЗВ'ЯЗУЄ НИЗКУ ТЕХНІЧНИХ ПРОБЛЕМ.....	38
1.7. ОСНОВНІ РОЗДІЛИ ФІЗИЧНОЇ ХЕМІЇ ЯК ПРЕДМЕТА.....	38
1.8. МЕТОДИ ФІЗИЧНОЇ ХЕМІЇ.....	41
1.9. НАУКОВИЙ ФУНДАМЕНТ ТЕРМОДИНАМІКИ.....	42
1.10. ГОЛОВНИМИ ЗАВДАННЯМИ ДЛЯ ХЕМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ.....	44
ЛЕКЦІЯ 2. ТЕРМОДИНАМІЧНІ СИСТЕМИ І ПАРАМЕТРИ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО СТАНУ.....	46
2.1. ТЕРМОДИНАМІЧНІ СИСТЕМИ ТА ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ.....	46.
2.2. ГАЗ І ПАРА. ІДЕАЛЬНИЙ, НЕІДЕАЛЬНИЙ ТА РЕАЛЬНИЙ ГАЗИ.....	48
2.3. ПАРАМЕТРИ І ФУНКЦІЇ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО СТАНУ.....	49
ЛЕКЦІЯ 3. ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ПРОЦЕС І ПАРАМЕТРИ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО ПРОЦЕСУ. ПЕРШЕ НАЧАЛО	

ТЕРМОДИНАМІКИ. РІВНЯННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО СТАНУ ГАЗІВ.....	58
3.1. ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ПРОЦЕС І ПАРАМЕТРИ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО ПРОЦЕСУ.....	58
3.2. ПЕРШЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМІКИ.....	68
3.3. РІВНЯННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО СТАНУ ГАЗІВ.....	71
ЛЕКЦІЯ 4. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТЕПЛОЄМНОСТІ.....	75
4.1. ТЕПЛОЄМНІСТЬ. ОЗНАЧЕННЯ.....	75
4.2. ІЗОБАРНА ТА ІЗОХОРНА ТЕПЛОЄМНОСТІ. РІВНЯННЯ МАЙЄРА.....	85
4.3. ЗВ'ЯЗОК ТЕПЛОЄМНОСТІ З КОЕФІЦІЄНТОМ СТИСКУВАНOSTИ ГАЗУ.....	97
4.4. ТЕПЛОЄМНІСТЬ ПІД ЧАС ОБОРОТНЬОГО ПОЛІТРОПНОГО ПРОЦЕСУ ІДЕАЛЬНОГО ГАЗУ.....	97
4.5. ДИФЕРЕНЦІАЛЬНІ РІВНЯННЯ ТЕПЛОЄМНОСТІ.....	103
4.6. ЗАЛЕЖНІСТЬ ІЗОБАРНОЇ ТА ІЗОХОРНОЇ ТЕПЛОЄМНОСТЕЙ ВІД ТИСКУ ТА ОБ'ЄМУ.....	108
4.7. ЗВ'ЯЗОК ТЕПЛОЄМНОСТІ З ЕНТРОПІЄЮ. ДИФЕРЕНЦІАЛЬНІ РІВНЯННЯ ЕНТРОПІЇ.....	111
4.8. ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОЄМНОСТІ ГАЗІВ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ.....	115
4.9. ТЕПЛОЄМНІСТЬ РІДИН.....	125
4.10. ТЕПЛОЄМНІСТЬ ТВЕРДИХ ТІЛ.....	129
ЛЕКЦІЯ 5. ТЕРМОХІМІЯ ТА РОЗРАХУНОК ТЕПЛОВИХ ЕФЕКТІВ...140	140
5.1. ОСНОВНІ ОЗНАЧЕННЯ.....	140
5.2. ЗАКОН ГЕССА ЗАКОН ГЕССА.....	143
5.3. РОЗРАХУНОК ТЕПЛОВИХ ЕФЕКТІВ.....	145
ЛЕКЦІЯ 6. ДРУГЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМІКИ. ЦИКЛ КАРНО.....153	153
6.1. ОЗНАЧЕННЯ ДРУГОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМІКИ.....	153
6.2. РІВНЯННЯ ДРУГОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМІКИ.....	154

6.3. . КОЕФІЦІЄНТИ ЕФЕКТИВНОСТІ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ЦИКЛІВ.....	157
6.4. . ЦИКЛ КАРНО.....	161
6.5. МАТЕМАТИЧНІ ВИРАЗИ ДРУГОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМІКИ.....	163
ЛЕКЦІЯ 7. ХАРАКТЕРИСТИЧНІ ФУНКЦІЇ. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ. ТЕРМОДИНАМІЧНА РІВНОВАГА.....	168
7.1. ОЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИЧНИХ ФУНКЦІЙ І ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ.....	168
7.2. ЕНТРОПІЯ, ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ І ЕНТАЛЬПІЯ ЯК ХАРАКТЕРИСТИЧНІ ФУНКЦІЇ.....	168
7.3. ІЗОХОРНО-ІЗОТЕРМНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ГЕЛЬМГОЛЬЦА.....	170
7.4. ІЗОБАРНО-ІЗОТЕРМНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ГІББСА.....	172
7.5. ДЕСЯТЬ ВИСЛІДІВ З ПОПЕРЕДНЬОЇ ЧАСТИНИ ЛЕКЦІЇ.....	174
7.6. РІВНЯННЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА.....	175
7.7. РІВНЯННЯ ГІББСА.....	176
7.8. РІВНЯННЯ ГІББСА-ГЕЛЬМГОЛЬЦА РІВНЯННЯ ГІББСА-ГЕЛЬМГОЛЬЦА.....	177
ЛЕКЦІЯ 8. ЗВ'ЯЗОК ХАРАКТЕРИСТИЧНИХ ФУНКЦІЙ З ПАРАМЕТРАМИ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО СТАНУ	178
8.1. ЗАЛЕЖНІСТЬ ХАРАКТЕРИСТИЧНИХ ФУНКЦІЙ ТА ЕНТРОПІЇ ВІД ТИСКУ. ФУГІТИВНІСТЬ.....	178
8.2. ХЕМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ.....	183
8.3. ХЕМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ІДЕАЛЬНОГО ГАЗУ.....	188
8.4. ХЕМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ РЕАЛЬНОГО ГАЗУ	190
ЛЕКЦІЯ 9. АКТИВНІСТЬ ГАЗІВ ТА РОЗЧИНІВ ТА ХІМІЧНА РІВНОВАГА.....	191
9.1. АКТИВНІСТЬ РЕАЛЬНИХ ГАЗІВ І РОЗЧИНІВ.....	191
9.2. ХЕМІЧНА РІВНОВАГА.....	194
9.3. .РІВНЯННЯ ІЗОТЕРМИ І НАПРЯМОК ХЕМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ..	200

9.4. СТАНДАРТНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ГІББСА ХЕМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ .	201
9.5. КОНСТАНТА РІВНОВАГИ І СТАНДАРТНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ГІББСА ХЕМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ.....	203
9.6. КОНСТАНТА РІВНОВАГИ І СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ СКЛАДУ РЕАКЦІЙНОЇ СУМІШІ.....	203
9.7. ВПЛИВ ТИСКУ НА РІВНОВАГУ ХЕМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ. ПРИНЦИП ЗМІЩЕННЯ РІВНОВАГИ ЛЕ ШАТЕЛЬС-БРАУНА.....	205
9.8. ГЕТЕРОГЕННА ХЕМІЧНА РІВНОВАГА.....	208
9.9. ЗАЛЕЖНІСТЬ КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ РІВНЯННЯ ІЗОБАРИ ТА ІЗОХОРИ ХЕМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ	209
ІНФОРМАЦІЙНІ ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ ЛІТЕРАТУРИ ДО ПОГЛИБЛЕНОГО ВИВЧЕННЯ КУРСУ «ФІЗИЧНА ХІМІЯ».....	212
РЕКОМЕНДОВАНІ ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ ДО НОРМАТИВНОГО ВИВЧЕННЯ КУРСУ «ФІЗИЧНА ХЕМІЯ».....	230

Навчальне видання

СІРЕНКО Геннадій Олександрович
СКЛАДАНЮК Марія Богданівна

Фізична хемія.
Фізична та хемічна
термодинаміка

Літературний редактор – *Сіренко Г. О.*
Технічний редактор – *Складнюк М. Б.*
Комп'ютерна верстка – *Складнюк М. Б.*
Коректор – *Голіней О. М.*

Підписано до друку 10.12.2018. Формат 60x84/8
Папір офсетний. Друк цифровий.
Гарнітура «Times New Roman». Ум. друк. арк. 28,4
Наклад 100. Зам. №198 від 21.05.2018.

Видавець Супрун В. П.
76000, Україна, м. Івано-Франківськ, вул. Витвицького, 24/2,
тел./ф.: (0342) 71-04-40, e-mail: prints@ukr.net
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготовлювачів
і розповсюджувачів видавничої продукції
Серія ІФ № 25 від 17.10.2005 р.

Друк: підприємець Голіней О.М.
76008, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 128
тел.: (0342) 58-04-32, +38 050 540 30 64