

ПЕРЕДМОВА

Наука, що вивчає проблеми, які перебувають на межі фізики та хімії, одержала назву фізичної хімії. Ознаками фізичної хімії є як застосування фізичних підходів, концепцій, математичного апарату до розгляду хімічних проблем, так і врахування ролі фізичних факторів (температури, тиску, електромагнітних полів) на хімічні процеси. Хімічна термодинаміка або вчення про рівновагу являє собою одну з найбільш вагомих складових частин фізичної хімії.

Даний посібник присвячено вивченню проблеми розробки основ термодинамічного аналізу діаграм фазових рівноваг. Діаграми стану відіграють важливу роль у металургії та матеріалознавстві, хімічній технології, нафтопереробці тощо. Дослідження діаграм стану допомагає вибрати оптимальні склади сплавів і сумішей, розробити режими їх термічної обробки, визначити ефективність процесів розділення та глибокої очистки речовин. Побудова діаграм стану багатокomпонентних систем при високих тисках і температурах є дуже складним процесом: на кожний експеримент витрачається багато сил і часу. Поєднання обмежених експериментальних досліджень з термодинамічним аналізом фазових діаграм дозволяє достовірно та з високою точністю вивчити фазові рівноваги в багатокomпонентних системах. З іншого боку, теоретичний аналіз забезпечує вилучення з діаграм стану великої кількості термодинамічної інформації.

Представлено загальну картину термодинамічного аналізу діаграм стану і широкі можливості цього підходу та узагальнено дослідження автора, що були виконані в Інституті надтвердих матеріалів НАН України за останнє десятиріччя, розглянуто також чисельні літературні дані. Викладено термодинамічне обґрунтування різних типів діаграми стану, майже кожний з яких проілюстровано конкретною фазовою діаграмою, що побудована під **атмосферним та високим тиском**.

1. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

1.1. Предмет і задачі хімічної термодинаміки. Загальні положення. Термінологія

Термодинамічний метод є універсальним методом вивчення багатьох різноманітних процесів. Він дозволяє узагальнювати явища, що спостерігаються з метою встановлення взаємозв'язків між ними. Широке використання цього методу для аналізу процесів, пов'язаних зі зміною хімічного складу в матеріальних об'єктах, що розглядаються, призвело до виділення особливої термодинамічної дисципліни, яка отримала назву хімічної термодинаміки. Митцем хімічної термодинаміки слід вважати Гіббса.

Викриття глибоких змін, які супроводжують перерозподіл мас реагуючих речовин, у свою чергу виключно глибоко вплинуло на розвиток термодинамічного методу. Таким чином, області застосування термодинамічного методу є надзвичайно широкими й доцільно сформулювати найбільш загальні уявлення, що дозволяють абстрагуватися від специфіки окремих речовин і розглядати матеріальні тіла та їх взаємодію як сферу використання термодинамічного методу в цілому.

Сформулюємо деякі основні поняття й визначення. Матеріальний об'єкт (його частину), або визначену сукупність матеріальних об'єктів, гіпотетично відокремлених нами з навколишнього середовища, прийнято називати системою. Система, в якій відбувається обмін енергією між тілами, з яких вона складається, називається *термодинамічною*. Якщо відбувається обмін не тільки енергією, а й речовиною, то така система називається *фізико-хімічною*. Термодинамічний метод можна застосовувати лише до систем, що складаються з великої кількості молекул, тобто макроскопічних.

Система має точні просторові *межі*, що відокремлюють її від навколишнього середовища. Вони можуть бути реальними фізичними поверхнями розподілу, або математичною поверхнею, що уявляється.

Система, усередині якої немає поверхонь розподілу називається *гомогенною*. Гетерогенною називається система, усередині якої є поверхні розподілу.

Система може бути однорідною й неоднорідною. *Однорідною* називають систему, що має однакові екстенсивні віднесені до одиниці маси й інтенсивні властивості у будь-яких довільно обраних частинах. Однорідна система – це гомогенна система в стані рівноваги.

Необхідність введення двох різних визначень (однорідної та гомогенної) системи обумовлена існуванням різниці між стаціонарним і термодинамічним станами рівноваги. *Стаціонарним* станом називають такий стан системи, що не змінюється в часі. *Термодинамічною* рівновагою називають стан, який не змінюється в часі, до того ж ця незмінність не обумовлена протіканням якогось зовнішнього відносно системи процесу. При рівноважному стані тиск і температура не тільки постійні, але й однакові у всіх точках системи.

Склад системи доцільно з фізико-хімічного погляду виражати відношенням кількості молей кожної речовини до загальної кількості молей усіх речовин, що

складають систему. Якщо система містить n_1 молей речовини A_1 , n_2 молей речовини A_2 тощо, то молярна доля першої речовини визначається:

$$x_i = n_i / \sum_i n_i . \quad (1.1)$$

Очевидно

$$\sum_i x_i = 1 . \quad (1.2)$$

Доцільно замість поняття "речовина" використовувати поняття "компонент", а замість "матеріальний об'єкт" – "фаза". Під *компонентами* розуміють речовини, що складаються з атомів або молекул одного сорту. *Фазою* називають будь-яке однорідне тіло, яке відрізняється від найближчого оточення різкою зміною властивостей на *межах*.

Залежно від ступеня ізолюваності систем від навколишнього середовища розрізняють ізолювані, закриті й відкриті системи.

Системи, які зовсім не взаємодіють з навколишнім середовищем називаються *ізолюваними*. *Закритою* називається система, що не обмінюється речовиною з навколишнім середовищем. Системи, які обмінюються з навколишнім середовищем частками їхніх складових речовин називаються *відкритими*.

Стан системи може бути визначено сукупністю її властивостей. Усі величини, які характеризують яку-небудь макроскопічну властивість системи, що розглядається, називаються термодинамічними параметрами. Незалежні термодинамічні параметри частіше за все можна вимірювати безпосередньо в експерименті (наприклад, температуру, тиск, мольний або питомий об'єм, концентрацію тощо).

Розглянемо парціальні мольні величини, які відіграють надзвичайно важливу роль у термодинаміці однорідних систем, що складаються з двох або більшої кількості компонентів.

Припустимо, що Y – яка-небудь екстенсивна властивість даної однорідної системи, яка містить n_i молей речовини A_i , що залежить від температури, тиску і кількостей різних складових частин системи, тобто можна записати:

$$Y = f(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k). \quad (1.3)$$

Тоді величина \bar{Y}_i , яка визначається співвідношенням

$$\bar{y}_i = \left(\partial Y / \partial n_i \right)_{T, p, n_{j \neq i}} , \quad (1.4)$$

називається парціальною мольною величиною компонента A_i .

Парціальні мольні величини характеризують зміну властивостей і тому можуть бути від'ємними на відміну від молярних величин.

Екстенсивні властивості та парціальні мольні величини пов'язані рівнянням

$$Y = \sum_i n_i \bar{y}_i . \quad (1.5)$$

Значення парціальних мольних величин не є незалежними. Продиференціюємо тотожність (1.5) по n_j ($j = 1, 2, \dots, k$) при постійних p і T . З урахуванням співвідношення (1.4) для кожного j одержимо

$$\sum_i n_i \left(\partial \bar{y}_i / \partial n_j \right)_{p,T} = 0. \quad (1.6)$$

Співвідношення (1.5), (1.6) називають у хімічній термодинаміці парціальними молярними умовами.

Математичний вираз першого закону термодинаміки має вигляд

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (1.7)$$

де δQ і δA – нескінченно малі теплота та робота, а dU – зміна внутрішньої енергії.

Другий закон термодинаміки в диференційній формі набуває вигляду

$$TdS \geq \delta Q, \quad (1.8)$$

де знак нерівності відповідає незворотним змінам, а знак рівності – зворотним.

У загальному випадку одержуємо об'єднане рівняння першого та другого законів термодинаміки:

$$TdS \geq dU + \delta A. \quad (1.9)$$

Доцільно розглянути залежність ентропії від інших термодинамічних величин. З рівняння (1.9) для зворотного процесу будемо мати:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{1}{T} pdV, \quad (1.10)$$

або, якщо виразити внутрішню енергію через ентальпію можна записати:

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{1}{T} V dp. \quad (1.11)$$

Вирази (1.10), (1.11) можна розглядати як об'єднані формули для обох законів термодинаміки, що описують всі зворотні зміни стану, тобто ці рівняння відносяться до такої нескінченно малої зміни стану, яке переводить систему із стану рівноваги в нескінченно близький стан, що також відповідає стану рівноваги. Для незворотних змін ці рівняння невірні/хибні.

Поняття характеристичних функцій вперше було введено в термодинаміку Массье (1869). Гіббс надав цим функціям деяке інше визначення й послідовно застосував їх для вирішення низки питань хімічної термодинаміки.

Характеристичними називають функції стану системи, через похідні яких найбільш просто і до того ж у явному вигляді можуть бути виражені всі термодинамічні властивості системи. При цьому під термодинамічними властивостями розуміють такі фізичні змінні, що залежать тільки від температури, тиску (або об'єму) і складу.

Необхідність введення характеристичних функцій була обґрунтована Гіббсом таким чином. Об'єднане рівняння двох законів термодинаміки для зворотних процесів (1.10) зв'язує п'ять змінних: T , S , U , p і V , які визначають стан системи, що перебуває в рівновазі. Кожна із вказаних величин може розглядатися як параметр і як функція стану. Для визначення стану системи обмежимося випадком двох незалежних змінних. Тоді залишаються три невідомі параметри, для визначення яких, крім рівняння (1.10) необхідно мати ще два рівняння, що зв'язують ті ж самі величини між собою.

Другим рівнянням може бути термічне рівняння стану, а третє рівняння можна побудувати, якщо врахувати співвідношення між параметрами або функціями стану, які витікають з конкретних властивостей системи, що розглядається. Це рівняння, що приводить до розв'язку задачі, містить нову функцію, яка і називається *термодинамічною функцією*.

Серед термодинамічних функцій, до яких може відноситися будь-яка функція стану, і кількість яких нескінченно велика, слід виділити характеристичні функції, що мають раніше вказану властивість – при визначеному виборі параметрів стану часткові похідні характеристичної функції дорівнюють одному з параметрів стану. Очевидно, що кількість характеристичних функцій невелика.

Гіббс вводить чотири характеристичні функції: внутрішню енергію U , ентальпію H , ізохорно-ізотермічний F та ізобарно-ізотермічний G потенціали.

Об'єднане рівняння першого та другого законів може бути переписано у вигляді:

$$dU = TdS - pdV. \quad (1.12)$$

Відповідно до рівняння (1.12) внутрішня енергія є функцією незалежних змінних S і V . Оскільки внутрішня енергія є функцією стану, її диференціал повний і:

$$dU = (\partial U/\partial S)_V dS + (\partial U/\partial V)_S dV. \quad (1.13)$$

Рівняння (1.13) має бути тотожністю, тобто виконуватися при будь-яких значеннях dS і dV . Це можливо тільки в одному випадку, коли

$$(\partial U/\partial S)_V = T, \quad (\partial U/\partial V)_S = -p. \quad (1.14)$$

Тож відповідно до визначення, внутрішня енергія є характеристичною функцією при змінних S і V . При іншому виборі змінних цього зробити неможливо.

Функція незалежних змінних T і V :

$$F = U - TS \quad (dF = -SdT - pdV) \quad (1.15)$$

називається *вільною енергією Гельмгольца* або *ізохорно-ізотермічним потенціалом*. Її часткові похідні:

$$(\partial F/\partial T)_V = -S \quad (\partial F/\partial V)_T = -p. \quad (1.16)$$

Тож вільна енергія Гельмгольца є характеристичною функцією.

Перейдемо до незалежних змінних S і p . Одержимо повний диференціал ентальпії $H = U + pV$ або теплової функції Гіббса:

$$d(U+pV) = TdS + Vdp. \quad (1.17)$$

Її часткові похідні:

$$(\partial H/\partial S)_p = T, \quad (\partial H/\partial p)_S = V. \quad (1.18)$$

Вільна енергія Гіббса або ізобарно-ізотермічний потенціал:

$$G = F + pV = H - TS \quad (dG = -SdT + Vdp) \quad (1.19)$$

є функцією температури і тиску. Вона є характеристичною при незалежних змінних T і p . Часткові похідні вільної енергії Гіббса також дають значення параметрів стану:

$$(\partial G/\partial T)_p = -S, \quad (\partial G/\partial p)_T = V. \quad (1.20)$$

Більше перетворень рівняння (1.12) зробити не можна. Звідси маємо чотири характеристичні функції U , H , F , G .

Для складних систем, що утворюються багатьма компонентами, можливість обмінюватися масами речовин із зовнішнім середовищем, а також між окремими частинами системи призводить до висновку про зміну складу, який має на-

лежати параметрам стану системи. Гіббс розглядав складні закриті системи як сукупність фаз, кожна з яких може вважатися відкритою, що дозволило йому застосувати до них перший і другий закони термодинаміки, які були одержані для закритих систем.

Величина похідної $(\partial U / \partial n_i)_{S,V,n_j}$ була названа Гіббсом хімічним потенціалом i -го компонента:

$$\begin{aligned} \mu_i &= (\partial U / \partial n_i)_{S,V,n_j} = (\partial H / \partial n_i)_{S,P,n_j} = \\ &= (\partial F / \partial n_i)_{T,V,n_j} = (\partial G / \partial n_i)_{T,P,n_j} . \end{aligned} \quad (1.21)$$

Хімічний потенціал i -го компонента є парціальною мольною величиною вільної енергії Гіббса.

Найбільше практичне поширення одержав вираз хімічного потенціалу через вільну енергію Гіббса, оскільки процеси, які пов'язані зі зміною складу системи, вивчаються здебільшого при постійній температурі й тиску. Для таких процесів можна записати:

$$\sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0 . \quad (1.22)$$

Це співвідношення має назву рівняння Гіббса–Дюгема.

Якщо $\mu_i^o(T, p)$ – хімічний потенціал чистого компонента i , то:

$$\mu_i = \mu_i^o(T, p) + RT \ln a_i , \quad (1.23)$$

де a_i – активність компонента i .

Фундаментальне положення, що називається принципом рівноваги Гіббса, можна сформулювати так: ізольована система перебуває в стані рівноваги, якщо її ентропія при всіх можливих змінах, сумісних з умовами ізоляції, залишається постійною, або зменшується:

$$dS = 0, \quad (1.24)$$

тобто ентропія ізольованої системи в стані рівноваги має умовний максимум.

Якщо між системою та навколишнім середовищем проходить теплообмін, то принцип рівноваги можна сформулювати так: система перебуває у стані рівноваги, якщо її внутрішня енергія при всіх процесах, що не порушують умови постійності ентропії, об'єму та загальних кількостей компонентів, залишається постійною або зростає:

$$(\delta U)_{S,V,n_1,n_2,\dots,n_k} \geq 0, \quad (1.25)$$

таким чином, для стану рівноваги внутрішня енергія системи має умовний мінімум.

У зв'язку з різними зовнішніми умовами принцип рівноваги Гіббса можна виразити за допомогою інших термодинамічних потенціалів:

$$(\delta H)_{S,P,n_1,n_2,\dots,n_k} \geq 0, \quad (1.26)$$

$$(\delta F)_{T,V,n_1,n_2,\dots,n_k} \geq 0, \quad (1.27)$$

$$(\delta G)_{T,p,n_1,n_2,\dots,n_k} \geq 0. \quad (1.28)$$

Умови рівноваги k -компонентної r -фазної системи можна записати як:

$$\begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta = \dots = T^r; \\ p^\alpha &= p^\beta = \dots = p^r; \\ \mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^r; \\ \mu_k^\alpha &= \mu_k^\beta = \dots = \mu_k^r. \end{aligned} \quad (1.29)$$

Перші два співвідношення є рівняннями термічної й механічної рівноваг системи, а інші характеризують умови рівноважного розподілу кожного компонента по всій системі. Отже, при рівноважному розподілі компонента в закритій системі його хімічний потенціал має однакове значення в усіх фазах, що складають дану систему.

1.2. Метод геометричної термодинаміки. Основні принципи фізико-хімічного аналізу

Аналізуючи рівноваги фаз у гетерогенних системах, можна дослідити встановлення взаємозв'язків між параметрами, що характеризують стан системи. Знаючи залежність між параметрами стану можна не тільки визначити стан рівноваги гетерогенної системи, а й передбачити характер фазових перетворень при зміні температури, тиску та концентрації у визначеному напрямі.

Ще починаючи з робіт Гіббса в термодинаміці гетерогенних систем разом з аналітичним широко використовують геометричний метод. Графічне тлумачення гетерогенних процесів і рівноваг, що базується на строгих закономірностях, відрізняється більшою наочністю й дозволяє охопити предмет досліджень у цілому. Виділяють самостійний розділ термодинаміки, який має назву *геометричної термодинаміки*.

Графічне тлумачення зміни характеристичних термодинамічних функцій залежно від параметрів стану і встановлення на цій основі закономірних графічних співвідношень між ними лежить в основі вчення про діаграми стану гетерогенних систем. Таким чином, діаграмою фазової рівноваги або діаграмою стану називають графічне зображення співвідношень між параметрами стану. Кожна точка на діаграмі стану має назву *фігуративної точки* і визначає числові значення параметрів, що характеризують даний стан системи. На відміну від будь-якої іншої діаграми, що зображає залежність між будь-якими величинами за допомогою кривих або поверхонь, у діаграмах стану кожна точка незалежно від місця її розташування має фізичне значення, тому що відповідає певному стану системи.

Діаграма стану дає відповідь на питання про те, скільки й які конкретно фази утворюють систему при даних значеннях параметрів стану.

Відповідно до вибору температури, тиску й концентрації як основних параметрів стану гетерогенної системи, однозначно приходимо до вибору вільної енергії Гіббса як основної термодинамічної функції, що її характеризує.

При наявності в системі тільки одного компонента в рівняння стану входять три змінні: температура – T , тиск – p і об'єм – V . Діаграми, за якими можна стежити за змінами всіх змінних називаються повними. Такі діаграми занадто громіздкі, частіше використовують проєкцію повної діаграми на площину " p - T ".

У двокомпонентних системах кількість змінних на одиницю більше – додається ще концентрація одного із компонентів x_1 . Мольна доля другого компонента x_2 визначається як $1-x_1$. Весь простір об'ємної " T - p - x " діаграми поділено поверхнями розподілу на області, що охоплюють такі поєднання значень T , p і x , при яких можуть існувати певні фази. У повсякденній роботі частіше використовують спрощені діаграми, а саме перерізи об'ємної діаграми площинами, що відповідають постійному тиску, або постійній температурі.

Для повного зображення рівноважних станів у трикомпонентних системах необхідні такі змінні: T , p , V , x_1 і x_2 . Мольна доля третього компонента визначається як $1-x_1-x_2$. Звичайно, як і в попередніх випадках, як незалежні змінні приймаються температура, тиск і мольні доли двох компонентів. Далі вводять спрощення, більшою частиною задають постійним тиск і за значеннями мольних долей двох компонентів і температури, будеться об'ємна діаграма; або ж задається постійний тиск і постійна температура, і за мольними долями двох компонентів будеться двовірсна діаграма, що описує залежність агрегатного стану від складу системи. Кожному складу трикомпонентної системи відповідає точка в концентраційному трикутнику, сторони якого відповідають подвійним системам, що входять до потрійної.

Для зображення складу чотирикомпонентної системи використовується концентраційний тетраедр. Його чотири площини відповідають чотирьом потрійним системам, які складають чотирикомпонентну. Крім тиску й температури в такій системі ще три незалежні змінні – склади трьох компонентів x_1 , x_2 і x_3 . Склад четвертого компонента є залежною змінною і обчислюється як $1-x_1-x_2-x_3$.

Побудовою діаграм стану не вичерпується цінність графічних методів вивчення фазових перетворень. Розвиток таких методів призвів до створення "фізико-хімічного аналізу".

В основі методу фізико-хімічного аналізу лежить вивчення функціональної залежності між чисельними значеннями тієї чи іншої фізичної властивості хімічної рівноважної системи та факторами, що визначають цю рівновагу. Найбільший інтерес викликають залежності властивостей від складу. Діаграма стану є прикладом такої залежності та являє залежність температури фазових перетворень від складу цієї системи.

На сьогодні фізико-хімічний аналіз охоплює методи, що дозволяють одержувати діаграми "склад–властивість" більш ніж для 40 фізичних властивостей. До них відносяться властивості теплові, електричні, оптичні, об'ємні, магнітні та властивості, що визначаються тиском пари та ін.

В основі сучасного фізико-хімічного аналізу лежать два принципи: неперервності і відповідності.

Принцип неперервності формулюється таким чином:

При неперервній зміні параметрів, що визначають стан системи, властивості окремих її фаз змінюються неперервно; при цьому властивості системи в цілому змінюються теж неперервно, але за умови, що не виникають нові фази і не зникають ті, що існують.

Коли в якій-небудь фазі змінного складу має місце хімічна взаємодія між речовинами, що її утворюють, то властивості фази змінюються неперервно. Якщо при деякому складі вся фаза цілком перетворюється в продукт реакції, то на неперервній кривій "склад–властивість" з'являється сингулярна точка, тобто точка, яка вказує на присутність індивідуальної хімічної сполуки. Тобто, сингу-

лярні точки дозволяють виявити присутність індивідуальних хімічних сполук у неперервному ряді складів складних систем.

Принцип відповідності може бути сформульований таким чином: кожному комплексу фаз, що перебувають у даній системі в рівновазі, відповідає на діаграмі певний геометричний образ.

Наприклад, у двокомпонентній системі одній рідкій фазі (розплавленим сумішам) відповідає частина площини діаграми; розплавленим компонентам – частини відрізків, комплексу твердої та рідкої фаз, які перебувають у стані рівноваги – точка; рідині, що насичена одним з компонентів – гілка кривої; комплексу рідкої та твердої фаз – площа; евтектичному комплексу, тобто комплексу з трьох фаз (рідкої та двох твердих) відповідає евтектична точка.

1.3. Хімічна термодинаміка гомогенних систем

Розчинами називають такі системи змінного складу, в яких одна речовина рівномірно розподілена в середовищі іншої або інших.

Розчин може мати будь-який агрегатний стан: твердий, рідкий, газоподібний. Тому розрізняють газові, рідкі та тверді розчини. Рідкі розчини розподіляють на дві групи: розчини електролітів і неелектролітів. У випадку газоподібної системи зазвичай йдеться про газову суміш, а не про газовий розчин.

Процес розчинення не являє собою простого розподілення молекул або іонів, тому що у більшості випадків він пов'язаний із взаємодією між різними частками. Це обумовлює природу розчину та ступінь його відхилення від ідеальних закономірностей.

Прості складові частини розчину, які можуть бути виділені в чистому вигляді та змішуванням яких можна одержати розчини будь-якого можливого складу, називаються *компонентами* розчину.

З термодинамічного погляду всі компоненти розчину рівноцінні, тому їх розподіл на розчинник і розчинену речовину є умовним. Звичайно розчинником називають компонент, що присутній у розчині в значно більшій кількості порівняно з іншими компонентами, або компонент, який у чистому вигляді при даних умовах має такий же агрегатний стан, як і розчин (якщо інші компоненти в чистому вигляді мають інший агрегатний стан).

У теорії розчинів розглядають два основні класи: ідеальні та неідеальні (реальні) розчини. Ідеальні розчини розподіляють на нескінченно розведені, в яких мольні долі всіх розчинених речовин близькі до нуля, і досконалі розчини, які залишаються ідеальними при будь-яких концентраціях. Термодинамічна класифікація ґрунтується на характері рівнянь для хімічних потенціалів компонентів розчину.

Так, ідеальний – це такий розчин, в якому для кожного компонента справедливе рівняння:

$$\mu_i^{id}(T, p, x) = \mu_i^o(T, p) + RT \ln x_i, \quad (1.30)$$

де $\mu_i^o(T, p)$ – хімічний потенціал i -го компонента в стандартному стані. Член $RT \ln x_i$ відповідає зміні хімічного потенціалу внаслідок змішування при утворен-

ні ідеального розчину. Якщо порівняти (1.30) та (1.23), то легко дійти висновку, що для ідеального розчину активність дорівнює концентрації.

Залежність хімічних потенціалів компонентів неідеального розчину від концентрації можна записати у вигляді:

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i^o(T, p) + RT \ln x_i \gamma_i, \quad (1.31)$$

де γ_i – коефіцієнт активності. Для ідеального розчину у усьому діапазоні концентрацій:

$$\gamma_i(T, p, x_1, \dots, x_{k-1}) = 1 \quad (i = 1, 2, \dots, k). \quad (1.32)$$

Нехай y – мольне значення деякої адитивної термодинамічної функції (U , H , F , G і т.д.). Мольна функція змішування y^m :

$$y^m = y(x_1, \dots, x_{k-1}, p, T) - \sum_i x_i y_i^o(p, T), \quad (1.33)$$

де Y_i^o – мольне значення термодинамічної функції для чистого компонента.

З визначення (1.33) слідує, що функція змішування враховує зміну термодинамічних функцій розчину при утворенні його з чистих компонентів.

Парціальна мольна функція змішування визначається різницею:

$$\bar{y}_i^m = \bar{y}_i - y_i^o. \quad (1.34)$$

Так як будь-яка адитивна величина зв'язана з парціальними величинами співвідношенням

$$y = \sum_{i=1}^k x_i \bar{y}_i, \quad (1.35)$$

то функцію змішування можна представити у вигляді

$$y^m = \sum_{i=1}^k x_i \bar{y}_i^m. \quad (1.36)$$

Для ідеальних розчинів:

$$\mu_i^m = \mu_i^{id} - \mu_i^o = RT \ln x_i. \quad (1.37)$$

Звідси, враховуючи зв'язок між парціальними та адитивними величинами (1.5), одержуємо вираз для ізобарно-ізотермічного потенціалу змішування:

$$G^{m(id)} = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i. \quad (1.38)$$

Цьому виразу відповідають нульові внутрішня енергія, ентальпія та об'єм змішування. Ентропія змішування при утворенні ідеального розчину:

$$S^{m(id)} = - \left(\partial G^{m(id)} / \partial T \right)_{p, x_1, \dots, x_k} = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i. \quad (1.39)$$

Для середньої мольної ентальпії й середнього мольного об'єму ідеального розчину можна записати:

$$H^{id} = \sum_{i=1}^k x_i \bar{H}_i^{id} = \sum_{i=1}^k x_i H_i^o, \quad (1.40)$$

$$V^{id} = \sum_{i=1}^k x_i \bar{V}_i^{id} = \sum_{i=1}^k x_i V_i^o.$$

У розчині, який стає ідеальним при достатньому розведенні, останні рівняння виконуються тільки при x_1 близькому до одиниці. У гранично розведеному розчині для розчинника:

$$\bar{H}_i^{*id} = H_i^o; \quad \bar{V}_i^{*id} = V_i^o, \quad (1.41)$$

але для розчинених речовин у загальному випадку:

$$\bar{H}_i^{*id} \neq H_i^o; \quad \bar{V}_i^{*id} \neq V_i^o. \quad (1.42)$$

де верхній індекс * вказує на належність до гранично розведеного розчину.

Якщо припустити, що парова фаза є сумішшю ідеальних газів, то для неї виконується закон Генрі: парціальний тиск пари розчиненої речовини пропорційний його мольній долі:

$$p_i^{id} = k_i x_i. \quad (1.43)$$

Для того, щоб врахувати міжатомну взаємодію в насиченій парі над розчином вводять поняття фугітивності, тоді:

$$\varphi_i = k_i x_i. \quad (1.44)$$

В ідеальному (досконалому) розчині $k_i = p_i^o$, де p_i^o – тиск насиченої пари речовини i . Тоді, враховуючи (1.43), одержуємо закон Рауля:

$$p_i^{id} = p_i^o x_i. \quad (1.45)$$

Слід відмітити, що залежність, яку знайшов Генрі при вивченні розчинності газів у рідинах, аналогічна закону Рауля. В обох випадках встановлюється пропорційність між тиском речовини в газовій суміші та концентрацією цієї речовини в розчині. Різниця полягає в тому, що Рауль розглядав речовину, що складала основну масу розчину, а Генрі – речовину, що складала лише малу долю маси розчину.

Загальний тиск пари розчину визначається законом Дальтона, який для двокомпонентного розчину має вигляд

$$p = p_1^o (1 - x_2) + p_2^o x_2 = p_1^o + (p_2^o - p_1^o) x_2 \quad (1.46)$$

тому загальний тиск пари ідеального бінарного розчину є лінійною функцією мольної долі.

У термодинаміці розчинів широко користуються так званими надлишковими величинами термодинамічних функцій. Різниця між термодинамічною функцією змішування Y^m для реального розчину і значенням цієї функції для ідеального розчину $Y^{m(id)}$ називається надлишковою термодинамічною функцією:

$$y^E = y^m - y^{m(id)}. \quad (1.47)$$

Ізобарно-ізотермічний потенціал при змішуванні компонентів, що призводить до утворення неідеального розчину, можна знайти з такого рівняння:

$$G^m = \sum_{i=1}^k x_i \mu_i^m = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \gamma_i, \quad (1.48)$$

і тоді надлишковий ізобарно-ізотермічний потенціал:

$$G^E = G^m - G^{m(id)} = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \gamma_i. \quad (1.49)$$

Для двокомпонентного розчину можна записати:

$$\begin{aligned} \mu_1^E &= RT \ln \gamma_1 \\ \mu_2^E &= RT \ln \gamma_2. \end{aligned} \quad (1.50)$$

Надлишкові термодинамічні функції тісно пов'язані з величинами, які експериментально вимірюються, такими як тиск пари над розчином, теплота змішування при постійному тиску та ін. Порівнюючи надлишкові термодинамічні властивості реальних розчинів, можна міркувати про міжмолекулярну взаємодію в них.

За характером відхилень від ідеальності розрізняють два граничних випадки.

1. Регулярні розчини, для яких

$$H^E \gg T |S^E|, \quad G^E \approx H^E. \quad (1.51)$$

У цьому випадку відхилення від ідеальності обумовлені головним чином теплою змішування.

2. Атермальні розчини, для яких

$$H^E \ll T |S^E|, \quad G^E \approx -TS^E. \quad (1.52)$$

У цьому випадку відхилення від ідеальності обумовлені значною мірою ентропійними змінами.

Істотне значення в розвитку термодинамічного опису фазових рівноваг мала модель регулярного розчину та її наступні модифікації. Ця модель ґрунтується на уявленні про незалежність енергії системи від характеру атомного розподілу і враховує тільки різницю в енергіях взаємодії різнойменних та однойменних атомів, що є найближчими сусідами. Регулярний розчин характеризується нульовими значеннями надлишкового об'єму та надлишкової ентропії змішування, а концентраційна залежність ентропії змішування визначається так, як і для ідеального розчину.

Надлишковий термодинамічний потенціал при утворенні регулярного розчину, а значить і його ентальпія, визначається відносно простим виразом

$$G^E \approx H^E = Wx_1x_2, \quad (1.53)$$

де W – параметр взаємодії, який може лінійно залежати від температури.

Відхилення розчинів від ідеальної поведінки виявляється в помітній асиметрії концентраційній залежності термодинамічних властивостей. Найбільш прості співвідношення можна вивести в припущенні, що параметр взаємодії лінійно змінюється зі складом. Незважаючи на те, що останнє припущення строго обґрунтувати не вдається, його широко використовують, бо в деяких випадках теоретичні висновки збігаються з експериментальними результатами.

У моделі субрегулярних розчинів припускається, що параметр взаємодії лінійно залежить від складу, а ентропія змішування збігається з ідеальною.

Нульове наближення квазіхімічної теорії дає вираз для надлишкового термодинамічного потенціалу такой же, як модель субрегулярних розчинів:

$$G^E = H^E = x_2(1-x_2)(W_0 - W_1x_2). \quad (1.54)$$

У регулярних розчинах теплота змішування за порядком величини близька до теплової енергії RT (~2500 Дж/моль) при звичайних температурах. Однак є клас реальних розчинів, у яких енергія взаємодії між молекулами на порядок і навіть більше може перевищувати теплову, унаслідок чого в розчині утворюються стійкі молекулярні конфігурації різного сорту (асоціати).

При теоретичному розгляді рівноважних властивостей таких розчинів в основному використовують метод, що базується на теорії асоціативних рівноваг, в якій розчин розглядається як суміш асоціатів різного роду і мономерів, а рівновага між ними визначається законом діючих мас. Залежно від ступеня наближення суміш асоціатів вважають ідеальною, регулярною, атермальною тощо. Цю теорію широко використовують для аналізу фазових рівноваг у системах, що мають напівпровідникові сполуки, де присутність асоціатів у рідкій фазі досить ймовірна.

При утворенні твердих розчинів атоми чи молекули компонента, який розчинюється, можуть розміщуватися в порожніх місцях ґраток розчинника між її вузлами. Такі фази називають твердими розчинами проникнення. Вони можуть утворюватися тільки за умови, що атоми компонента, який розчинюється, невеликі (у металах не більше 0,6 розміру атомів розчинника). З накопиченням компонента, що впроваджується, стійкість ґраток розчинника зменшується. Тому концентрація речовини, яка розчинюється, не може бути вищою за деяку **границю**, тобто має місце обмежена розчинність, наприклад, при розчиненні вуглецю в залізі.

При іншому способі кристалізації атоми, іони чи молекули речовини, що розчинюється, розміщуються у вузлах кристалічних ґраток замість атомів, іонів чи молекул розчинника. Такі фази називають твердими розчинами заміщення. При утворенні подібних твердих розчинів дуже важливо, щоб той компонент, що заміщає, і той, що заміщується, були достатньо близькі а) як за кристалграфічними властивостями, так і б) за розмірами часток. Якщо дотримуватися обох умов, то заміщення не викликає надмірних напружень у кристалічній ґратці, і стійкими є тверді розчини будь-якого складу. Це означає, що компоненти необмежено розчинні один в одному і можна одержати неперервний ряд твердих розчинів. Чим більша різниця властивостей компонентів, тим менша їх взаємна розчинність, що викликає обмежену взаємну розчинність, наприклад, якщо перша умова дотримується, а друга – ні.

Модель регулярних (субрегулярних) розчинів широко використовується для опису твердих розчинів заміщення. Для опису твердих розчинів проникнення була запропонована модель з двома підґратками. В одній із них взаємодія описується в межах наближення регулярних розчинів атомів металів, у другій – атомів елемента проникнення та вакансій.

1.4. Хімічна термодинаміка гетерогенних систем

Умовою рівноваги гетерогенної системи, яка складається з декількох компонентів, є рівність тисків і температур усіх складових системи, а також рівність хімічних потенціалів кожного з компонентів у всіх фазах (1.29):

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^r;$$

$$p^\alpha = p^\beta = \dots = p^r;$$

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^r;$$

$$\mu_k^\alpha = \mu_k^\beta = \dots = \mu_k^r.$$

Підраховуємо кількість рівнянь, що утворюють цю систему, а також незалежні змінні в цих рівняннях, не враховуючи при цьому перші два рядки, які представляють собою ряди тотожностей.

Кожний рядок складається з $(r-1)$ незалежних рівнянь. Кількість рядків у системі дорівнює k , а тому загальна кількість рівнянь дорівнює $k(r-1)$. Кількість незалежних концентрацій у кожній фазі дорівнює $(k-1)$, а загальна кількість незалежних концентрацій у всіх r фазах $r(k-1)$. Крім знайденої кількості концентрацій незалежними змінними є тиск і температура, тому загальна кількість незалежних змінних, що охоплюються системою рівнянь, дорівнює $r(k-1) + 2$.

Якщо кількість незалежних змінних дорівнює кількості рівнянь, які їх зв'язують, тобто:

$$r(k-1) + 2 = k(r-1), \quad (1.55)$$

то кожна незалежна змінна набуває деякого строго визначеного значення, і вся система може існувати тільки при єдиному можливому сполученні значень температури, тиску і концентрацій компонентів у всіх фазах.

Якщо ж кількість рівнянь менша за кількість незалежних змінних, то різниця лівої і правої частин рівняння (1.55)

$$f = r(k-1) + 2 - k(r-1) \quad (1.56)$$

являє собою кількість змінних, яким можна надавати довільне значення при даній кількості рівнянь, а значить, і при даній кількості фаз. Величина f називається кількістю термодинамічних ступенів свободи системи, або скорочено кількістю ступенів свободи системи.

Після перетворень можна записати:

$$f = k - r + 2. \quad (1.57)$$

Це рівняння було опубліковано Гіббсом у 1867 р. Воно виражає умови рівноваги гетерогенної системи при будь-якій кількості компонентів.

Якщо умови існування системи визначаються крім тиску й температури ще якимось змінним фактором інтенсивності, яке може набувати при рівновазі те чи інше, але однакове значення в усіх фазах, наприклад електричним потенціалом, то кількість незалежних змінних зростає на одиницю, а рівняння Гіббса набуває вигляду:

$$f = k - r + 3. \quad (1.58)$$

Якщо ж, навпаки, деякі з параметрів стану системи підтримуються постійними, то кількість незалежних змінних зменшується. Так при $T = \text{const}$ маємо $f = k - r + 1$, а при $T = \text{const}$ і $p = \text{const}$ рівняння набуває вигляду $f = k - r$.

Рівняння Гіббса виведено за умови, що кожна із складових речовин може без перешкод переходити з однієї фази в іншу. Це рівняння має назву правила фаз, яке може бути сформульовано таким чином. Кількість ступенів свободи рівноважної термодинамічної системи, на яку із зовнішніх факторів впливають

тільки тиск і температура, дорівнює кількості компонентів системи плюс два мінус кількість фаз.

Виходячи з визначення фази, одержимо, що в будь-якій рівноважній системі кількість кристалічних фаз дорівнює кількості різних типів кристалів, причому враховуються як кристали, які розрізняються за хімічним складом, так і різні кристалічні модифікації однакового хімічного складу. Фаза може складатися як з одного кристалу, так і з маси мілких кристалів одного типу. Кількість рідких фаз дорівнює кількості рідин різного складу, що утворюють окремі шари або розбиті на краплі. Кількість газоподібних фаз не обов'язково дорівнює одиниці. При низьких тисках, коли відстані між молекулами великі, всі гази і пари змішуються в будь-яких співвідношеннях, утворюючи одну фазу. Під високим тиском порядку тисячі атмосфер властивості газів та пари вже залежать від характеру міжмолекулярних сил, і в цих умовах суміш газів може розшаруватися.

Кількість фаз системи одержуємо, сумуючи кількості фаз рідких, твердих та газоподібних.

Кількість компонентів є найменшою кількістю складових речовин достатнім для визначення складу будь-якої фази системи. У найбільш простому випадку, коли система вміщує речовини, які хімічно не взаємодіють між собою, кількість компонентів дорівнює кількості складових речовин, тому що всі речовини мають бути використані при побудові фаз системи. Однак кожний компонент не має обов'язково входити до складу кожної фази. Якщо, наприклад, кількість компонентів у будь-якій фазі менше загальної кількості компонентів системи на 3, то це значить, що загальна кількість незалежних змінних зменшилась на 3 (відсутні 3 концентрації), але одночасно зменшилось на 3 і кількість рівнянь, які зв'язують незалежні змінні, так що, при виводі числа ступенів свободи, одержимо ту ж формулу Гіббса.

Розглянемо приклад трикомпонентної системи, компоненти якої не взаємодіють між собою. Якщо рідка фаза перебуває в рівновазі з трьома твердими, що кристалізуються з неї, то можна для цього випадку записати рівняння Гіббса $f = 3 - 4 + 2 = 1$. Це означає, що система може існувати в рівновазі, зберігаючи вихідну кількість фаз, після того, як одна із змінних величин, які входять у рівняння, змінить свою величину.

Припустимо, що це температура. Тоді зміняться тиск і концентрації всіх чотирьох фаз, які беруть участь у чотирифазній рівновазі, для того щоб така рівновага залишалась можливою. Видно, що всі перелічені величини тісно пов'язані між собою. Якщо задатися довільними значеннями деяких із них, примусимо інші набувати вже строго визначених значень.

Частіше розглядають ізобаричний переріз або випадок постійного тиску. Тоді кількість ступенів свободи $f = 3 - 4 + 1 = 0$ і маємо нонваріантну рівновагу, якій відповідають строго визначені значення всіх чотирьох змінних. Зміна будь-якої з них призведе до неможливості існування згаданої чотирифазної рівноваги без зміни тиску.

Якщо в трикомпонентній системі рідка фаза перебуває в рівновазі тільки з двома кристалічними, то кількість ступенів свободи $f = 3 - 3 + 2 = 2$. Це означає, що можна зберегти всі три фази, які утворилися, якщо задавати довільні значення двох змінних, причому їх вибір нічим не обмежений.

Оберемо, наприклад, тиск і температуру – тоді всі концентрації набувають строго визначеного значення. Якщо ж обрати загальний тиск всієї системи і

концентрацію одного з компонентів в одній із фаз, то можна знайти відповідну цій концентрації температуру даної фази, а значить і всієї системи, а при визначених T і p всі інші концентрації також мають визначені величини.

Наявність хімічних реакцій між речовинами, які утворюють систему, зменшують кількість компонентів і відповідно кількість ступенів свободи. Якщо маємо суміш газів, зв'язаних одним рівнянням реакції:



то кількість компонентів зменшується на одиницю і, отже, кількість ступенів свободи дорівнює $f = 2 - 1 + 2 = 3$. Обираємо, наприклад, довільно три концентрації. Три концентрації повністю визначають константу рівноваги, а вона, у свою чергу, однозначно пов'язана з температурою. Отже, три довільно обрані концентрації визначають і температуру. Тиск, у свою чергу, визначається концентраціями і температурою газів.

Якщо концентрації трьох газів додатково зв'язані рівнянням $[\text{H}_2] = [\text{I}_2]$, то кількість незалежних змінних зменшується на два: $3 - 2 = 1$ і кількість ступенів свободи дорівнює $f = 1 - 1 + 2 = 2$.

Можемо, наприклад, довільно задати кількість молей HI у літрі і температуру. Заданій температурі відповідають визначена величина константи рівноваги. Знаючи K_c і $[\text{HI}]$, знаходимо добуток $[\text{I}_2][\text{H}_2]$, а потім і кожну з концентрацій, оскільки вони рівні.

У гетерогенних системах, прикладом яких може бути система CaCO_3 , CaO і CO_2 , зменшення кількості компонентів може відбутися тільки за рахунок хімічної реакції:



Рівняння кількостей молей CaO і CO_2 не означає рівностей концентрацій цих речовин у будь-якій із фаз. Тому кількість компонентів не може бути додатково зменшена, як було у випадку гомогенної системи – газової суміші.

1.5. Хімічна рівновага. Константи рівноваги. Принцип Ла Шательє

Якщо в гомогенній багатокомпонентній системі, наприклад, у суміші декількох газів відбувається хімічна реакція при постійному тиску і при постійній температурі, то ізобарно-ізотермічний потенціал всієї системи змінюється зі зникненням вихідних речовин і утворенням кінцевих продуктів. Розглянемо реакцію:



Вихідну речовину будемо позначати індексом 1, а кінцеву – 2. Оскільки вихідна речовина витрачається, а кінцева утворюється, то:

$$dG = -\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2. \quad (1.61)$$

З урахуванням стехіометрії $\frac{1}{2}dn_1 = dn_2 = dn$ і:

$$dG = -2\mu_1 dn + \mu_2 dn. \quad (1.62)$$

Якщо суміш речовин прийшла до рівноваги, то потенціал всієї системи досяг мінімуму і тому $dG = 0$. Тоді маємо:

$$-2\mu_1 dn + \mu_2 dn = 0, \quad (1.63)$$

або

$$-2\mu_1 + \mu_2 = 0. \quad (1.64)$$

Оскільки $\mu = \mu^0 + RT \ln p$, одержимо:

$$-2\mu_1^0 - 2RT \ln p_1 + \mu_2^0 + RT \ln p_2 = 0 \quad (1.65)$$

або

$$\ln \frac{p_2}{p_1^2} = \frac{2\mu_1^0 - \mu_2^0}{RT}, \quad (1.66)$$

де p_1 і p_2 – парціальні тиски в стані рівноваги.

Права частина цього рівняння при постійній температурі – величина постійна, яку можна замінити на деяку функцію температури $\ln K_p$. Після потенціювання одержимо:

$$\frac{p_2}{p_1^2} = K_p. \quad (1.67)$$

Величина K_p називається константою рівноваги при постійному тиску. Вона залежить тільки від температури. Константа рівноваги зв'язує парціальні тиски всіх речовин, які беруть участь у реакції, і не можна змінити парціальний тиск жодної з них, щоб це не викликало відповідну зміну парціальних тисків усіх учасників реакції і не призвело б до попереднього числового значення константи рівноваги при даних умовах. Такий зміст закону діючих мас.

У тих випадках, коли реакція йде при постійному об'ємі, склад реакційної суміші в стані рівноваги зручно виражати через концентрації. Відповідна константа рівноваги K_c :

$$K_c = \frac{c_2}{c_1^2} = \frac{p_2 / RT}{(p_1 / RT)^2} = K_p (RT)^{2-1} \quad (1.68)$$

називається константою рівноваги при постійному об'ємі. Вона теж залежить тільки від температури.

У загальному вигляді значення констант K_p і K_c представлені такими рівняннями:

$$K_p = \frac{p_1^{V_1'} p_2^{V_2'} \dots}{p_1^{V_1} p_2^{V_2} \dots}, \quad (1.69)$$

$$K_c = \frac{c_1^{V_1'} c_2^{V_2'} \dots}{c_1^{V_1} c_2^{V_2} \dots}$$

де p_1 і p_2 – парціальні тиски вихідних речовин, p_1' , p_2' ... – парціальні тиски кінцевих речовин; c_1 , c_2 – концентрації вихідних речовин; c_1' , c_2' – концентрації кінцевих речовин; V_1 , V_2 – стехіометричні коефіцієнти вихідних речовин, V_1' , V_2' – стехіометричні коефіцієнти кінцевих речовин.

Знаючи константу рівноваги і склад вихідної системи можна розрахувати склад системи після досягнення рівноваги.

Ле Шательє сформулював принцип, згідно з яким система, що перебуває в стані рівноваги, чинить опір дії зовнішніх факторів, тобто при зміні якогось параметра в рівноважній системі починають відбуватися такі процеси, що цю зміну якоюсь мірою компенсують. Розглянемо, як впливають на хімічну рівновагу зміна температури, тиску та концентрації компонентів.

Константа рівноваги K_p залежить від температури у згоді з рівнянням *ізобари хімічної реакції*:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}. \quad (1.70)$$

Згідно з цим рівнянням з підвищенням температури константа рівноваги збільшується для ендотермічного процесу, тобто з підвищенням температури (наприклад за рахунок підводу тепла з оточуючого середовища) у системі починають проходити ендотермічні процеси, що поглинають енергію. Навпаки, при $\Delta H < 0$ значення K_p збільшується зі зниженням температури, і в цьому випадку система виробляє теплоту, щоб компенсувати зниження температури.

Рівняння (1.70) дозволяє розрахувати зміну величини константи рівноваги при переході від температури T_1 до температури T_2 , якщо відоме значення ΔH реакції.

Збільшення тиску система компенсує за рахунок перебігу хімічної реакції, яка характеризується зменшенням загального числа молекул газу. Це наочно видно з рівняння (1.68): $K_c = K_p(RT)^{-\Delta V}$, K_p не залежить від тиску. При від'ємному значенні ΔV K_c збільшується із підвищенням тиску. Навпаки, при $\Delta V > 0$ рівновага зі збільшенням тиску зміщується в напрямі зворотної реакції. Для перебігу прямої реакції в цьому випадку вигідне зменшення тиску.

Вплив зміни концентрації (парціального тиску) якогось із компонентів на рівновагу можна простежити за допомогою рівняння *ізотерми хімічної реакції*:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_1^{v_1} P_2^{v_2} \dots}{P_1^{v_1} P_2^{v_2} \dots}, \quad (1.71)$$

При рівновазі ($\Delta G = 0$) збільшимо концентрацію одного з реагентів, наприклад c_1 . Це веде до збільшення знаменника другого члена в рівності (1.71) і, відповідно, дає від'ємний внесок у вільну енергію Гіббса. Отже ΔG набуде від'ємного значення і відбуватиметься прямий процес, за рахунок чого концентрація компонента c_1 зменшується. Навпаки, якщо збільшити концентрацію якогось із продуктів, це дасть додатний внесок у вільну енергію, а при $\Delta G > 0$ відбуватиметься зворотна реакція, що зменшить концентрацію продуктів реакції.

Принцип Ле-Шательє поширюється не тільки на хімічні реакції. Так, при нагріванні замкнутого об'єму, що містить воду й пару, збільшення температури частково стримується тим, що деяка кількість води переходить у пару, поглинаючи при цьому теплоту випаровування.

Якщо, прикладаючи зовнішні сили, декілька зменшити об'єм рівноважної системи, яка складається з речовин у рідкому та кристалічному стані, то частина речовини перейде з одного стану в інший. При цьому перехід відбувається в

напрямі зменшення об'єму. Так, у системі "вода–лід" вода щільніше, і лід буде плавитися, а в системі з рідкої та кристалічної сірки, де щільніше кристали, буде відбуватися додаткова кристалізація. Обидва перетворення частково протидіють підвищенню тиску в системі.