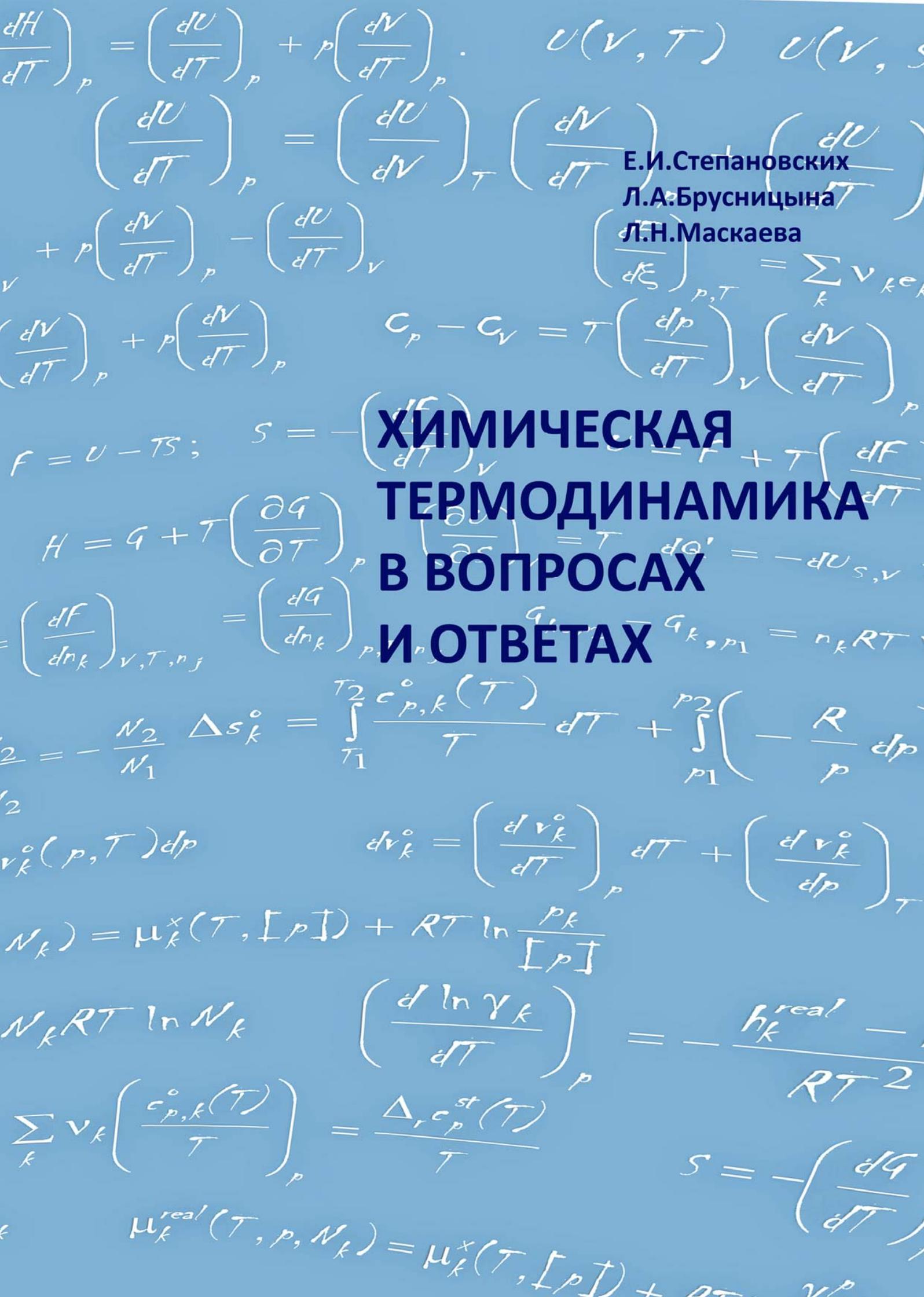


Е.И.Степановских
Л.А.Брусницына
Л.Н.Маскаева

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА В ВОПРОСАХ И ОТВЕТАХ



Министерство образования и науки Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына, Л. Н. Маскаева

Химическая термодинамика в вопросах и ответах

Учебное пособие

Екатеринбург
2014

УДК 544(076.5)
ББК 24.5я73-5
С 79

Рецензенты:

доктор хим.наук, проф. кафедры общей неорганической химии **Л. С. Молочников**
(Уральский лесотехнический университет)

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник **М. Г. Зуев**
(Институт химии твердого тела УрО РАН)

Научный редактор

доктор хим. наук, проф. **В.Ф. Марков**

Степановских, Е. И.

С79 Химическая термодинамика в вопросах и ответах: учебное пособие /
Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына, Л. Н. Маскаева – Екатеринбург: ООО
«УИПЦ», 2014.–220 с.

ISBN 978-5-4430-0061-9

Рассмотренные материалы будут полезны студентам бакалаврам и магистрам для самостоятельной работы при подготовке к практическим занятиям по дисциплине «Физическая химия», для прохождения различных контролей: тестов, контрольных работ, зачета, экзамена. Приведены наиболее часто встречающиеся контрольные вопросы и примерные ответы на них.

Приведен список литературы, способствующий лучшей проработке каждой рассматриваемой темы.

Библиогр.: 26 назв. Табл.2. Рис. 46.

УДК 544(076.5)
ББК 24.5я73-5

ISBN 978-5-4430-0061-9

©Уральский федеральный университет, 2014

©Авторы, 2014

ВВЕДЕНИЕ

Процесс изучения физической химии состоит не только из слушания лекционного материала и решения задач домашних и расчетных работ. Большая роль в настоящее время отводится самостоятельной работе студентов.

Самостоятельно работать над выполнением расчетной работы – это значит изучить предлагаемые примеры решения типовых задач, понять, к какому типу относится задача своего варианта и по подобию приведенных примеров ее решить.

Как показывает многолетний опыт преподавательской работы, гораздо более сложной является самостоятельная работа студентов по изучению теоретического материала. Нужно не просто прочитать и запомнить прочитанное, нужно понять законы и способы их применения для описания реальных систем. Не всегда, даже выучив теоретический материал, студент может ответить на поставленные преподавателем вопросы, потому что не может понять, как именно, с привлечением каких понятий и законов, нужно отвечать. Особенно большие трудности возникают у студентов в последнее время, с переходом на контроль обучения в школе в виде ЕГЭ.

Авторы этого учебного пособия решили представить теоретический материал курса физической химии в виде ответов на наиболее часто задаваемые при различных контролях (тестах, контрольных работах, зачетах, экзаменах) вопросы. На взгляд авторов, предлагаемый вариант изложения теоретического материала будет довольно полезным и интересным, тем более, что в число вопросов входят и те, которые непосредственно присутствуют в экзаменационных билетах, или в билетах текущего контроля. Такой стиль изложения материала давно известен, в частности он успешно использован в [1], где рассмотрены вопросы электрохимии и кинетики. В данном учебном пособии речь пойдет о химической термодинамике.

Следует отметить, что теоретический материал, представленный в пособии, шире, чем читаемые по курсу лекции. Он составлен при использовании многочисленных современных литературных источников [2–26]. Это позволит студентам углубить и расширить свои знания по дисциплине и успешно пройти мероприятия текущей аттестации и хорошо подготовиться к промежуточной аттестации – зачету или экзамену.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И УРАВНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Первое начало термодинамики. Теплоемкость

Контрольные вопросы и задания

1. Кто автор первого закона термодинамики?
2. Приведите наиболее общую математическую запись 1 закона термодинамики для любой системы.
3. Как математически можно записать 1 закон термодинамики для изолированной системы? для закрытой системы? для открытой системы?
4. Что такое внутренняя энергия системы?
5. Можно ли найти абсолютное значение внутренней энергии?
6. Что такое функция состояния и функция перехода?
7. Что такое энтальпия?
8. Что такое теплоемкость? Приведите определительные выражения для изобарной и изохорной теплоемкостей.
9. Как теплоемкость чистого вещества зависит от температуры?
10. Какие известны эмпирические правила для расчета теплоемкостей?
11. На примере системы, представляющей собой чистый идеальный газ, покажите применимость 1 закона термодинамики для описания ее состояния.

Краткие ответы

1. Первый закон термодинамики – это, по сути, закон сохранения энергии. Первый закон термодинамики носит постулативный характер. То есть его не вывели, а постулировали. Он базируется на многочисленных опытах, и его верность проверяется путем сопоставления вытекающих из него следствий с опытом. Пока в истории науки не найдено опытных данных, противоречащих этому закону.

В 1755 году Французская АН отказалась впредь рассматривать всякие механические устройства, в которых возможность осуществления работы предполагалась бы без затраты энергии, то есть вечные двигатели первого рода.

Но вплоть до середины XX века учеными допускалась возможность ниспровержения первого закона за счет дальнейшего развития и углубления физики.

Открытие радиоактивности в начале XX века вызвало дискуссию о справедливости первого закона термодинамики, в 1924 году Бор, Крамерс и Слэдс выдвинули идею о том, что для микропроцессов, а именно для процессов излучения и поглощения энергии закон соблюдается не всегда. Эффект Комптона (рассеяние рентгеновских лучей при соударении кванта рентгеновских лучей со свободным электроном) дважды явился основой научной дискуссии по всеобщности первого закона термодинамики. Сразу же после открытия этого эффекта, в 1925 году Боте и Гейгером были проведены опыты, показавшие, что закон справедлив и для микропроцессов, поскольку угол отлета электрона был распределен не случайно (как это было бы, если бы закон имел статистический характер и не был всеобщим), а строго под определенным углом.

В 1936 году американским ученым Шенклэндом снова были проведены опыты по применимости первого закона термодинамики опять в эффекте Комптона и снова научная общественность была привлечена к дискуссии, которую закончили строгой и непредвзятой проверкой доводов Шенклэнда в четырех лабораториях мира. Была доказана неправильность выводов Шенклэнда и подтверждена всеобщность первого закона термодинамики. Наверное, это была не последняя попытка ниспровержения закона.

Как был сформулирован сам закон. В 1842-1850 годах Майер, Джоуль и Гельмгольц открыли принцип эквивалентности теплоты и работы, на основе которого и был впоследствии сформулирован закон сохранения энергии или первый закон термодинамики.

Немецкий врач Роберт Майер будучи судовым врачом на корабле, который плыл из Европы на остров Ява, заметил, что венозная кровь матросов в тропических широтах имеет более светлую окраску, чем кровь этих же людей на севере. Окраска зависит от содержания в крови оксигемоглобина – комплекса кислорода с гемоглобином. Чем оксигемоглобина остается больше, значит наблюдается снижение расхода оксигемоглобина на реакцию биоокисления глюкозы. То есть происходит замедление биоокисления, так как поддержания постоянной температуры тела в тропиках (понижена теплоотдача) требуется меньшее количество пищи.

Майер, пришел к выводу, что теплота сгорания пищи расходуется на поддержание постоянной температуры тела и на выполнения мускульной работы.

К сожалению новизна идей и высказываний Майера не только не получили признания, но и подверглись резкой критике. Это привело к сильным переживаниям ученого, он пытался покончить жизнь самоубийством. Ему также пришлось отстаивать свой приоритет на формулировку первого закона термодинамики. Первая статья была послана редактору, который не стал ее печатать, и лишь 36 лет спустя, в посмертных бумагах этого редактора она была найдена. Именно в ней Майер впервые говорит о том, что различные формы движения материи едины и переходят друг в друга.

Многие ученые пришли в своих выводах к первому закону термодинамики: тут необходимо упомянуть и Джемса Джоуля и Германа Гельмгольца, который впервые дал математическую трактовку этого закона. Кстати, именно после работ Гельмгольца закон стал общепризнанным.

2. Рассмотрим случай, когда система участвует в самых разных взаимодействиях с окружающей средой. Каждый такой вид взаимодействия характеризуется понятием *работа*. Это может быть механическая работа (работа расширения); работа переноса заряда; работа изменения площади поверхности; работа поляризации вещества. Большинство авторов современных учебников по физической химии полагают, что работа (W) – это форма передачи энергии от одного тела к другому, не связанная с переносом теплоты или вещества. А теплота (Q) – это форма передачи энергии от более нагретого тела к менее нагретому, не связанная с переносом вещества и совершением работы. И теплота и работа относятся к функциям перехода (функциям процесса).

Опыт показывает, что, несмотря на то, что каждая в отдельности работа (соответствующая какому-либо виду взаимодействия) зависит от пути процесса, суммарная работа не зависит от этого пути, а определяется только начальным и конечным состоянием системы. То есть сумма всех элементарных работ (δW_m), совершаемых системой и над системой, является полным дифференциалом некоторого присущего системе свойства, называемого внутренней энергией и обозначаемого буквой U . Математическая запись первого закона термодинамики (или первого начала термодинамики) будет иметь

вид:

$$dU = \sum_m \delta W_m, \quad (1.1)$$

где dU – дифференциал внутренней энергии, а под знаком суммы приведены элементарные работы, произведенные при разных взаимодействиях системы с окружающей средой.

Интегрирование уравнения (1.1) дает

$$\Delta U = \sum_m W_m.$$

Причем изменение внутренней энергии найдется как разность между значениями внутренней энергии в состоянии 1 и значением внутренней энергии в состоянии 2.

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

3. Первый закон (первое начало) термодинамики:

энергия изолированной системы постоянна:

$$dU_{\text{изол}} = 0; \quad U_{\text{изол}} = \text{const}.$$

В неизолированной системе энергия может изменяться за счет:

- а) совершения системой работы над окружающей средой;
- б) теплообмена системы с окружающей средой.

Математическая формулировка первого закона для закрытых систем в дифференциальной форме:

$$dU = \delta Q + \delta W. \quad (1.2)$$

В интегральной форме

$$\Delta U = Q + W.$$

Буквы δ в уравнениях отражают тот факт, что Q и W – не являются функциями состояния, они служат формами передачи энергии и связаны с процессами, а не с состояниями системы. Их называют также функциями перехода (функциями процесса) и бесконечно малое изменение теплоты и работы не является полным дифференциалом. В системе СИ размерность работы, теплоты и энергии – джоуль (Дж). Если речь идет о мольных значениях этих функций, то размерность – джоуль на моль (Дж/моль). По рекомендациям ИЮПАК будем считать положительной теплоту, полученную системой, и работу, совершенную над ней: т.е. то, что увеличивает внутреннюю энергию, то положительно.

Для открытых систем первый закон принято записывать в виде

$$dU = \delta Q + \delta W + \sum_k \mu_k dn_k, \quad (1.3)$$

где последняя сумма характеризует процесс обмена веществом между системой и внешней средой. Условно эту сумму можно назвать «химической работой», а коэффициент пропорциональности μ_k называется химическим потенциалом. Следует отметить, что уравнение (1.3) соответствует системе, в которой не происходит химического превращения.

Сумму всех работ за исключением работы расширения ($W_{\text{мех}}$) иногда называют полезной работой ($W_{\text{полезн}}$). Если из всех внешних сил на систему действует только внешнее давление (p_{ex}), то при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 обратимым путем работу расширения можно вычислить по уравнению

$$W_{\text{мех}} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ex}} dV . \quad (1.4)$$

Если процесс расширения обратим, то внешнее давление отличается от давления системы (например, газа) на бесконечно малую величину: $p_{\text{ex}} = p_{\text{in}} - dp$, и в формулу (1.4) можно подставлять давление самой системы (p_{in}), которое определяется по уравнению состояния.

Часто рассматривают системы, в которых совершается только работа расширения, а так называемая полезная работа не рассматривается. Тогда уравнение первого закона термодинамики будет следующим:

$$dU = \delta Q - pdV + \sum_k \mu_k dn_k . \quad (1.5)$$

4. Внутренняя энергия – это совокупность всех видов энергии частиц в системе. Внутренняя энергия является частью полной энергии (в полную энергию входят кинетическая энергия, потенциальная энергия и внутренняя энергия).

Рассматриваемые нами системы состоят из большого количества частиц (атомов, молекул, ионов), находящихся в непрерывном движении. В соответствии с формой движения частиц различают поступательную и вращательную энергию молекул, колебательную энергию атомов и групп атомов в молекуле, энергию движения электронов, внутриядерную и другие виды энергии.

Внутренняя энергия системы зависит от природы вещества, его массы, параметров состояния системы. Внутренняя энергия – экстенсивное свойство. Внутренняя энергия является функцией со-

стояния, то есть изменение ее не зависит от промежуточных стадий пути, а определяется лишь значением внутренней энергии в начальном состоянии и значением внутренней энергии в конечном состоянии.

Это положение вытекает из закона сохранения энергии, согласно которому энергия не исчезает и не возникает вновь из ничего при протекании процесса, она лишь может переходить из одной формы в другую в строго эквивалентных количествах.

Раз внутренняя энергия функция состояния, то бесконечно малое изменение ее – полный или точный дифференциал.

5. Абсолютное значение внутренней энергии, равно как и величин в определительные формулы, в которые она входит, найти нельзя, так как нельзя даже мыслимо представить себе нулевой уровень внутренней энергии. В связи с этим при расчетах всегда оперируют изменениями внутренней энергии.

6. Термодинамические функции делят на *функции состояния*, которые зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено; *функции перехода*, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение системы.

Примеры функции состояния: внутренняя энергия, энтропия. Термодинамические переменные – объем, давление и температура – тоже функции состояния, так как они однозначно характеризуют состояние системы. Примеры функций перехода – теплота и работа.

7. Наряду с внутренней энергией в термодинамике при рассмотрении многих процессов удобно использовать такую функцию, как энтальпия. Определительное выражение для энтальпии имеет вид

$$H = U + pV , \quad (1.6)$$

где U – внутренняя энергия; p – давление ; V – объем системы.

Так как в правой части уравнения все функции являются функциями состояния, то и сама энтальпия тоже является функцией состояния, то есть ее изменение не зависит от пути протекания этого изменения, а определяется лишь значением энтальпии в начале процесса и в конце процесса. Следовательно, бесконечно малое изменение энтальпии будет полным дифференциалом. Энтальпия имеет ту же размерность, что и внутренняя энергия, это тоже экстенсивное

свойство, то есть оно зависит от массы системы.

Первый закон термодинамики для закрытой системы без химического превращения, записанный относительно энтальпии имеет следующий вид:

$$dH = \delta Q + Vdp. \quad (1.7)$$

8. Теплота может переходить в систему при нагревании. Для расчета теплоты используют понятие *теплоемкости* (C), которая определяется следующим образом:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \quad (1.8)$$

где δQ – бесконечно малое количество теплоты, сообщенное системе для изменения ее температуры на dT .

Рассмотрим закрытую систему без химического превращения. Первый закон термодинамики для такой системы

$$dU = \delta Q - pdV.$$

Из (1.8) выразим приращение теплоты

$$\delta Q = CdT,$$

с другой стороны, согласно второму началу термодинамики для обратимых процессов $\delta Q = TdS$.

После несложных преобразований имеем:

$$dU = CdT - pdV. \quad (1.9)$$

Из (1.9), если система при $V = \text{const}$:

$$dU_V = C_V dT - \underbrace{pdV}_{=0}. \quad (1.10)$$

Отсюда вытекают два определительных выражения для изохорной теплоемкости:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V ; \quad C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V .$$

Определительные выражения для изобарной теплоемкости можно получить из первого закона термодинамики, выраженного через энтальпию:

$$\begin{aligned} dH &= \delta Q + Vdp, \\ dH &= CdT + Vdp. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Если система при $p = \text{const}$, то

$$dH_p = C_p dT + \underbrace{V dp}_{=0} . \quad (1.12)$$

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

Теплоемкость – экстенсивное свойство.

Полная теплоемкость (или теплоемкость системы) обозначается C , эта величина имеет размерность Дж/К;

Мольная теплоемкость обозначается c (в зависимости от условий опыта это может быть c_p или c_v). Мольная теплоемкость имеет размерность Дж/(моль·К); Между полной теплоемкостью и мольной теплоемкостью существует соотношение:

$$C = n c ,$$

где n – число молей вещества.

Удельная теплоемкость обозначается $c_{уд}$, она имеет размерность Дж/(кг·К). Здесь также возможны дополнительные обозначения в зависимости от условий опыта: $c_{p,уд}$ и $c_{v,уд}$.

Между полной теплоемкостью и удельной теплоемкостью существует соотношение:

$$C = m c_{уд} ,$$

где m – масса системы.

9. Теплоемкость зависит от природы вещества, его агрегатного состояния, от температуры.

На рис.1.1 показана в общем виде зависимость мольной изобарной теплоемкости вещества от температуры.

Эта зависимость получается при подстановке произвольных значений температуры в эмпирически наблюдаемые и приведенные в справочной литературе температурные ряды.

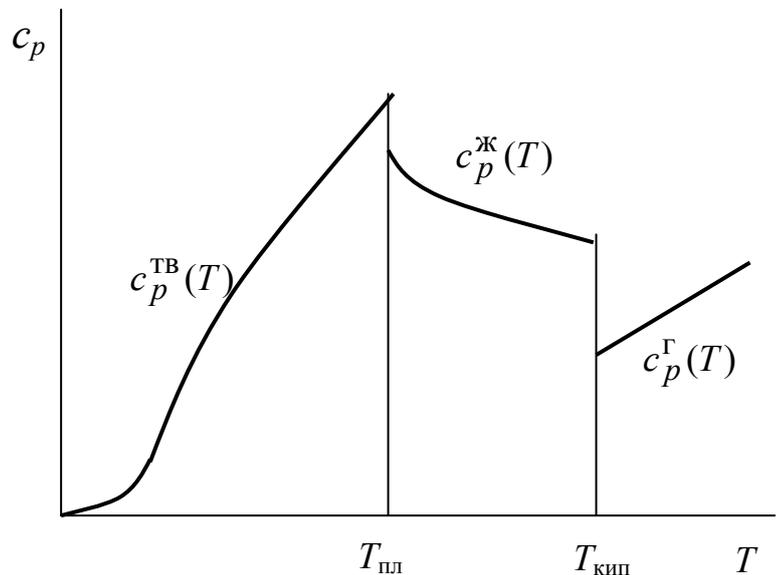


Рис. 1.1. Температурная зависимость мольной изобарной теплоемкости

При температуре, меньшей, чем температура плавления ($T < T^{\text{пл}}$), температурная зависимость мольной изобарной теплоемкости вещества $c_p^{\text{ТВ}}(T)$

$$c_p^{\text{ТВ}}(T) = a^{\text{ТВ}} + b^{\text{ТВ}}T + c^{\text{ТВ}}T^2 + c'^{\text{ТВ}}T^{-2}. \quad (1.13)$$

При температуре, находящейся в интервале от температуры плавления до температуры кипения ($T^{\text{пл}} < T < T^{\text{кип}}$), вещество будет в жидком состоянии и температурная зависимость мольной изобарной теплоемкости будет следующей:

$$c_p^{\text{Ж}}(T) = a^{\text{Ж}} + b^{\text{Ж}}T + c^{\text{Ж}}T^2 + c'^{\text{Ж}}T^{-2}. \quad (1.14)$$

И, наконец, при температуре выше температуры кипения ($T^{\text{кип}} < T$), когда вещество находится в газообразном виде, зависимость мольной изобарной теплоемкости от температуры имеет вид

$$c_p^{\text{Г}}(T) = a^{\text{Г}} + b^{\text{Г}}T + c^{\text{Г}}T^2 + c'^{\text{Г}}T^{-2}. \quad (1.15)$$

Для идеальных газов мольная изохорная теплоемкость не зависит от температуры и равна:

для одноатомных идеальных газов $c_v = 3/2 R$;

для двухатомных идеальных газов $c_v = 5/2 R$;

для нелинейных трехатомных и многоатомных молекул $c_v = 3 R$.

Для идеальных газов справедливо уравнение Майера

$$c_p - c_v = R. \quad (1.16)$$

Иногда мольную теплоемкость какого-либо вещества можно рассчитать по формуле:

$$c_p = \sum_k c_{p,\text{ат},k} n_k,$$

где $c_{p,\text{ат},k}$ — атомная теплоемкость атомов вида k , входящих в молекулу рассматриваемого вещества (справочная величина);

n_k — число атомов вида k в молекуле.

10. Известны следующие эмпирические правила расчета теплоемкости:

правило Дюлонга и Пти (1819). Атомная теплоемкость при постоянном объеме для любого простого твердого вещества равна 25 Дж/(мольК);

правило Неймана-Коппа (или правило аддитивности). Согласно этому правилу теплоемкость низкокипящего химического соединения будет равна

$$C_p = 25 n,$$

где n – число атомов, входящих в молекулу.

Правило Келли применяется в основном для высококипящих жидкостей.

$$C_p = 32,43 n.$$

Теплоемкость жидкостей – сложная функция температуры, которую пока не могут вывести теоретически, что связано с отсутствием совершенной теории жидкого состояния.

11. Рассмотрим приложение первого закона термодинамики к процессам протекающим в идеальных газах.

Для идеального газа экспериментально обнаружено, что внутренняя энергия не зависит от объема, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, и не зависит от

давления, $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$. Запишем выражение первого закона термодинамики для различных процессов, протекающих в идеальных газах в

закрытой системе, в которой принимается во внимание только работа расширения.

В изотермических процессах с участием идеального газа внутренняя энергия не изменяется и работа расширения происходит только за счет поглощаемой теплоты

$$\Delta U = Q + W = 0.$$

В изохорном процессе величина работы будет равна нулю, а теплота численно будет равна внутренней энергии, считается, что теплота в этом случае приобретает свойства функции состояния

$$W = 0; \quad \Delta U_v = Q_v.$$

В изобарном процессе выразим бесконечно малое изменение теплоты и учтем определительное выражение для энтальпии

$$dQ_p = dU + dW = dU + pdV = d(U + pV) = dH_p.$$

Здесь теплота также приобретает свойства функции состояния и численно равна изменению энтальпии.

1.2. Второй закон термодинамики. Расчет изменений энтропии в системах без химического превращения

Контрольные вопросы и задания

1. Кто ввел в науку понятие энтропия?
2. На какой вопрос отвечает второй закон термодинамики?
3. Приведите математическое выражение 2 закона термодинамики.
4. Что такое «некомпенсированная теплота»? в чем неточность этого словосочетания?
5. Расскажите о дискуссии, посвященной тепловой смерти Вселенной, о демоне Максвелла.
6. Расскажите о статистическом характере энтропии.
7. Можно ли с точки зрения статистического толкования энтропии прийти к постулату Планка?
8. На основании каких опытов Нернстом была сформулирована тепловая теорема? В чем ее суть?
9. Приведите неравенство Клаузиуса и расскажите о величинах в него входящих
10. Можно ли каким-нибудь способом измерить энтропию?
11. Если в системе поддерживается постоянное давление, то как можно рассчитать изменение энтропии такой системы?
12. Как можно рассчитать изменение энтропии системы, если в системе наблюдается фазовый переход?
13. Можно ли вычислить абсолютное значение энтропии и каким образом?

Краткие ответы

1. Энтропия, обозначаемая буквой S , экстенсивное свойство системы, была введена Р. Клаузиусом, при анализе материала по тепловым двигателям, первоначально в виде так называемой "приведенной теплоты"— то есть математически:

$$S = Q/T, \quad (1.17)$$

где Q — количество тепла, которым обменивается система с окружающей средой при совершении обратимого процесса.

Исходя из этой формулы легко видеть размерность энтропии: джоуль на Кельвин, (Дж/К), а если мы рассматриваем мольную ве-

личину, то джоуль деленный на произведение Кельвина и моль (Дж/(моль К)).

Энтропия всей системы может быть найдена суммированием значений энтропий всех составных частей системы:

$$S = \sum_k S_k. \quad (1.18)$$

Клаузиусом было доказано, что, несмотря на то, что теплота зависит от пути процесса, величина отношения теплоты к абсолютной температуре, не зависит от пути процесса, то есть является функцией состояния. Эта функция состояния была названа энтропией.

Раз так, то бесконечно малое изменение энтропии является полным дифференциалом. Конечное же изменение энтропии в результате какого-то процесса может быть найдено, как

$$\Delta S = \int_1^2 dS = S_2 - S_1. \quad (1.19)$$

Совмещая выражение (1.19) с определительным для энтропии выражением, записанным для бесконечно малых величин

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.20)$$

запишем общую формулу для расчета изменения энтропии в ходе процесса:

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.21)$$

Формулы (1.19) – (1.21) – основные формулы для расчета энтропии. Раскрыв смысл δQ в каждом конкретном случае можно рассчитать и изменение энтропии ΔS .

2. Первый закон термодинамики не касается характера процессов, возможности их осуществления и направления протекания. Ответ на вопросы, какие процессы при определенных условиях будут протекать самопроизвольно, при каких условиях в системе наступит состояние равновесия дает второй закон термодинамики.

3. Второй закон термодинамики, также как и 1 закон термодинамики носит постулативный характер. Он не выведен теоретически, а просто постулирован, на основании осмысления огромного экспериментального материала накопленного за человеческую историю. Правильность его подтверждается соответствием следствий из

него практике.

Известно несколько формулировок второго закона термодинамики. Для решения практических задач в химии наиболее подходит такая формулировка:

у всякой изолированной системы, находящейся в неравновесном состоянии, энтропия с течением времени возрастает, ее рост продолжается до тех пор, пока система не достигнет равновесного состояния.

Это и есть второй закон термодинамики или как его еще называют закон возрастания энтропии. Математически его можно записать в форме:

$$dS_{\text{изол}} \geq 0 .$$

где знак неравенства относится к неравновесному состоянию, а знак равенства к равновесному.

Энтропия изолированной системы может только возрастать, но никогда не может уменьшаться. В состоянии равновесия энтропия максимальна.

4. Следуя Клаузиусу, можно ввести новую всегда положительную величину dQ' , которая определяется соотношением:

$$dS - \frac{dQ}{T} = \frac{dQ'}{T} > 0.$$

или иначе:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T},$$

где $\delta Q' = 0$ для обратимых изменений и $\delta Q' > 0$ для необратимых изменений. Это же выражение удобно использовать в виде

$$TdS = \delta Q + \delta Q' . \quad (1.22)$$

Клаузиус назвал $\delta Q'$ – некомпенсированной теплотой. В классической термодинамике эта величина имела скорее качественный характер. Обычно просто указывали, что $\delta Q' = 0$ для обратимых изменений и $\delta Q' > 0$ для необратимых изменений. Значение $\delta Q'$ не вычисляли.

Кстати, термин "некомпенсированная теплота" не совсем удачен. Теплота это энергия, которой система обменивается с внешним миром и следовательно, которая проходит через поверхность ограничивающую систему от внешнего мира. А та теплота, которую

Клаузиус назвал некомпенсированной, возникает вследствие протекания процессов *внутри* самой системы. На современном этапе развития физической химии возможна количественная оценка возрастания энтропии при необратимых процессах.

5. Когда-то Клаузиус лаконично сформулировал: *энергия мира постоянна, энтропия мира стремится к максимуму.*

Именно эта формулировка положила начало научно-философской дискуссии о тепловой смерти Вселенной. Остановимся немного на статистическом толковании энтропии. Второе начало термодинамики является всеобщим законом природы, значение которого также велико, как и значение закона сохранения энергии. В своих главных выводах второй закон никогда не расходился с опытом. Однако, если закон подвергнуть строгой критике, то приходится признать, что в своей обычной формулировке он не может быть признан универсально справедливым.

Первым, кто указал на ограниченность второго начала термодинамики, был Максвелл. И его поддержали многие ведущие ученые, научные авторитеты того времени. Более того, его сомнения привели к большому научному результату - помогли получить новое толкование понятия энтропии. На примере его рассуждений видно, как тесно связана наука и философия.

Максвелл предположил возможность существования некоторого организма (получившего в рассуждениях других ученых названия демона Максвелла), способного наблюдать и различать отдельные молекулы. Если допустить, что подобное гипотетическое существо будет сидеть у прохода, соединяющего два сосуда с одним и тем же газом и пропускать в один сосуд быстрые, а в другой сосуд медленные молекулы, то в результате окажется, что в первом сосуде температура повысится, а во втором – понизится. Очевидно, следствием такой деятельности демона Максвелла является уменьшение энтропии во втором сосуде. Поэтому, если считать действие второго начала термодинамики незыблемым и для отдельной молекулы, то приходится допустить, что внутри самого демона будет наблюдаться рост энтропии очень большой, значительно перекрывающий уменьшение энтропии одной молекулы. Следовательно, по мнению Гельмгольца, необходимо иметь определенные представления о природе самого демона.

Приведенные рассуждения позволяют заключить, что если рас-

смаивать явления на атомно-молекулярном уровне, то с помощью сложных точных приборов возможны наблюдения за кратковременными отдельными отклонениями от второго начала термодинамики.

Блестящие работы польского физика Смолуховского показали, что в случае систем, состоящих из малого числа частиц, можно наблюдать уменьшение энтропии как следствие основных принципов статистической механики. То есть второй закон термодинамики неприменим к системам из малого числа частиц.

С другой стороны, рассмотрим системы из любого числа частиц, наблюдаемые в течение достаточно большого (в космогонических масштабах) интервала времени. Второе начало термодинамики – это обобщение опытных фактов, которые наблюдались за определенный промежуток времени, не сравнимый с космическими периодами времени, на протяжении которых возникают, развиваются и гибнут системы, подобные Млечному пути и другим галактикам. Нельзя экстраполировать второе начало термодинамики к космогоническим процессам. Гипотеза о тепловой смерти Вселенной – это именно экстраполяция закона: раз все идет к максимальной энтропии, которая наблюдается в состоянии равновесия, когда все физические и химические процессы затухают – тепловая смерть.

Современный теоретический анализ показывает, что второе начало нельзя применять к системам из любого числа частиц, наблюдаемым в течение длительного интервала времени. Там действует особая динамика Гамильтона, то есть частицы должны быть обратимыми во времени. И тогда максимум энтропии в любой части Вселенной будет относительным, и после достижения его энтропия будет самопроизвольно уменьшаться, а интенсивность всех процессов соответственно возрастать.

То есть современная формулировка 2 начала термодинамики должна быть примерно такой: *энтропия изолированной системы, состоящей из большого числа частиц и наблюдаемой в продолжении небольших с космогонической точки зрения промежутков времени, стремится к относительному максимуму.*

6. Многие ученые в середине XIX века пришли к заключению о механико-молекулярной природе тепла (Джоуль, Клаузиус, Больцман). В основе этого подхода лежит фундаментальное положение о том, что внутренняя энергия газа сводится к кинетической энергии

движения его молекул. Однако движения отдельных молекул не могут быть учтены, т. к. молекул много, скорости движения их высоки, они постоянно меняют направления. Вполне можно охарактеризовать тепловое движение понятием *молекулярного хаоса* и применить для его изучения статистические законы.

На основе этого представления можно полагать, что разделив весь объем газа на большое количество элементарных объемов (по величине значительно больших, чем размер молекул), мы получим одинаковое число молекул в каждом, так как распределение молекул по скоростям одинаково для всех объемов, а число входящих молекул в объем практически равно числу выходящих. Все это привело Людвигу Больцману к заключению о взаимосвязи между энтропией и вероятностью. Об этом же говорил и Гиббс, однако там были умозаключения, а Больцману удалось вывести закон.

Если мы знаем давление, объем и температуры системы, то мы говорим о каком-то макроскопическом состоянии системы, но не можем судить о положении в пространстве и скорости отдельных молекул. Состояние каждой молекулы вообще определяется шестью параметрами: три координаты положения и три составляющие скорости). если молекул N , то параметров будет $6N$. Но поскольку состояние коллектива молекул зависит не от направления скоростей, а от кинетической энергии молекул, то макроскопическое состояние коллектива молекул N зависит от меньшего числа параметров и может быть характеризовано некоторым числом *комплексий*, каждая из которых характеризует определенное распределение, при котором каждая различимая молекула имеет данную кинетическую энергию.

Число комплексий, позволяющих реализовать данное состояние, есть термодинамическая вероятность этого состояния. Она рассчитывается по числу молекул по определенным формулам.

Людвиг Больцман нашел количественно зависимость между энтропией и термодинамической вероятностью состояния. Причем термодинамическая вероятность это мультипликативная функция (вероятность системы из двух частей, например равна произведению вероятностей каждой части), а энтропия – функция аддитивная.

Поэтому Больцман предложил (1887) такую формулу

$$S = k \ln W,$$

где W – термодинамическая вероятность.

Больцман определил физический смысл коэффициента k .

Этот коэффициент теперь называется постоянной Больцмана

$$k = R / N_A.$$

Больцман, опираясь на статистическую физику и теорию вероятности, показал физическую сущность 2 начала термодинамики.

Исходя из формулы Больцмана следует, что процессы, в которых энтропия уменьшается не являются абсолютно невозможными.

В изолированной системе спонтанные процессы происходят в направлении увеличения энтропии. Заслуга Больцмана в том, что он нашел вид предполагаемой связи между энтропией и термодинамической вероятностью и главное, определив физический смысл коэффициента, он перевел данную зависимость из разряда гипотезы, в разряд теоретического закона.

7. С точки зрения статистического толкования энтропии не трудно получить и постулат Планка. Рассуждения Планка логичны: с точки зрения молекулярно кинетической теории кристалл с идеальной кристаллической решеткой является примером предельной упорядоченности. его энтропия должна быть равна нулю. Постулат Планка легко доказывается и методами квантовой статистики. Раз энтропия – мера термодинамической вероятности (а вероятность W – это число микросостояний, посредством которых может быть реализовано данное макросостояние, то $S = 0$ только при $W = 1$, то есть когда мы имеем чистый бездефектный кристалл

8. Вальтер Нернст в 1906 году сформулировал свою знаменитую тепловую теорему, которая стала основой третьего начала термодинамики. К ней он пришел в связи с анализом значений термических производных различных функций состояния, характеризующих систему, при низких температурах вблизи абсолютного нуля. Не останавливаясь на выводе этой теоремы, запишем ее формулировку: температурные кривые зависимости энтальпии (при опытах с постоянным давлением), а также внутренней энергии (опыты с постоянным объемом) вблизи абсолютного нуля сливаются и имеют общую горизонтальную касательную.

В 1912 году Макс Планк постулативно высказал утверждение: энтропия в уравнении при достижении абсолютного нуля обращается в нуль независимо от физико-химической природы, свойств и агрегативного состояния простого вещества, то есть

$$S_{(0)} = 0$$

Это получило название постулата Планка или третьего закона термодинамики. Его еще иногда формулируют по другому: энтропия правильно сформированного кристалла чистого вещества при абсолютном нуле равна нулю. Вещество должно быть чистым, кристалл бездефектным, ибо все это увеличивает беспорядочность структуры, то есть и энтропию. Этот постулат иногда называют третьим началом термодинамики. Не отрицая важность этого постулата, все-таки надо отметить, что по своему теоретическому и практическому значению, постулат Планка уступает первому и второму началу термодинамики.

9. Неравенство Клаузиуса связывает изменение энтропии dS с количеством теплоты δQ , которым система обменивается с окружающей средой при температуре T

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}.$$

В данном случае знак равенства имеет место при обратимых, а неравенства – при необратимых процессах.

Если неравенство Клаузиуса подставить в выражение первого закона термодинамики для открытых систем, то получим неравенство вида

$$dU \leq TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k. \quad (1.23)$$

Конечно, на практике удобнее иметь дело с уравнениями, а не с неравенствами. Поэтому изменение энтропии обычно представляют в виде

$$dS = d_e S + d_i S,$$

где $d_e S = \delta_e Q/T$ – изменение энтропии за счет обратимого обмена энергией и веществом между частями изолированной системы;

$d_i S = \delta_i Q/T$ – изменение энтропии при необратимом процессе внутри системы.

По существу $\delta_i Q$ – это некомпенсированная теплота $\delta Q'$.
Можно записать иначе:

$$TdS = Td_e S + Td_i S.$$

Однако приращение энтропии за счет взаимодействия системы с окружающей средой тоже представляет собой сумму двух вкладов

изменения энтропии за счет обмена энергией $d_e S_{\text{тепл}}$ и массой $d_e S_{\text{мас}}$:

$$d_e S = d_e S_{\text{тепл}} + d_e S_{\text{мас}}.$$

Для закрытой системы, в которой нет обмена массой между системой и окружающей средой, имеем

$$Td_e S = Td_e S_{\text{тепл}} + \underbrace{Td_e S_{\text{мас}}}_{=0} = dQ,$$

т. е. то, что обычно называют теплотой, это $dQ = Td_e S_{\text{тепл}}$.

Изменение энтропии изолированной системы за счет взаимодействия с внешней средой равно $d_e S = 0$; если система закрытая, то это изменение равно

$$d_e S = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + pdV}{T}.$$

Изменение энтропии в открытой системе может быть выражено как

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} + d_e S_{\text{мас}} + d_i S.$$

Процесс превращение упорядоченной формы энергии (работы) в неупорядоченную (теплоту) называется рассеянием энергии или диссипацией. Некомпенсированная теплота – это мера диссипируемой энергии. Численно она равна так называемой потерянной работе, т.е. разности между работой обратимого и необратимого процессов при одинаковых начальных и конечных состояниях системы.

Разность между максимальной работой равновесного процесса и работой неравновесного процесса равна некомпенсированной теплоте

$$dW_{\text{равн}} - dW_{\text{неравн}} = dQ'$$

С учетом (1.22) имеем

$$dU = TdS - pdV - \delta Q'. \quad (1.24)$$

Это уравнение, объединяющее первый и второй законы термодинамики для закрытых систем.

10. Величину энтропии данной системы нельзя измерить непосредственно на опыте, но ее можно вычислить, пользуясь формулой

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS.$$

Эта формула позволяет найти не абсолютную величину энтропии, а разности энтропий в двух состояниях системы, т.е. изменение энтропии при переходе системы из состояния 1 в состояние 2.

11. Изменение энтропии при постоянном давлении можно найти интегрированием частной производной энтропии по температуре при постоянном давлении

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T},$$

где C_p – изобарная теплоемкость системы, Дж/К.

$$S_{(p,T_2)} - S_{(p,T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT.$$

При решении последнего уравнения возможно два случая.

Случай 1. Теплоемкость вещества в интервале температур $T_1 - T_2$ не зависит от температуры. Тогда после интегрирования имеем:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Случай 2. Теплоемкость является некоторой функцией температуры, например, для мольной изобарной теплоемкости известны так называемые температурные ряды

$$c_p(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2},$$

где a, b, c, c' – эмпирически найденные коэффициенты. Их значения приводятся в справочной литературе.

После интегрирования имеем следующее выражение

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{(a + bT + cT^2 + c'T^{-2}) dT}{T} = \\ &= a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{c'}{2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right). \end{aligned}$$

12. Разность энтропий в двух состояниях вычисляется просто, если обратимый переход из одного состояния в другое происходит при постоянной температуре. Это имеет место, например, при переходах из одного агрегатного состояния в другое, при фазовых переходах. Равновесные фазовые превращения (испарение, плавление,

возгонка и т.д.) происходят в условиях постоянства температуры и давления. Они возможны только при подведении (или отводе) теплоты, затрачиваемой на проведения фазового превращения. Тогда расчет проводится по формуле

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{L}{T},$$

где L – скрытая теплота фазового превращения.

При постоянном давлении скрытая теплота превращения равна изменению энтальпии, т.е. например, для фазового превращения – испарения

$$\Delta S^{\text{исп}} = \frac{\Delta H^{\text{исп}}}{T^{\text{кип}}},$$

где $\Delta H^{\text{исп}}$ – энтальпия испарения, Дж;

$T^{\text{кип}}$ – температура кипения, К.

Если вещество в указанном диапазоне температур претерпевает фазовое превращение, то общее изменение энтропии будет складываться из нескольких слагаемых. Например, пусть некое условное вещество A переходит из твердого состояния при температуре T_1 в жидкое состояние при температуре T_2 . Из условия задачи видно, что при определенной температуре имеет место фазовое превращение (фазовый переход) – плавление. Находим в справочнике эту температуру, обозначим ее в общем виде $T^{\text{пл}}$. Общее изменение энтропии будет равно сумме трех слагаемых (так называемых вкладов).

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3.$$

Первый вклад в общее изменение энтропии – это изменение энтропии при нагреве твердого вещества от температуры T_1 до температуры плавления

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T^{\text{пл}}} \frac{nc_p^{\text{о,ТВ}}(T)}{T} dT. \quad (1.25)$$

При температуре плавления твердое состояние переходит в жидкое, при этом наблюдается изменение энтропии. Изменение энтропии при фазовом превращении:

$$\Delta S_2 = \frac{n\Delta h^{\text{о,пл}}}{T^{\text{пл}}}. \quad (1.26)$$

И, наконец, последний вклад в общее изменение энтропии внесет изменение энтропии при дальнейшем нагреве уже образовавшейся жидкости от температуры плавления до температуры T_2

$$\Delta S_3 = \int_{T_{\text{пл}}}^{T_2} \frac{nc_p^{\text{о,ж}}(T)}{T} dT. \quad (1.27)$$

13. Абсолютная мольная энтропия вещества при температуре T может быть найдена. Например, нас интересует значение мольной энтропии некоторого газообразного вещества. Мы найдем ее как сумму изменений мольной энтропии в следующих процессах: нагрев исследуемого вещества в твердом состоянии от нуля до температуры плавления; процесс плавления; нагрев жидкого вещества до температуры кипения; испарение жидкости; нагрев полученного газообразного вещества до нужной температуры.

$$s^{\text{о}}(p,T) = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{c_p^{\text{о,ТВ}}(T)}{T} dT + \frac{\Delta h^{\text{о,пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{c_p^{\text{о,ж}}(T)}{T} dT + \frac{\Delta h^{\text{о,исп}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{c_p^{\text{о,г}}(T)}{T} dT. \quad (1.28)$$

В справочных термодинамических таблицах обычно приводят значения абсолютной энтропии в стандартном состоянии при температуре 298 К $s_{k,298}^{\text{о}}$. Тогда расчет абсолютного значения энтропии при какой-либо другой температуре можно произвести исходя из значения энтропии при 298 К, используя формулу (1.28) и учитывая агрегатное состояние исследуемого вещества при 298 К.

1.3. Характеристические функции. Соотношение Максвелла

Контрольные вопросы и задания

1. Приведите определительные выражения для функций Гельмгольца и функции Гиббса.
2. Что такое естественный набор переменных?
3. Что такое характеристическая функция?
4. Почему введение характеристических функций было необходимым?
5. Какие характеристические функции ввел Гиббс?

6. Покажите, при каких условиях внутренняя энергия является характеристической функцией?

7. Кто впервые применил соотношение между смешанными производными второго порядка к термодинамическим функциям?

8. Приведите несколько соотношений Максвелла для внутренней энергии.

9. Покажите, как соотношение Максвелла, позволяет заменить производные, которые трудно или невозможно определить на опыте.

10. Получите две формы уравнения Гиббса-Гельмгольца.

11. Что такое фундаментальное уравнение Гиббса? Почему оно так называется?

12. Что такое «химический потенциал»?

13. Запишите фундаментальные уравнения Гиббса в дифференциальной форме для всех термодинамических функций.

14. Какие термодинамические соотношения можно получить при анализе фундаментального уравнения Гиббса?

15. Что является мерой возрастания внутренней энергии системы при увеличении энтропии в условиях постоянства объема системы?

16. Что является мерой убыли внутренней энергии системы, в условиях

17. Какая термодинамическая функция может служить критерием равновесия в изолированной системе? Может ли эта функция показывать, что рассматриваемый процесс самопроизволен?

18. При каких условиях можно использовать другие термодинамические функции в качестве критерия равновесия в системе или критерия самопроизвольного протекания процесса?

Краткие ответы

1. Для того чтобы применить первый закон термодинамики к различным условиям эксперимента, необходимо ввести дополнительно новые термодинамические функции состояния, и уже используя их попытаться получить краткие и удобные математические уравнения для описания состояния системы.

Определительные выражения (уравнения) для новых функций состояния будут следующими:

Свободная энергия Гельмгольца

$$F = U - TS.$$

Свободная энергия Гиббса

$$G = H - TS.$$

Иногда величину произведения температуры на энтропию называют «связанной энергией», что действительно вытекает из определительных уравнений для свободной энергии, где каждое слагаемое имеет размерность энергии.

2. Вообще говоря, все функции состояния, можно рассматривать как функции различных наборов термодинамических переменных. Выбор этих наборов – это дело экспериментатора. Однако, как показывает опыт, только при некоторых наборах переменных, получаемые математические уравнения имеют простой и удобный вид. При другом наборе они становятся громоздкими и физический смысл производных и коэффициентов в этих уравнениях не ясен.

Набор переменных, при которых математически удобно осуществлять описание процесса такой функцией состояния, называется *естественным* для этой функции состояния.

Запишем сочетание функций и естественный для них набор переменных:

$$U(S, V, n_1, \dots, n_k),$$

$$H(S, p, n_1, \dots, n_k),$$

$$F(T, V, n_1, \dots, n_k),$$

$$G(T, p, n_1, \dots, n_k).$$

3. Для решения разнообразных конкретных задач можно использовать метод характеристических функций, который по праву можно также назвать методом Гиббса. И хотя понятие характеристических функций было введено в термодинамику в 1869 году Массье, именно Гиббс дал этим функциям несколько иное, более общее определение и применил их к решению ряда вопросов химической термодинамики. *Характеристическими называются функции, через которые, а также через их производные, наиболее просто и в явном виде могут быть выражены все термодинамические свойства системы.*

Следует отметить, что термин «характеристические функции» не совсем удачен, так как он создает впечатление, что характеристичность – это свойство самой функции, а на самом деле, характеристичность функции – это следствие выбора независимых переменных. Одна и та же функция при одном наборе независимых пе-

ременных может считаться характеристической, а при другом – нет.

4. Необходимость введения характеристических функций была обоснована Гиббсом следующим образом.

Если записать фундаментальное уравнение термодинамики для обратимых процессов в закрытой системе без химического превращения

$$dU = TdS - pdV,$$

то видно, что для описания системы, находящейся в равновесии, нужно знать пять переменных величин: температуру, энтропию, внутреннюю энергию, давление, объем. Задача существенно упростится, если удастся некоторые свойства системы выразить через другие. Этому способствуют характеристические функции.

Характеристические функции обладают таким свойством, когда при определенном выборе независимых переменных частные производные этой характеристической функции будут равны одной из других переменных. Поэтому практически любые функции состояния и переменные можно выразить через саму характеристическую функцию или через ее частные производные по естественным для функции переменным.

5. Согласно Гиббсу в качестве характеристических удобно рассматривать четыре функции состояния: внутреннюю энергию, энтальпию, функцию Гельмгольца и функцию Гиббса.

$$U(S, V, n_1, \dots, n_k),$$

$$H(S, p, n_1, \dots, n_k),$$

$$F(T, V, n_1, \dots, n_k),$$

$$G(T, p, n_1, \dots, n_k).$$

6. Запишем определение характеристической функции на примере внутренней энергии. Функция состояния – внутренняя энергия (U), рассматриваемая как функция энтропии, объема и чисел молей компонентов $U(S, V, n_1, \dots, n_k)$, называется характеристической функцией соответственно данному выбору переменных. Значение всех остальных термодинамических функций могут быть выражены через саму внутреннюю энергию, ее переменные, а также через производные внутренней энергии, взятые по энтропии, объему и числам молей компонентов.

Покажем на примере внутренней энергии, что при естественном наборе переменных внутренняя энергия является характери-

ческой функцией. Для простоты рассмотрим закрытую систему без какого-либо химического превращения в ней, т.е. в этой системе остаются постоянными числа молей всех компонентов. Нужно выразить через саму функцию, ее переменные и через производные этой функции по своим переменным все остальные свойства системы. Запишем это в виде условия задачи.

Дано:

$$U, S, V, \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S.$$

Нужно выразить: p, T, H, F, G, C_V .

Уравнение, объединяющее первый и второй законы термодинамики для такой системы имеет вид

$$dU = TdS - pdV. \quad (1.29)$$

Если проанализировать выражение (1.29), то видно, чему равны частные производные внутренней энергии по ее естественным переменным. Обычно для этого представляют выражение полного дифференциала внутренней энергии

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (1.30)$$

и сравнивают (1.29) и (1.30). Из этого сравнения получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad (1.31)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \quad (1.32)$$

Для того чтобы найти энтальпию системы, воспользуемся определительным выражением для нее и (1.32):

$$H = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S V. \quad (1.33)$$

Энергия Гельмгольца находится согласно определительному выражению, в котором температура заменяется полученным ранее выражением (1.31):

$$F = U - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V S. \quad (1.34)$$

Энергия Гиббса находится подстановкой в определительное выражение соответствующих соотношений:

$$G = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S V - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V S.$$

Чтобы найти изохорную теплоемкость системы, нужно воспользоваться определительными выражениями для нее и, зная свойства частных производных, выразить частную производную энтропии по температуре (при постоянном объеме) через вторую производную внутренней энергии:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V} = \frac{1}{\left(\frac{\partial \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V}{\partial S} \right)_V} = \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V}.$$

$$C_V = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V}.$$

Таким образом, зная $U(S, V)$, путем дифференцирования этой зависимости легко получить все недостающие для характеристики системы переменные. Причем при этом нет необходимости прибегать к интегрированию.

7. В конце XIX века Максвелл впервые применил известное из математики соотношение между смешанными производными второго порядка к термодинамическим функциям. Теперь это соотношение часто называют соотношением Максвелла (иногда – соотношением взаимности). Если записать его в общем виде, то между частными производными некоторой функции состояния $E(x, y)$ справедливо равенство

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 E}{\partial y \partial x}.$$

Эти соотношения позволяют при необходимости переходить от одних частных производных к другим, заменять труднодоступные для экспериментального определения частные производные на легко определяемые на опыте. Поэтому роль соотношения Максвелла в термодинамическом аппарате чрезвычайно велика.

8. Запишем соотношения Максвелла для внутренней энергии, которую мы рассмотрим относительно ее естественных переменных.

Тут надо отметить, что соотношение Максвелла обычно записывается для функции, зависящей от двух переменных. Если же система открытая или в ней возможно химическое превращение, то внутренняя энергия будет зависеть не от двух, а от большего числа переменных $U(S, V, n_1, \dots, n_k)$. Для того чтобы применить соотношение Максвелла, нужно все переменные, кроме двух, зафиксировать на постоянном уровне. Поскольку в форме записи соотношения Максвелла не видны условия проведения опыта (т.е. не указывается, какие переменные поддерживаются на фиксированном значении), то воспользуемся более подробной формой записи этого соотношения.

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_y}{\partial y} \right]_x = \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial E}{\partial y} \right)_x}{\partial x} \right]_y .$$

Рассмотрим несколько возможных вариантов записи соотношения Максвелла для внутренней энергии.

1. $U(S, V) \quad n_k = \text{const}$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_k}}{\partial V} \right]_{S, n_k} = \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_k}}{\partial S} \right]_{V, n_k}$$

или $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, n_k} = \left(\frac{\partial(-p)}{\partial S} \right)_{V, n_k} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V, n_k} .$

2. $U(S, n_k) \quad V = \text{const}$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{n_k, V}}{\partial n_k} \right]_{S, V} = \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_j}}{\partial S} \right]_{V, n_k}$$

или $\left(\frac{\partial T}{\partial n_k} \right)_{S, V} = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial S} \right)_{V, n_k} .$

$$3. U(V, n_k) \quad S = \text{const}$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{n_k, S}}{\partial n_k} \right]_{S, V} = \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_j}}{\partial V} \right]_{S, n_k}$$

или $\left(\frac{\partial(-p)}{\partial n_k} \right)_{S, V} = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial V} \right)_{S, n_k} .$

9. Соотношения Максвелла удобно использовать при выводах различных термодинамических уравнений. Например, нужно найти изотермическую зависимость энтальпии от давления в закрытой системе без химического превращения

Вначале запишем фундаментальное уравнение Гиббса в дифференциальной форме, выразив его относительно энтальпии $H(p, S)$:

$$dH = TdS + Vdp .$$

Из этого уравнения выразим изотермическую производную энтальпии по давлению

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T .$$

Частная производная энтропии по давлению относится к неопределяемым на опыте величинам, поэтому ее логично заменить, используя соотношение Максвелла, на другую производную. Покажем подробно, как найти эту производную. Предположим, что частная производная энтропии по давлению это то, что стоит в левой части соотношения Максвелла, т.е.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_y}{\partial y} \right)_x .$$

Значит, одной переменной является давление ($y = p$), а другой, как следует из записи, является температура ($x = T$). Теперь оста-

лось определить, чему равна сама функция. Очевидно, что раз переменные – давление и температура, то функция – это энергия Гиббса. Действительно,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S.$$

Теперь можно записать левую часть соотношения Максвелла уже относительно характеристической функции:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left[\frac{\partial\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p}{\partial p}\right]_T.$$

Составим правую часть соотношения Максвелла:

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\partial E}{\partial y}\right)_x}{\partial x}\right]_y = \left[\frac{\partial\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T}{\partial T}\right]_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Соотношение Максвелла имеет вид

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Все величины в правой части уравнения легко определяемы на опыте. Если же в качестве системы рассматривать идеальный газ, то, привлекая уравнение состояния идеального газа

$$pV = nRT,$$

получаем

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{nRT}{p} - T\left[\frac{\partial\left(\frac{nRT}{p}\right)}{\partial T}\right]_p = 0.$$

Можно сделать вывод, что энтальпия идеального газа не зави-

сит от давления.

Другой пример использования соотношения Максвелла – это составление уравнения, связывающего изобарную и изохорную теплоемкость. Будем рассматривать систему без химического превращения и без массообмена.

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V .$$

Продифференцируем определительное выражение для энтальпии по температуре при постоянном давлении:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p .$$

Чтобы найти $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$, рассмотрим $U(V, T)$ при $p = \text{const}$.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT .$$

Теперь представим изобарную частную производную внутренней энергии по температуре в виде

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V .$$

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V .$$

Известна изотермическая производная внутренней энергии по объему

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p .$$

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p .$$

Применим полученное выражение для идеальных газов. Для идеальных газов внутренняя энергия не зависит ни от объема, ни от давления, поэтому можно легко получить уравнение Майера:

$$C_p - C_V = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = nR .$$

Это же уравнение, записанное относительно мольных величин, будет иметь вид

$$c_p - c_v = R .$$

10. Если в определительных уравнениях для функции Гельмгольца и Гиббса заменить энтропию на равные ей соответствующие частные производные, и записать полученные выражения так, чтобы с одной стороны стояли величины, касающиеся одной и той же функции, то мы получим уравнения Гиббса-Гельмгольца.

$$F = U - TS; S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V; U = F + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V .$$

$$G = H - TS; S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p; H = G + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p .$$

Эти же уравнения часто преобразовывают и используют в форме, более удобной для обработки экспериментальных данных. Рассмотрим, как это делается на примере последнего уравнения. Перепишем это уравнение по-другому:

$$GdT - TdG = HdT .$$

Разделим каждый член на величину $-T^2$:

$$\frac{TdG - GdT}{T^2} = -\frac{HdT}{T^2} .$$

$$d\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{HdT}{T^2} .$$

Теперь представим все величины с дифференциалами в одной части:

$$\left\{\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right\}_p = -\frac{H}{T^2} .$$

Это более часто употребляемая форма уравнения Гиббса-Гельмгольца. Важность этого уравнения заключается в том, что оно позволяет по энтальпии реакции (измеряемая на опыте величина) предсказать, будет ли повышение температуры способствовать какому-либо направлению реакции или нет. То есть раз известна эн-

тальпия системы, то известна и температурная зависимость свободной энергии Гиббса. Отметим здесь важную возможность. Причем вид зависимости не изменится, если вместо самой величины G мы будем рассматривать изменение свободной энергии Гиббса за счет протекания какого-либо процесса, то есть ΔG . Тогда имеем

$$\left\{ \frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right\}_p = -\frac{\Delta H}{T^2}.$$

11. Фундаментальное уравнение Гиббса – это уравнение состояния термодинамической системы. Оно представлено в виде связи изменения внутренней энергии U с изменениями независимых переменных. Это уравнение называется фундаментальным (иногда главным, иногда основным), потому что именно из него вытекают все остальные уравнения состояния. Вообще говоря, это уравнение можно записать относительно различных функций состояния (а не только относительно внутренней энергии), так как между различными функциями существуют определенные соотношения.

Установлено, что для полного математического описания гомогенной системы из k компонентов нужно учесть в качестве независимых переменных две физические переменные и столько еще переменных, сколько у нас компонентов. Выберем в качестве независимых переменных естественные для внутренней энергии переменные энтропию и объем. Тогда получим $U = f(V, S, n_1, n_2, \dots, n_k)$.

Фундаментальное уравнение Гиббса в дифференциальной форме, записанное относительно изменения внутренней энергии:

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{V, S, n_j} dn_k.$$

$n_j \neq n_k$

Рассуждая аналогично, мы можем записать и фундаментальное уравнение Гиббса записанное относительно изменение энтальпии, свободной энергии Гиббса и Гельмгольца. Удобнее для запоминания представить их все вместе блоком друг под другом.

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{V, S, n_j} dn_k ; \quad (1.35)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{p,S,n_j} dn_k ; \quad (1.36)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_k \left(\frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{V,T,n_j} dn_k ; \quad (1.37)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_k \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{p,S,n_j} dn_k . \quad (1.38)$$

Эти уравнения справедливы при любых приращениях переменных в любых системах. Причем

$$dS = d_e S + d_i S ; \quad dn_k = d_e n_k + d_i n_k ; \quad dV = d_e V .$$

12. Сравним два уравнения. Одно из них получено следующим образом: продифференцируем определительное выражение для энтальпии и подставим в него выражение внутренней энергии из фундаментального уравнения Гиббса, записанного относительно внутренней энергии:

$$H = U + pV ; \quad dH = dU + Vdp + pdV ;$$

$$dH = TdS - pdV + \sum_k \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{V,S,n_j} dn_k + Vdp + pdV .$$

Получим:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_k \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{V,S,n_j} dn_k . \quad (1.39)$$

Но ранее получено (1.36):

$$dH = TdS + Vdp + \sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{p,S,n_j} dn_k .$$

Сравнение этих двух уравнений позволяет заключить, что

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{p,S,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{V,S,n_j} . \quad (1.40)$$

Аналогично сравнивая соответствующие уравнения для других функций, получим:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_k}\right)_{p,S,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{V,S,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_k}\right)_{V,T,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p,T,n_j} . \quad (1.41)$$

Гиббс назвал это общее значение производной *химическим потенциалом компонента k* и обозначил μ_k :

$$\mu_k = \left(\frac{\partial H}{\partial n_k}\right)_{p,S,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{V,S,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_k}\right)_{V,T,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p,T,n_j} .$$

13. Фундаментальные уравнения Гиббса с привлечением понятия химический потенциал принимают удобную и лаконичную форму:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k ; \\ dH &= TdS + Vdp + \sum_k \mu_k dn_k ; \\ dF &= -SdT - pdV + \sum_k \mu_k dn_k ; \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_k \mu_k dn_k . \end{aligned}$$

Введение Гиббсом в физическую химию понятия химического потенциала имеет очень большое значение. С помощью химического потенциала условие химического равновесия можно записать просто и в самой общей форме.

14. Запишем фундаментальное уравнение Гиббса в дифференциальной форме относительно внутренней энергии для системы, где возможен тепло- и массообмен, возможно совершение механической работы и возможно химическое превращение:

$$dU = Td_e S + Td_i S - pdV + \sum_k \mu_k d_i n_k + \sum_k \mu_k d_e n_k . \quad (1.42)$$

Анализ этого уравнения позволяет получить важный термодинамический результат. Применим это уравнение для изолированной системы, для того, чтобы используя первый закон термодинамики и введенные ранее обозначения, наложить ограничения на некоторые члены этого уравнения. Согласно первому закону термодинамики внутренняя энергия изолированной системы постоянна, то есть

$$dU_{\text{изол}} = 0 .$$

Раз система изолирована от окружающей среды, то можно записать, что

$$dV = 0; d_e S = 0; d_e n_k = 0.$$

Сочетая эти соотношения, получим

$$dU_{изол} = Td_i S + \sum_k \mu_k d_i n_k,$$

что при сравнении с (1.42) дает очень важный термодинамический результат, справедливый для любой системы:

$$Td_i S + \sum_k \mu_k d_i n_k = 0. \quad (1.43)$$

15. Из фундаментального уравнения Гиббса видно, что температура является мерой возрастания внутренней энергии системы с увеличением энтропии при постоянном объеме. Действительно, в закрытой системе без химического превращения:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T.$$

Если температура системы возрастает, то есть $\Delta T > 0$, то угловым коэффициентом касательной к кривой $U_V = f(S)$ полученной в условиях постоянства объема, будет положительным, то есть на графике $U_V = f(S)$ кривая пойдет вверх. Чтобы найти, куда будет на этой кривой направлена выпуклость (вверх или вниз) необходимо проанализировать знак второй производной внутренней энергии по энтропии.

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \frac{\partial T}{\partial S}.$$

Известно, что с ростом температуры системы энтропия ее возрастает, то есть вторая производная положительна, а, следовательно, соответствующая кривая зависимости $U_V = f(S)$ обращена выпуклостью вниз (рис.1.2).

16. Частная производная внутренней энергии по объему в условиях постоянства энтропии равна

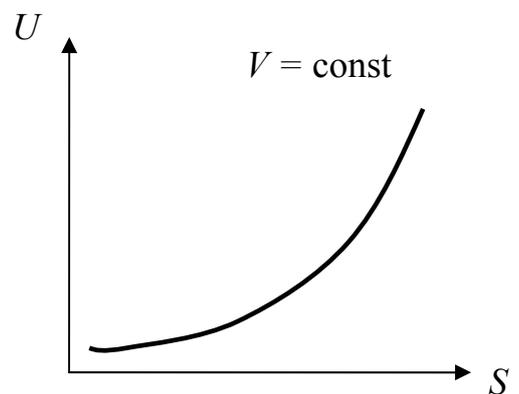


Рис. 1.2. Зависимость внутренней энергии от энтропии в изохорном процессе

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p .$$

Это означает, что давление является мерой убыли внутренней энергии при изоэнтропийном увеличении объема. То есть функция $U_S = f(V)$ является убывающей, а соответствующая кривая зависимости внутренней энергии от объема обращена выпуклостью вниз,

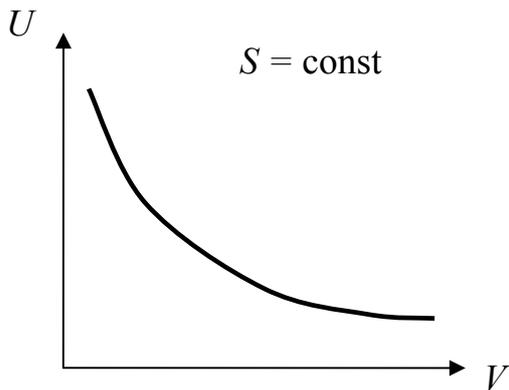


Рис. 1.3. Зависимость внутренней энергии от объема в изоэнтропийном процессе

поскольку $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\frac{\partial p}{\partial V} > 0$.

Ход зависимости приведен на рис. 1.3.

17. Самым общим критерием равновесия в системе является энтропия. Вторым законом термодинамики гласит: энтропия изолированной системы при равновесии постоянна, то есть $dS_{\text{изол}} = 0$

Следовательно, если в рассматриваемой изолированной системе бесконечно малое изменение энтропии равно нулю, то эта система находится в состоянии равновесия. Из этого же закона следует, что в случае необратимого процесса приращение энтропии положительно, значит, если в изолированной системе в результате протекания какого-либо процесса энтропия возрастает, это значит, что этот процесс протекает самопроизвольно. А если приращение энтропии отрицательно и энтропия убывает, значит в этом направлении самопроизвольный процесс в изолированной системе идти не может, а самопроизволен обратный рассматриваемому процесс.

18. В некоторых частных случаях проведения процесса (например в закрытых системах без химического превращения) в качестве критерия равновесия и самопроизвольного протекания процесса можно использовать не только энтропию.

Используем введенные ранее функции: энтальпию, свободную энергию Гельмгольца, свободную энергию Гиббса, а также внутреннюю энергию для ответа на вопрос, находится ли система в со-

стоянии равновесия или она совершает самопроизвольный процесс. Здесь даже более интересно анализировать не то, что уже существует, а возможное протекание процесса, поскольку, если предполагаемый процесс согласно термодинамическому расчету самопроизволен, то он не требует дополнительных затрат энергии, а если он нам нужен, но самопроизвольно пройти не может, то для его осуществления необходимы дополнительные затраты энергии и это надо бы знать заранее.

Согласно уравнению (1.23)

$$dU = TdS - pdV - dQ'; \quad dQ' \geq 0$$

Если проводить процесс при постоянных энтропии и объеме, т. е. в случае изоэнтропийно-изохорного процесса ($dS = 0$; $dV = 0$), то

$$dQ' = -dU_{S,V} \geq 0.$$

Получаем, что любое необратимое изменение в системе, где поддерживаются постоянными энтропия и объем сопровождается убыванием внутренней энергии, то есть

$$dU_{S,V} < 0.$$

Если внутренняя энергия постоянна $dU_{S,V} = 0$, то система не может претерпевать необратимые изменения, то есть она в равновесии. Если внутренняя энергия системы за счет протекания данного процесса уменьшается, то в системе должны протекать необратимые самопроизвольные процессы. Иногда внутреннюю энергию называют термодинамическим потенциалом, сопряженным с физическими переменными энтропией и объемом или изохорно-изоэнтропийным потенциалом.

Внутреннюю энергию можно рассматривать критерием необратимости (или самопроизвольности) процессов в изохорно-изоэнтропийном процессе, а также критерием равновесия.

Очевидно, что если поддерживать постоянными другие переменные, то внутренняя энергия уже не будет таким простым критерием необратимости. Тогда нужно использовать другие функции.

Запишем уравнение, объединяющее первый и второй законы термодинамики, используя функцию – энтальпия.

$$dH = TdS - dQ' + Vdp.$$

При постоянных энтропии и давлении имеем $dS = 0$; $dp = 0$ и тогда $dQ' = -dH_{S,p} \geq 0$, т. е. $dH_{S,p} \leq 0$.

Таким образом, изобарно-изоэнтروпийный потенциал является критерием необратимости процесса. В этих условиях проведения процесса в состоянии равновесия энтальпия не изменяется $dH_{S,p} = 0$, а если она уменьшается, т. е. при $dH_{S,p} < 0$ в системе возможен необратимый (самопроизвольный) процесс.

Запишем уравнения, объединяющие 1 и 2 законы термодинамики через функции состояния – свободные энергии Гельмгольца и Гиббса.

$$dF = -pdV - dQ' - SdT .$$

При постоянных температуре и объеме

$$dQ' = -dF_{T,V} \geq 0; \quad dF_{T,V} \leq 0 .$$

$$dG = -SdT + Vdp - dQ' .$$

При постоянных давлении и температуре:

$$dQ' = -dG_{T,p} \geq 0; \quad dG_{T,p} \leq 0 .$$

При определенных условиях, свободные энергии Гельмгольца и Гиббса можно назвать изохорно-изотермическим потенциалом $F_{V,T}$ и изобарно-изотермическим потенциалом $G_{T,p}$, соответственно. Изменения всех этих термодинамических потенциалов в результате протекания процесса при условии поддержания постоянными определенных параметров могут служить критериями необратимости процесса или критериями того, что система находится в состоянии равновесия. Но самым общим критерием, то есть тем критерием, который можно применить всегда в любых условиях, является возникновение энтропии: если возникновения энтропии нет – то нет необратимого процесса; если энтропия возникает, то есть необратимый процесс.

2. ГОМОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

2.1. Гомогенные однокомпонентные системы

Контрольные вопросы и задания

1. От каких параметров логично рассматривать зависимость энергии Гиббса?

2. Как зависит энергия Гиббса гомогенной системы от давления и температуры?
3. Каким уравнением выражается зависимость мольной энергии Гиббса чистого идеального газа от давления?
4. Как можно рассчитать изменение энергии Гиббса чистого идеального газа при переводе его из состояния I в состояние II?
5. Дайте определение идеального газа, используемое в физической химии.
6. От каких факторов зависят термодинамические функции чистого идеального газа?
7. Как можно рассчитать изменения термодинамических функций чистого идеального газа?
8. Какой прием используется для описания свойств чистого реального газа?
9. Как можно определить экспериментально фугитивность и коэффициент фугитивности?
10. Каковы основные методы расчета термодинамических функций гомогенной однокомпонентной системы, представляющей чистое жидкое (или чистое твердое) вещество?

Краткие ответы

1. Рассмотрим закрытую гомогенную однокомпонентную систему, в которой не происходит никаких химических превращений. Для такой системы в отсутствии всех видов работ, кроме работы расширения фундаментальное уравнение Гиббса имеет вид:

$$dG = Vdp - SdT. \quad (2.1)$$

Согласно этому уравнению изменение энергии Гиббса пропорционально изменениям давления и температуры, поэтому при решении прикладных задач химической термодинамики логично рассматривать энергию Гиббса как функцию давления и температуры, тем более, что давление и температура относятся к числу контролируемых в опыте переменных. Поэтому функция Гиббса объединяет в себе первый и второй законы термодинамики, адаптируя их к решению реальных проблем, стоящих перед химиками.

2. Энергия Гиббса является функцией давления и температуры, значит, бесконечно малое изменение энергии Гиббса dG можно выразить через дифференциалы dp и dT в виде

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT. \quad (2.2)$$

Сопоставляя последнее выражение с (2.1) находим, что для систем постоянного состава

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V. \quad (2.3)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S. \quad (2.4)$$

Эти уравнения описывают зависимость энергии Гиббса от давления и температуры.

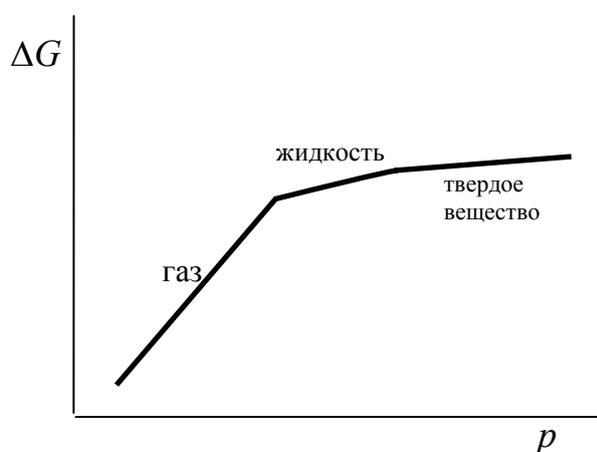


Рис. 2.1. Зависимость энергии Гиббса от давления

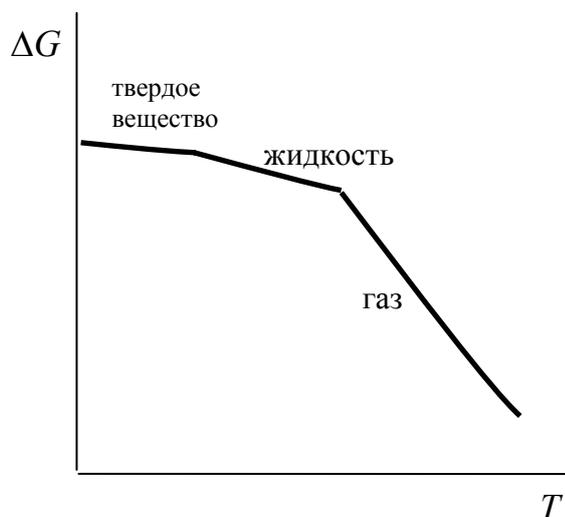


Рис. 2.2. Зависимость энергии Гиббса от температуры

Графически эти зависимости представлены на рис. 2.1 и 2.2. Гомогенная однокомпонентная система может быть газовой, жидкой или твердой. Поэтому логично, если зависимость энергии Гиббса от давления будет рассмотрена для трех фаз: газовой, жидкой и твердой.

Объем – величина положительная, поэтому энергия Гиббса всегда увеличивается при возрастании давления (и постоянных температуре и составе). Объем газообразной фазы вещества больше, чем объем такого же количества вещества в жидкой фазе. Поэтому наклон кривой $\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$ для газа больше, чем для жидкости. Для большинства веществ объем жидкости боль-

ше, чем объем такого же количества твердого вещества.

Зависимость энергии Гиббса от температуры определяется величиной энтропии. Так как S всегда положительна, то величина G должна уменьшаться с повышением температуры при постоянном давлении и неизменном составе. Это уменьшение тем значительнее, чем больше энтропия системы. Следовательно, энергия Гиббса газовой фазы, мольная энтропия которой велика, более чувствительна к изменению температуры, чем энергия Гиббса жидкости и твердого тела.

3. Математически рассчитать изменение энергии Гиббса при изменении давления или температуры можно следующим способом.

Из (2.3) после разделения переменных и интегрирования получим

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V; dG = Vdp \quad (T = \text{const}); \quad \int_1^2 dG = \int_1^2 Vdp. \quad (2.5)$$

Для жидкой и для твердой фаз изменение объема при изменении давления незначительно, поэтому объем можно считать постоянной величиной и вынести его за знак интеграла. Тогда

$$G_2 - G_1 = V(p_2 - p_1).$$

При обычных условиях величина $V(p_2 - p_1)$ очень мала и ею можно пренебречь. Тогда можно считать, что энергия Гиббса твердой и жидкой фаз не зависит от давления.

Мольные объемы газов значительны, поэтому энергия Гиббса сильно зависит от давления. Кроме того, объем газа также заметно меняется с давлением, поэтому его нельзя рассматривать как постоянную величину в уравнении (2.5).

Для идеального газа следует сделать замену

$$pV = n_k RT; \quad V = \frac{n_k RT}{p}.$$

$$dG_k = n_k RT \frac{dp}{p}.$$

$$G_{k(p_2)} - G_{k(p_1)} = n_k RT \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (2.6)$$

Если давление p_1 принять за стандартное, т.е. $p_1 = p^{\text{ст}}$, то можно сказать, что идеальный газ вида k находится в стандартном со-

стоянии. Энергия Гиббса при этом давлении и при температуре T будет *стандартной энергией Гиббса* идеального газа вида k G_k^{CT} при температуре T .

$$G_k(p, T) = G_k^{\text{CT}}(p^{\text{CT}}, T) + RT \ln \frac{p}{p^{\text{CT}}} . \quad (2.7)$$

При переходе к мольным величинам

$$g_k(p, T) = g_k^{\text{CT}}(p^{\text{CT}}, T) + RT \ln \frac{p}{p^{\text{CT}}} . \quad (2.8)$$

Обычно $p^{\text{CT}} = 1$ атм (1 бар), тогда (2.8) переходит к виду

$$g_k^{o, \text{ид}}(p, T) = g_k^{\text{x}}(T) + RT \ln \frac{p}{[p]} , \quad (2.9)$$

где $g_k^{o, \text{ид}}(p, T)$ – мольная энергия Гиббса чистого («о») идеального газа, зависящая от давления и температуры;

$g_k^{\text{x}}(T)$ – стандартная мольная энергия Гиббса чистого идеального газа при выбранном давлении. Поэтому она от давления не зависит, а зависит только от температуры.

4. Расчет изменения энергии Гиббса при изменении температуры основывается на формуле (2.4)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S .$$

После разделения переменных и интегрирования получим

$$dG = -SdT .$$

В этом выражении энтропия зависит от температуры, т.е. интегрирование приводит к уравнению

$$\int_1^2 dG = - \int_1^2 S(T) dT .$$

Зависимость энтропии от температуры выражается уравнением:

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{C_p(T)}{T} dT .$$

Справочники содержат информацию о значениях энтропии при температуре 298 К и давлении 1 атм. Часто за начальное состояние выбирают именно это состояние вещества: при 1 атм и 298 К.

Тогда в общем виде при любой температуре величина энтропии выражается уравнением

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p(T)}{T} dT .$$

$$G_T - G_{298} = - \int_{298}^T \left[S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p(T)}{T} dT \right] dT .$$

Известен иной способ расчета изменения энергии Гиббса. Особенно, если предварительно были рассчитаны изменения энтальпии и энтропии в том же переходе системы. Например, нужно найти изменение энергии Гиббса при переводе идеального газа из состояния I в состояние II.

Воспользуемся определительным выражением энергии Гиббса:

$$G = H - TS; \quad G_1 = H_1 - T_1 S_1; \quad G_2 = H_2 - T_2 S_2 .$$

Энергия Гиббса – это функция состояния, следовательно

$$\Delta G = G_2 - G_1 .$$

5. В физике газ, состоящий из молекул точечного размера не взаимодействующих между собой, принято называть *идеальным*.

Для идеального газа известно уравнение состояния (уравнение Клапейрона-Менделеева):

$$pV = nRT .$$

В физической химии принято идеальным считать такой газ, зависимость химического потенциала которого от давления описывается уравнением:

$$\mu_k^{o,ид}(p, T) = \mu_k^x(T) + RT \ln \frac{p}{[p]} . \quad (2.10)$$

Следует отметить, что химический потенциал чистого идеального газа вида k совпадает с парциальной мольной энергией Гиббса чистого идеального газа вида k , т.к. по определению этих величин

$$\mu_k^{o,ид}(p, T) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_j} \quad \text{и} \quad g_k^{o,ид}(p, T) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_j} .$$

Поэтому выведенное ранее уравнение (2.9) совпадает с уравнением (2.10). Если газ в исследуемом диапазоне давлений и температур не подчиняется уравнениям (2.9 и (2.10), то такой газ называется реальным (неидеальным).

6. Опираясь на уравнение (2.9) определим, от каких факторов зависят термодинамические свойства чистого идеального газа. Для простоты записи опустим индекс «ид». Рассмотрим, от каких параметров зависит энтропия чистого идеального газа. Энтропия находится по формуле (2.4), которая для мольных величин будет иметь вид:

$$\left(\frac{\partial g_k^o}{\partial T}\right)_p = -s_k^o .$$

Привлекая в эту формулу выражение (2.9), получим

$$\begin{aligned} s_k^o &= -\frac{\partial\left(g_k^x(T) + RT\ln\frac{p}{[p]}\right)}{\partial T}_p = -\left(\frac{\partial g_k^x(T)}{\partial T}\right)_p - R\ln\frac{p}{[p]} = \\ &= s_k^x(T) - R\ln\frac{p}{[p]} . \end{aligned} \quad (2.11)$$

Из анализа уравнения (2.11) видно, что энтропия чистого идеального газа зависит и от температуры и от давления $s_k^{o,ид} = f(p, T)$.

Для того чтобы найти зависимость энтальпии чистого идеального газа от различных факторов, воспользуемся уравнением Гиббса-Гельмгольца, которое в терминах мольных величин будет иметь вид:

$$\begin{aligned} h_k^o &= g_k^o - T\left(\frac{\partial g_k^o}{\partial T}\right)_p . \\ h_k^o &= g_k^x(T) - RT\ln\frac{p}{[p]} - T\left(\frac{\partial g_k^x(T)}{\partial T}\right)_p - T\frac{\partial RT\ln\frac{p}{[p]}}{\partial T}_p = \\ &= g_k^x(T) - T(-s_k^x(T)) + RT\ln\frac{p}{[p]} - TR\ln\frac{p}{[p]} . \end{aligned} \quad (2.12)$$

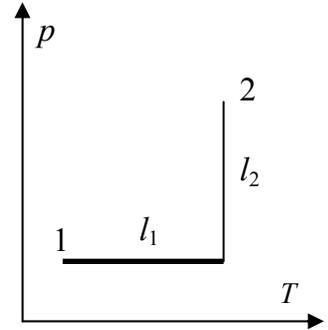
Получается, что энтальпия чистого идеального газа зависит только от температуры

$$h_k^o = h_k^x(T) = f(T) .$$

Отметим, что внутренняя энергия и изобарная теплоемкость чистого идеального газа зависят только от температуры:

$$\Delta u_k^o = f(T); \quad \left(\frac{\partial h_k^o}{\partial T} \right)_p = c_{p,k}^o = f(T).$$

7. Расчет термодинамических функций идеального газа при изменении давления и температуры начнем и изменения мольной энтропии идеального газа при переходе его из состояния 1 (p_1, T_1) в состояние 2 (p_2, T_2). Это изменение находится следующим образом



$$\Delta s_k^o = \int_1^2 ds_k^o = \int_{l_1} ds_k^o + \int_{l_2} ds_k^o$$

$$\Delta s_k^o = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_{p,k}(T)}{T} dT + \int_{p_1}^{p_2} \left(-\frac{R}{p} dp \right).$$

Пусть теплоемкость идеального газа вида k зависит от температуры

$$c_{p,k}^o(T) = a_k + b_k T + c_k T^2 + c'_k T^{-2}.$$

Если давление не изменяется, то мольное изменение энтропии

$$\Delta s_k^o = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_{p,k}^o(T)}{T} dT =$$

$$= a_k \ln \frac{T_2}{T_1} + b_k (T_2 - T_1) + \frac{c_k}{2} (T_2^2 - T_1^2) - \frac{c'_k}{2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right).$$

Если изменяются и температура и давление, то

$$\Delta s_k^o = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_{p,k}^o(T)}{T} dT + \int_{p_1}^{p_2} \left(-\frac{R}{p} dp \right) =$$

$$= a_k \ln \frac{T_2}{T_1} + b_k (T_2 - T_1) + \frac{c_k}{2} (T_2^2 - T_1^2) - \frac{c'_k}{2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right) - R \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Изменение мольной энтальпии идеального газа при переходе его из состояния 1 (p_1, T_1) в состояние 2 (p_2, T_2) найдется следующим образом

$$\Delta h_k^o = \int_1^2 c_{p,k}^o(T) dT.$$

Эту общую формулу запишем для случая, когда теплоемкость является функцией температуры:

$$\begin{aligned} \Delta h_k^o &= \int_{T_1}^{T_2} (a_k + b_k T + c_k T^2 + c'_k T^{-2}) dT = \\ &= a_k (T_2 - T_1) + \frac{b_k}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{c_k}{3} (T_2^3 - T_1^3) - c'_k \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \end{aligned}$$

Мольное изменение энергии Гиббса найдем исходя из свойств функции состояния:

$$\Delta g_k^o = (g_k^o)_2 - (g_k^o)_1, \quad (2.13)$$

где $(g_k^o)_2, (g_k^o)_1$ – значения энергии Гиббса чистого идеального газа вида k в состоянии 2 и состоянии 1.

Каждую из этих величин найдем по формулам:

$$(g_k^o)_2 = (h_k^o)_2 - T_2 (s_k^o)_2, \quad (g_k^o)_1 = (h_k^o)_1 - T_1 (s_k^o)_1.$$

Подстановка последних выражений в (2.13) приводит к следующему уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta g_k^o &= (g_k^o)_2 - (g_k^o)_1 = (h_k^o)_2 - (h_k^o)_1 - T_2 (s_k^o)_2 + T_1 (s_k^o)_1 = \\ &= \Delta h_k^o - T_2 (s_k^o)_2 + T_1 [(s_k^o)_2 - \Delta s_k^o] = \Delta h_k^o - (s_k^o)_2 (T_2 - T_1) - T_1 \Delta s_k^o, \end{aligned}$$

здесь $\Delta s_k^o = (s_k^o)_2 - (s_k^o)_1$.

8. Реальные газы не описываются точно уравнениями состояния идеального газа. Лишь тогда, когда давление мало или температура велика – тогда свойства реального газа близки к свойствам идеального газа. Свойства идеальных и реальных газов отличаются из-за наличия взаимодействия между молекулами газа. Силы отталкивания способствуют расширению газа, силы притяжения – сжатию. Силы отталкивания существенны, когда молекулы расположены близко друг к другу (молекулярные диаметры) – это случай высоких давлений, т.е. когда много частиц занимают малый объем. Силы

притяжения, напротив, эффективны когда молекулы близко, но не касаются друг друга (несколько молекулярных диаметров).

При низких температурах силы межмолекулярных взаимодействий возникают потому что из-за малых скоростей движения молекулы находятся друг с другом относительно долго.

При низких давлениях и высоких температурах молекулы газа находятся далеко друг от друга и силы межмолекулярного взаимодействия не играют большой роли и газ ведет себя как идеальный.

9. Известно уравнение (2.9), характеризующее мольную энергию Гиббса для идеального газа вида k .

$$g_k(p, T) = g_k^x(T) + RT \ln \frac{p}{[p]} .$$

Из этого уравнения оказалось возможным получить уравнения для расчета всех остальных термодинамических функций идеального газа. При переходе от описания идеальных газов к характеристике реальных объектов, т.к. к реальным газам, хотелось бы по возможности, сохранить и подход и формы выражений, полученных для идеальных систем. Американский ученый Дж.Н.Льюис предложил для реальных систем использовать тот же вид термодинамических уравнений, что и для идеальных, заменяя в них одни переменные (давления в случае газов и концентрацию в случае растворов) на другие.

Вместо давления газа вида k используется новая переменная - фугитивность газа вида k . Фугитивность – это функция, зависящая от давления и температуры. Она определяется таким образом, чтобы точно выполнялось соотношение

$$g_k(p, T) = g_k^{\text{CT}}([p], T) + RT \ln \frac{f_k}{f^{\text{CT}}}, \quad (2.14)$$

где f^{CT} – стандартная фугитивность, совпадающая с p^{CT} или $[p]$.

Стандартное состояние реального газа вида k при любой T – это состояние гипотетического идеального газа при давлении (фугитивности) 1 бар (1атм). Между фугитивностью и давлением существует соотношение

$$f_k = \gamma_f p,$$

где f_k – фугитивность (летучесть);

γ_f – коэффициент фугитивности.

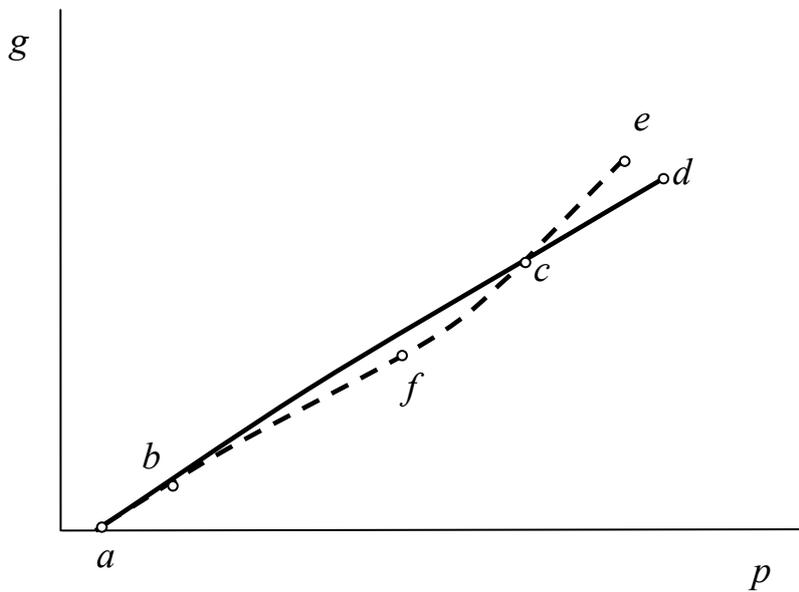


Рис.2.3. Зависимость энергии Гиббса от давления:
 $abcd$ – идеальный газ; $abfce$ – реальный газ

Льюис подошел к решению задачи таким путем.

Зависимость мольной энергии Гиббса реального газа от давления изображается пунктирной кривой на рис.2.3 (линия $abce$), а зависимость мольной энергии Гиббса

идеального газа – сплошной линией $abce$.

Мольная энергия Гиббса реального газа может быть выражена

$$g_k(p, T) = g_k^x(T) + RT \ln \frac{\gamma_f p}{[p]}.$$

Участок ab при очень низких давлениях ($p \rightarrow 0$) соответствует состоянию, когда реальный газ ведет себя как идеальный $g^{\text{ид}} = g^p$.

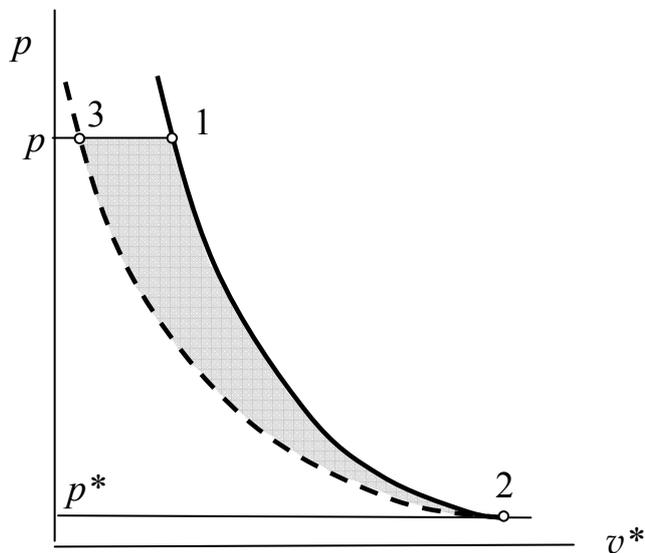


Рис. 2.4. Определение фугитивности и коэффициента фугитивности

На участке bc преобладают силы притяжения $g^{\text{ид}} > g^p$, а на участке cd – силы отталкивания $g^{\text{ид}} < g^p$. Чтобы использовать уравнение для описания этой кривой, Льюис предложил заменить в нем истинное давление p на эффективное, называемое фугитивностью f .

9. Рассчитать величину коэффициента фугитивности можно по экспериментальным данным. Известно, что при понижении давления реально-

го газа его свойства приближаются к свойствам идеального газа. Пусть некоторое давление p^* очень мало, значит

$$f = f^* = p^*.$$

Рассмотрим переход от состояния идеального газа к состоянию реального газа по рис. 2.4.

1. Расширим идеальный газ до давления p^* по изотерме 1–2.
2. Сожмем до давления p по изотерме реального газа 2–3.

Изменение энергии Гиббса при этом:

$$\Delta g^{\text{ид} \rightarrow \text{р}} = g^{\text{р}} - g^{\text{ид}}.$$

Энергия Гиббса реального газа в точке 3:

$$g^{\text{р}} = g(3) - g(2).$$

Энергия Гиббса идеального газа в точке 1:

$$g^{\text{ид}} = g(1) - g(2).$$

$$\Delta g^{\text{ид} \rightarrow \text{р}} = g(3) - g(1) = \int_{p^*}^p v^{\text{р}} dp - \int_{p^*}^p v^{\text{ид}} dp = - \int_{p^*}^p \left(\frac{RT}{p} - v^{\text{р}} \right) dp = - \int_{p^*}^p \alpha dp,$$

где $\alpha = \frac{RT}{p} - v^{\text{р}}.$

С другой стороны

$$\Delta g^{\text{ид} \rightarrow \text{р}} = g(3) - g(1) = g_k^{\text{x}}(T) + RT \ln \frac{\gamma_f p}{[p]} - \left(g_k^{\text{x}}(T) + RT \ln \frac{p}{[p]} \right) = RT \ln \gamma_f$$

.Следовательно

$$RT \ln \gamma_f = - \int_{p^*}^p \alpha dp.$$

Величина коэффициента фугитивности связана с изменением энергии Гиббса в обратимом процессе перехода системы из идеального состояния в реальное при постоянных значениях температуры и давления. Величину f и γ_f находят либо графически по рис.2.4, взяв интеграл, либо расчетом.

10. Для чистых твердых тел и жидкостей (конденсированных фаз) объем определяется размерами молекул и межмолекулярными силами; он слабо меняется в зависимости от p и T . Так как размеры молекул и межмолекулярные взаимодействия специфичны для каждой системы, то универсального уравнения состояния для конденсированных фаз не существует.

Соотношения между p , T и V можно выразить через коэффициент изобарической расширяемости и изотермической сжимаемости.

Эти величины определяются формулами:

– коэффициент изобарической расширяемости

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p ;$$

– коэффициент изотермической сжимаемости

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T .$$

Отличительная особенность конденсированных фаз состоит в том, что химический потенциал, энтальпия и энтропия очень мало зависят от давления и практически их можно считать функциями от температуры при заданном составе.

Любое молярное свойство чистого вещества рассматривают как $e_k^o = f(T, p)$.

$$de_k^o = \left(\frac{\partial e_k^o}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial e_k^o}{\partial p} \right)_T dp .$$

Рассмотрим $S = f(p, T)$, т.е. зависимость молярной энтропии от температуры и давления

$$ds_k^o = \left(\frac{\partial s_k^o}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s_k^o}{\partial p} \right)_T dp .$$

Учтем $\left(\frac{\partial s_k^o}{\partial T} \right)_p = \frac{c_{p,k}^o}{T}$ и соотношение Максвелла

$$\left(\frac{\partial s_k^o}{\partial p} \right)_T = -\left(\frac{\partial v_k^o}{\partial T} \right)_p .$$

Тогда получаем

$$ds_k^o = \frac{c_{p,k}^o(T)}{T} dT - \alpha_k^o v_k^o dp .$$

Интегрирование этого уравнения дает:

$$\Delta s_k^o = \int_{T_o}^T \frac{c_{p,k}^o}{T} dT - \int_{p_o}^p \alpha_k^o v_k^o(p, T) dp.$$

В полученном уравнении нужно знать зависимость мольного объема от температуры и давления. Рассмотрим эту зависимость тоже относительно переменных: температура и давление.

$$d v_k^o = \left(\frac{\partial v_k^o}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial v_k^o}{\partial p} \right)_T dp;$$

$$\frac{\partial v_k^o}{v_k^o} = \alpha_k^o dT - \beta_k^o dp ;$$

$$d \ln v_k^o = \alpha_k^o dT - \beta_k^o dp.$$

Для твердых веществ и жидкостей величины α и β малы.

	α, K^{-1}	$\beta, \text{атм}^{-1}$
Твердые вещества	$10^{-5} - 10^{-6}$	$10^{-6} - 10^{-7}$
Жидкости	$10^{-3} - 10^{-4}$	10^{-5}

На величину α не влияют температурные изменения в интервале до 100 К, на величину β не влияет изменение давления в интервале до 50 атм, т.е. они практически постоянны.

Если $\alpha_k^o = \text{const}$ и $\beta_k^o = \text{const}$

$$\begin{aligned} v_k^o(T, p) &= v_k^o(T_o, p_o) \exp \left[\int_{T_o}^T \alpha_k^o dT - \int_{p_o}^p \beta_k^o dp \right] = \\ &= v_k^o(T_o, p_o) \exp \left[\alpha_k^o (T - T_o) - \beta_k^o (p - p_o) \right]. \end{aligned}$$

Подстановка полученного выражения мольного объема вещества k в выражение для мольной энтропии и интегрирование полученного уравнения при условии $c_{p,k}^o = \text{const}$ приводит к уравнению

$$\Delta s_k^o = c_{p,k}^o \ln \frac{T}{T_o} + \frac{v_k^o(p_o, T_o) \alpha_k^o}{\beta_k^o} \exp \left[\alpha_k^o (T - T_o) \right] \left\{ \exp \left[-\beta_k^o (p - p_o) \right] - 1 \right\}$$

Рассуждая аналогично, можно вычислить мольные изменения энтальпии, внутренней энергии, энергии Гиббса чистого конденсированного вещества.

2.2. Гомогенные многокомпонентные системы

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое раствор? Какие виды растворов бывают?
2. Как можно охарактеризовать раствор качественно и количественно?
3. Покажите, что все концентрационные шкалы связаны между собой.
4. Зачем введено понятие парциальное мольное свойство?
5. Приведите основные соотношения, характеризующие парциальные мольные свойства.
6. Приведите уравнение Дюгема и поясните его физический смысл.
7. Как можно экспериментально определить парциальное мольное свойство компонента раствора?
8. Что такое идеальный раствор?
9. Какие виды идеальных растворов бывают?
10. Что такое симметричная система сравнения?
11. Что такое несимметричная система сравнения?
12. Какие соотношения наблюдаются между полной, мольной и парциальной мольной функцией смешения?
13. Как можно рассчитать функции смешения при образовании идеального газового раствора?
14. Что такое парадокс Гиббса?
15. Как можно рассчитать функции смешения при образовании реального газового раствора?
16. Покажите, что коэффициент активности – это мера отклонения свойств раствора от идеального.
17. Что такое избыточные функции?
18. Что является основой классификации реальных растворов на класс регулярных и класс атермальных растворов?

Краткие ответы

1. Гомогенную систему, состоящую из нескольких компонентов, т.е. образованную двумя и более индивидуальными веществами, принято называть раствором. Если компонентов два, то раствор бинарный, двойной или двухкомпонентный.

Растворы могут иметь различное агрегатное состояние. Кроме привычных для всех жидких растворов, получаемых либо смешением двух или более смешивающихся жидкостей, либо растворением в жидком растворителе различных веществ, бывают также растворы газообразные и твердые. Газообразными растворами можно считать смесь газов и иногда растворы жидкостей в газах. Твердые растворы получают либо после охлаждения некоторых расплавов веществ, либо при растворении газов в твердых веществах.

Наука о растворах – одна из наиболее старых областей естествознания. Образование раствора является сложным физико-химическим процессом. Процесс растворения всегда сопровождается увеличением энтропии системы; при образовании растворов часто имеет место выделение либо поглощение теплоты. Теория растворов должна объяснять все эти явления. Исторически сложились два подхода к образованию растворов – физическая теория, основы которой были заложены в XIX веке (труды Вант-Гоффа, Аррениуса, Оствальда) и химическая (труды Менделеева, Каблукова).

Физическая теория растворов рассматривает процесс растворения как распределение частиц растворенного вещества между частицами растворителя, предполагая отсутствие какого-либо взаимодействия между ними. Единственной движущей силой такого процесса является увеличение энтропии системы ΔS ; какие-либо тепловые или объемные эффекты при растворении отсутствуют ($\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$; такие растворы принято называть идеальными). Итак, физическая теория предполагала, что в растворах молекулы растворенного вещества *подобны молекулам идеального газа*, они не взаимодействуют между собой и не взаимодействуют с растворителем.

Химическая теория рассматривает процесс растворения как образование смеси неустойчивых химических соединений переменного состава, сопровождающееся тепловым эффектом и изменением объема системы (контракцией), что часто приводит к резкому изменению свойств растворенного вещества (так, растворение бесцветного сульфата меди CuSO_4 в воде приводит к образованию окрашен-

ного раствора, из которого выделяется не CuSO_4 , а голубой кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Современная термодинамика растворов основана на синтезе этих двух подходов.

Вещества, которые могут быть выделены из раствора и существовать вне его, называются компонентами раствора.

С термодинамической точки зрения все компоненты раствора равноценны, и обычно применяемое деление их на растворитель и растворенные вещества условно.

Обычно компоненты раствора разделяют на растворитель и растворенное вещество. Растворителем обычно считают компонент, присутствующий в растворе в преобладающем количестве, либо компонент, кристаллизующийся первым при охлаждении раствора. Если одним из компонентов раствора является жидкое в чистом виде вещество, а остальными – твердые вещества либо газы, то растворителем считают жидкость.

Принято то свойство, которое относится к растворителю, обозначать нижним индексом 1, а к растворенному веществу – либо индексом 2, либо буквой s.

2. Понятие состава раствора имеет две стороны: качественную и количественную. Качественная характеристика состава раствора – это указание числа и природы (вида) компонентов, образующих раствор. Например, состав раствора: два компонента, вода и ацетон. Или три компонента – вода, серная кислота, соляная кислота. Количественная характеристика состава раствора показывает число молей или массу каждого компонента, т.е. она является продолжением качественной характеристики. Числа молей и массы компонентов относятся к экстенсивным свойствам системы, в то время как давление и температура – к интенсивным. Чтобы оценить вклад компонентов раствора в интенсивные свойства, вводят на базе чисел молей или масс иные характеристики состава системы – концентрации.

Применяют различные способы выражения концентрации.

- Мольные доли (или во многих учебниках – молярные доли). Мольная доля компонента k (N_k) находится так:

$$N_k = \frac{n_k}{\sum_k n_k} = \frac{n_k}{n},$$

где n – число молей всего раствора или общее число молей.

Очевидно, что $\sum N_k = 1$.

- Массовые доли компонентов (φ_k):

$$\varphi_k = \frac{m_k}{\sum_k m_k} = \frac{m_k}{m}.$$

$$\sum \varphi_k = 1.$$

- Молярная концентрация (c) – отношение количества вещества в молях к объему системы (моль/м³). Иногда эту концентрацию называют также плотностью числа молей, а саму концентрационную шкалу молярной концентрации – c -шкалой.

$$c_k = \frac{n_k}{V}.$$

- Массовая концентрация – это отношение массы компонента к объему системы (кг/м³). Эту концентрацию также называют плотностью массы компонента, а концентрационную шкалу – ρ -шкалой.

$$\rho_k = \frac{m_k}{V}.$$

- Моляльная концентрация раствора – это отношение количества растворенного вещества к массе растворителя (моль/кг). Эту концентрацию также можно назвать мольно-массовым отношением или концентрацией в d -шкале.

$$d_k = \frac{n_k}{m_1}.$$

Согласно Международной системе единиц (СИ) к концентрациям, строго говоря, следует относить только массовую и молярную концентрации.

3. Концентрацию одного и того же раствора можно выразить различными способами, так как все виды концентраций связаны между собой. *Рассмотрим пример взаимосвязи различных концентрационных шкал*

Для бинарного раствора известна массовая доля второго компонента φ_2 . Чтобы перейти к мольной доле, воспользуемся следующим уравнением:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{\frac{\varphi_2 m}{M_2}}{\frac{\varphi_1 m}{M_1} + \frac{\varphi_2 m}{M_2}} =$$

$$= \frac{\frac{\varphi_2}{M_2}}{\frac{(1 - \varphi_2)}{M_1} + \frac{\varphi_2}{M_2}}.$$

Если наоборот, известна мольная доля, то массовую долю легко найти из соотношения:

$$\varphi_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = \frac{n_2 M_2}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = \frac{\frac{n_2}{n} M_2}{\frac{n_1}{n} M_1 + \frac{n_2}{n} M_2} =$$

$$= \frac{N_2 M_2}{(1 - N_2) M_1 + N_2 M_2}.$$

4. Рассмотрим чистое вещество k и обозначим в общем виде любое полное экстенсивное свойство этого чистого вещества k как E_k^o , а мольное свойство чистого вещества k как e_k^o , причем будет справедливо соотношение

$$e_k^o = \frac{E_k^o}{n_k}.$$

Далее рассмотрим раствор, образованный из двух чистых веществ. Примем для простоты, что эти вещества при образовании раствора имели одинаковое агрегатное состояние и находились при одних и тех же температуре и давлении. В растворе это уже будут не чистые вещества 1 и 2, а компоненты 1 и 2. До образования раствора состояние компонента 1 определялось состоянием его молекул, атомов, атомных групп, силами взаимодействия между этими частицами. Обозначим эти силы в общем виде F_{1-1} . Аналогично, можно утверждать, что состояние второго компонента в чистом виде определялось силами межмолекулярного взаимодействия F_{2-2} .

При образовании раствора (компоненты просто смешиваются, они не реагируют друг с другом), вследствие того, что компоненты 1 и 2 разной молекулярной природы, неизбежно возникают силы межмолекулярного взаимодействия типа F_{1-2} . Следовательно, состоя-

ние компонентов, определяемое этими новыми межмолекулярными силами будет в смеси иным, чем в каждом чистом компоненте. И свойства компонентов в смеси будут иными, чем эти же свойства, когда компонент – чистое вещество.

Состояние компонента k в растворе нельзя описать функциями, отвечающими чистому компоненту k . Для описания свойств компонента в растворе вводится понятие *парциальных мольных свойств компонента*.

Обозначим полное экстенсивное свойство раствора, образованного компонентами в общем виде как E . Тогда мольное экстенсивное свойство раствора, состоящего из компонентов k будет обозначаться как e , причем

$$e = \frac{E}{n}.$$

Согласно вышеприведенным рассуждениям $E \neq \sum_k E_k^0$, и полное экстенсивное свойство раствора нужно вычислять не на основании суммы полных свойств чистых компонентов, а *на основании суммы вкладов*, вносимых каждым компонентом раствора.

Вклад компонента k в любое экстенсивное свойство E раствора определяется его парциальной мольной (ПМ) величиной e_k , которая равна

$$e_k = \left(\frac{\partial E}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_j}. \quad (2.15)$$

ПМ свойство компонента k в растворе – это частная производная полного свойства по числу молей этого компонента при постоянстве давления, температуры и числа молей других компонентов. Это мольное изменение какого-либо свойства при изменении количества компонента k на dn_k при постоянных давлении и температуре. При бесконечно малом изменении числа молей компонента k , очевидно, что состав практически остается постоянным.

$$h_k = \left(\frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_j} \quad \text{парциальная мольная энтальпия компонента } k;$$

$s_k = \left(\frac{\partial S}{\partial n_k} \right)_{p,T,n_j}$ парциальная мольная энтропия компонента k ;

$g_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{p,T,n_j}$ парциальная мольная энергия Гиббса компонента k .

Очевидно, что величины ПМ свойств не будут одинаковыми в растворах разных составов. Они будут зависеть от состава раствора.

Следует отметить, что поскольку парциальные мольные величины отражают изменение свойств, то их нельзя уподоблять соответствующим мольным величинам. Парциальные мольные величины могут принимать значения, которые немыслимы для мольных величин; например, парциальный мольный объем может быть отрицательным, тогда как мольный объем таковым быть не может. Можно считать, что, например, парциальный мольный объем компонента k есть «кажущийся» объем, который данный компонент занимает в растворе при постоянных T и p , и что этот объем в общем случае отличается от истинного объема этого компонента в чистом виде при тех же условиях.

5. Парциальные мольные величины могут быть образованы от любой экстенсивной величины. В общем случае, когда изменяются количества молей всех компонентов системы, экстенсивное свойство однородной системы, состоящей из k компонентов, можно представить в виде функции температуры, давления и чисел молей компонентов, то есть

$$E = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_k) .$$

Если зафиксировать постоянными давление и температуру, то получим:

$$E_{p,T} = f(n_1, n_2, \dots, n_k)$$

Образует полный дифференциал:

$$dE_{p,T} = \left(\frac{\partial E}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial E}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_j} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial E}{\partial n_k} \right)_{p,T,n_j} dn_k .$$

$$dE_{p,T} = e_1 dn_1 + e_2 dn_2 + \dots + e_k dn_k$$

или
$$dE_{p,T} = \sum_k e_k dn_k . \quad (2.16)$$

Учитывая, что E – однородная функция первой степени от независимых аргументов n_k и привлекая теорему Эйлера об однородных функциях, получаем выражение

$$E_{p,T} = \sum_k e_k n_k. \quad (2.17)$$

Уравнение (2.17) показывает, что всякая экстенсивная величина является величиной аддитивной и представляет собой результат сложения парциальных мольных величин, умноженных на числа молей этих компонентов.

Произведение парциального мольного свойства компонента k на число молей этого компонента можно рассматривать как вклад компонента k в полное свойство раствора, то есть $E_{p,T} = \sum_k E_k$.

Все термодинамические уравнения, справедливые для чистых веществ, также справедливы и для парциальных мольных свойств, только вместо мольных величин фигурируют парциальные мольные величины.

Если раствор двухкомпонентный (бинарный): $k = 2$

Соотношения, получающиеся в этом случае самые простые. Запишем их вначале в общем виде:

$$E = e_1 n_1 + e_2 n_2. \quad (2.18)$$

При делении выражения (2.18) на общее число молей ($n = \sum_k n_k$) получим:

$$\frac{E}{n} = e_1 \frac{n_1}{n} + e_2 \frac{n_2}{n}. \quad (2.19)$$

Уравнение (2.19) с учетом определительного выражения для мольной доли компонента k ($N_k = \frac{n_k}{n}$) можно записать как:

$$e = e_1 N_1 + e_2 N_2. \quad (2.20)$$

Запишем эти же выражения в применимости к такому свойству раствора, как объем V .

$$\begin{aligned} V &= v_1 n_1 + v_2 n_2, \\ v &= v_1 N_1 + v_2 N_2, \end{aligned}$$

где V – полный объем раствора; v – мольный объем раствора; v_1 и v_2 – парциальные мольные объемы компонентов 1 и 2 раствора ;

n_1 и n_2 – числа молей компонентов 1 и 2;

N_1 и N_2 – мольные доли компонентов 1 и 2 в растворе.

6. Одно из важнейших уравнений теории растворов – уравнение Гиббса - Дюгема.

$$\sum_k N_k de_k = 0.$$

Это уравнение показывает, что при постоянных давлении и температуре и произвольном изменении состава парциальные величины не являются полностью независимыми. Проанализируем уравнение Гиббса-Дюгема, записав его для бинарного раствора в следующем виде:

$$N_1 de_1 = -N_2 de_2.$$

Продифференцируем это уравнение по мольной доле второго компонента:

$$\frac{de_1/dN_2}{de_2/dN_2} = -\frac{N_2}{N_1}.$$

Из последнего соотношения видно, что 1) при увеличении мольной доли второго компонента парциальное мольное свойства первого будет расти, а парциальное мольное свойство второго компонента уменьшаться; 2) если на кривой зависимости парциального мольного свойства одного компонента от мольной доли второго компонента наблюдается максимум, то при этой же мольной доле на кривой для второго компонента будет минимум; 3) с изменением состава интенсивнее меняются свойства того компонента, которого в растворе меньше.

Если рассматривать в качестве экстенсивного свойства объем системы, то в бинарном растворе будет соблюдаться следующее равенство:

$$(1-N_2)dv_1 + N_2 dv_2 = 0.$$

Методы определения парциальных мольных величин будут идентичными независимо от того, какие именно экстенсивные свойства мы определяем: объем, энтропию, энтальпию, теплоемкость.

7. Методы определения парциальных мольных величин будут идентичными независимо от того, какие именно экстенсивные свойства мы определяем: объем, энтропию, энтальпию, теплоемкость.

Рассмотрим три способа определения ПМ величин на примере определения ПМ объемов в бинарном растворе.

а) определение ПМ объема по зависимости полного объема раствора от числа молей одного из компонентов

Имеется зависимость полного объема бинарного раствора от числа молей одного из компонентов (например, второго), полученная при постоянных давлении, температуре и числе молей другого компонента. Согласно определительному выражению для парциальной мольной величины, парциальный мольный объем второго компонента определяется как частная производная зависимости $V = f(n_2)$ в том составе раствора, в котором нам желательно определить ПМС.

Тут возможны варианты: если известно уравнение зависимости, например $V = an_2 + bn_2^2 + c$, то для получения $v_2 = \left(\frac{dV}{dn_2} \right)_{p,T,n_1}$

нужно продифференцировать это уравнение. Если зависимость дана в виде табличных данных, или в виде графика, то нужно определить угловой коэффициент касательной к кривой зависимости $V = f(n_2)$ в той точке, в которой нам желательно определить ПМ свойств

$$\left(\frac{dV}{dn_2} \right)_{p,T,n_1} = \operatorname{tg} \alpha.$$

Угловой коэффициент касательной совпадает с тангенсом угла наклона

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{V_{(M_1)} - V_{(M_2)}}{n_{2(M_1)} - n_{2(M_2)}}.$$

б) определение ПМ объемов по зависимости мольного объема раствора от состава.

Парциальные мольные объемы компонентов бинарной смеси следующим образом связаны с мольным объемом смеси

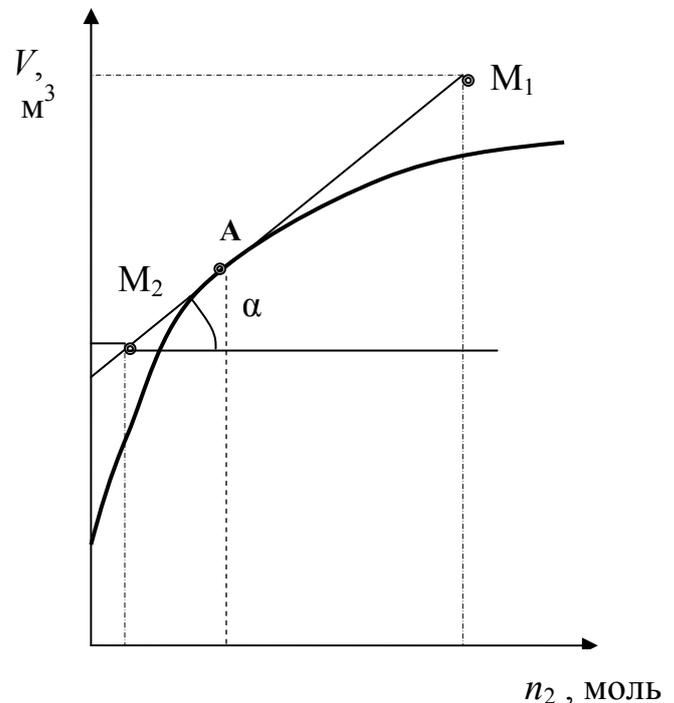


Рис. 2.5. Зависимость полного объема бинарного раствора от числа молей второго компонента

$$v_1 = v - N_2 \left(\frac{dv}{dN_2} \right)_{p,T} . \quad (2.21)$$

$$v_2 = v + (1 - N_2) \left(\frac{dv}{dN_2} \right)_{p,T} . \quad (2.22)$$

Из данных выражений следует, что для вычисления парциальных мольных объемов по этому методу необходимо по зависимости мольного объема от мольной доли второго компонента определить частную производную мольного объема раствора по мольной доле второго компонента при постоянных давлении и температуре $\left(\frac{dv}{dN_2} \right)_{p,T}$ в интересующем нас растворе.

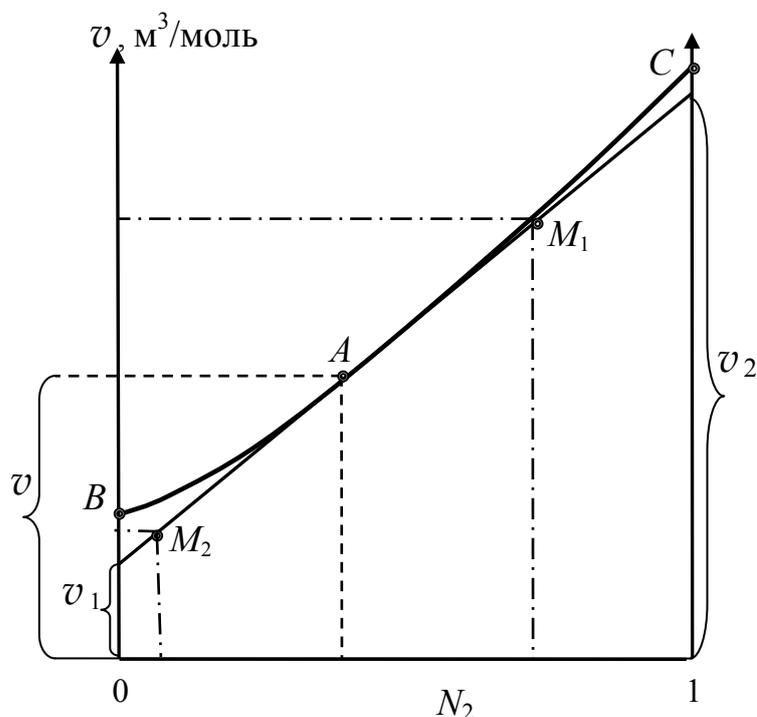


Рис. 2.6. Зависимость мольного объема раствора от мольной доли второго компонента

Для определения производной, например, графическим способом, нужно к зависимости мольного объема раствора от состава (см. рис. 2.6, линия BAC) в соответствующей точке провести касательную и определить угловой коэффициент этой касательной по координатам двух достаточно удаленных друг от друга точек, лежащих

на касательной

$$\left(\frac{dv}{dN_2} \right)_{p,T} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{v_{(M_1)} - v_{(M_2)}}{N_{2(M_1)} - N_{2(M_2)}}$$

Далее по соответствующим уравнениям можно вычислить парциальные мольные объемы обоих компонентов.

в) *определение ПМ объемов по методу Розебома (метод отрезков)*

Из анализа рис. 2.6 и уравнений (2.21–2.22) видно, что касательная к зависимости $v = f(N_2)$ отсекает на левой оси ординат отрезок, равный парциальному мольному объему первого компонента в растворе концентрации N_2 , а на правой оси – отрезок, равный парциальному мольному объему второго компонента в растворе той же концентрации.

8. В теории растворов рассматриваются два основных класса: *идеальные и неидеальные* (реальные) растворы. Определение идеального раствора зависит от того, какой подход используется для описания его свойств. А также от природы изучаемой системы. С энергетической точки зрения идеальным газовым раствором является тот, в котором отсутствуют взаимодействия между молекулами газа. Однако в случае конденсированных систем, в которых молекулы находятся в непосредственной близости друг от друга, такое определение неприемлемо. Здесь идеальным считается такой раствор, в котором межмолекулярные взаимодействия однородных и разнородных молекул одинаковы.

Идеальным считается такой раствор, в котором для каждого компонента при всех значениях давления (p), температуры (T) и мольной доли (N_k) справедливо выражение зависимости химического потенциала компонента в этом растворе $\mu_k^{\text{ид}}(T, p, N_k)$ следующего вида:

$$\mu_k^{\text{ид}}(T, p, N_k) = \mu_k^{\text{ст}}(T, p) + RT \ln N_k,$$

где $\mu_k^{\text{ст}}(T, p)$ – *стандартный химический потенциал компонента k раствора, являющийся функцией давления и температуры.* Стандартный химический потенциал компонента k – это потенциал при мольной доле этого компонента равной единице.

Зависимость химического потенциала компонента *неидеально-го (реального) раствора* от концентрации можно записать в виде

$$\mu_k^{\text{неид}}(T, p, N_k) = \mu_k^{\text{ст}}(T, p) + RT \ln \frac{a_k}{[a]},$$

где $\mu_k^{\text{ст}}(T, p)$ – стандартный химический потенциал компонента k раствора;

a_k – активность компонента k в растворе, определяемая как $a_k = N_k \gamma_k$; (γ_k – коэффициент активности).

Использование коэффициентов активности и активностей в уравнениях зависимости химического потенциала компонента неидеального раствора от концентрации позволяет сохранить простое формальное сходство с подобными уравнениями для идеальных растворов. Коэффициент активности можно рассматривать как меру отклонения свойств неидеального (реального) раствора от свойств идеального раствора.

9. Стандартное состояние может быть реальным и гипотетическим. В зависимости от того, какое состояние компонента принимают за его стандартное состояние, различают три модели идеальных растворов: идеальный газовый раствор, идеальный совершенный раствор и идеальный предельно - разбавленный раствор.

10. *Симметричная система сравнения* – одинаковый подход к выбору стандартного состояния растворителя и растворенного вещества.

1. *В идеальном газовом растворе* стандартным будет состояние каждого компонента в виде идеального газа $\mu_k^{\text{ст}}(T, p) = \mu_k^{\text{о.ид}}(T, p)$.

Тогда выражение для зависимости химического потенциала компонента k от давления и температуры в идеальном газовом растворе имеет вид:

$$\mu_k^{\text{ид}}(T, p, N_k) = \mu_k^{\text{о.ид}}(T, p) + RT \ln N_k.$$

Зависимость $\mu_k^{\text{о.ид}}(T, p)$ известна.

$$\mu_k^{\text{ид}}(T, p, N_k) = \mu_k^x(T, [p]) + RT \ln \frac{N_k p}{[p]},$$

$$\mu_k^{\text{ид}}(T, p, N_k) = \mu_k^x(T, [p]) + RT \ln \frac{p_k}{[p]},$$

где $p_k = pN_k$ – парциальное давление компонента k в идеальном газовом растворе.

Если реальный раствор сравнивается с этой моделью идеального раствора (симметричная система сравнения), то выражение для химического потенциала компонента реального газового раствора будет иметь вид:

$$\mu_k^{\text{неид}}(T, p, N_k) = \mu_k^{\circ, \text{ид}}(T, p) + RT \ln \gamma_k^N N_k,$$

где γ_k^N – коэффициент активности в N– шкале.

Однако концентрацию газового раствора можно выразить в различных концентрационных шкалах, пользуясь соотношением $p_k = c_k RT = pN_k$. В этом случае и стандартные химические потенциалы и коэффициенты активности будут различны при разных способах выражения концентрации одного и того же раствора:

$$\mu_k^{\text{неид}} = \mu_k^{\times}(T, [p]) + RT \ln \frac{\gamma_k^p p N_k}{[p]}.$$

2. В идеальном совершенном растворе за стандартное состояние любого компонента k раствора принимают его состояние в виде чистого вещества.

$$\mu_k^{\text{ст}}(T, p) = \mu_k^{\circ}(T, p).$$

Выражение для химического потенциала компонента k в этом растворе будет иметь следующий вид:

$$\mu_k^{\text{ид}}(T, p, N_k) = \mu_k^{\circ}(T, p) + RT \ln N_k.$$

Идеальные совершенные растворы – это растворы, в которых и растворитель и растворенные вещества обладают сходным химическим строением и имеют близкие термодинамические характеристики, например растворы оптических изомеров, или растворы изотопов.

Выражение для химического потенциала компонента реального газового раствора будет

$$\mu_k^{\text{ид}}(T, p, N_k) = \mu_k^{\circ}(T, p) + RT \ln \gamma_k^{o, N} N_k.$$

11. Несимметричная система сравнения – разные стандартные состояния для растворителя и растворенного вещества

Идеальный предельно - разбавленный раствор – это раствор, в котором невозможно достичь больших концентраций одного из компонентов, например, раствор солей. В такой модели идеального

раствора стандартные состояния для растворителя и растворенных веществ различны.

Стандартное состояние растворителя как компонента раствора определяется его состоянием в чистом виде.

$$\mu_1^{\text{ст}} = \mu_1^{\circ}.$$

Химический потенциал растворителя в идеальном предельно разбавленном растворе

$$\mu_1^{\text{ид}} = \mu_1^{\circ}(T, p) + RT \ln N_1.$$

При сравнении свойств реального раствора с идеальным предельно разбавленным раствором, химический потенциал растворителя реального раствора

$$\mu_1 = \mu_1^{\circ}(T, p) + RT \ln \gamma_1^{\circ, N} N_1.$$

Растворенное вещество – компонент 2, если раствор бинарный $\mu_2^{\text{ст}} \neq \mu_2^{\circ}$.

12. Функция смешения – это изменение термодинамических функций E при образовании раствора (в условиях одинаковости температуры и давления каждого компонента) из чистых компонентов. В обозначении этой функции присутствует оператор Δ и верхний индекс m от англ. *mix*. Известны парциальные мольные функции смешения (Δe_k^m), мольные функции смешения (Δe^m) и полные (или интегральные) функции смешения (ΔE^m). Между ними существуют те же соотношения, что и между парциальными мольными свойствами компонентов, мольными и полными свойствами раствора.

Рассмотрение этих соотношений удобно начать с парциальной мольной функции смешения, записанной для любого экстенсивного свойства E :

$$\Delta e_k^m = e_k - e_k^{\circ},$$

где Δe_k^m – парциальная мольная функция смешения компонента k ;

e_k – парциальное мольное свойство компонента k в растворе;

e_k° – мольное свойство чистого вещества k .

Мольная функция смешения будет равна

$$\Delta e^m = \frac{\Delta E^m}{n} = \sum_k N_k \Delta e_k^m.$$

Полная функция смешения найдется из соотношения

$$\Delta E^m = n\Delta e^m = \sum_k n_k \Delta e_k^m .$$

13. Рассмотрим, как можно рассчитать функции смешения при образовании идеального газового раствора. Начнем с химического потенциала смешения (или парциальной мольной функции Гиббса смешения).

$$\begin{aligned} \mu_k^{\text{ид}}(T, p, N_k) &= \mu_k^{\text{о,ид}}(T, p) + RT \ln N_k . \\ \Delta \mu_k^m &= \mu_k - \mu_k^{\text{о,ид}} = \mu_k^{\text{о,ид}} + RT \ln N_k - \mu_k^{\text{о,ид}} . \\ \Delta \mu_k^m &= \Delta g_k^m = RT \ln N_k . \end{aligned} \quad (2.23)$$

Парциальная мольная энергия Гиббса смешения

$$\Delta g^m = \sum_k N_k \Delta g_k^m = \sum_k N_k RT \ln N_k .$$

Полная энергия Гиббса смешения

$$\Delta G^m = n\Delta g^m = \sum_k n_k \Delta g_k^m = \sum_k n_k RT \ln N_k .$$

Теперь, используя выведенные ранее термодинамические соотношения, получим уравнения для расчета других функций смешения.

Парциальный мольный объем смешения равен:

$$\Delta v_k^m = \left(\frac{\partial \Delta g_k^m}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial RT \ln N_k}{\partial p} \right)_T = 0 .$$

Парциальная мольная энтропия смешения

$$\Delta s_k^m = - \left(\frac{\partial \Delta \mu_k^m}{\partial T} \right)_p = -R \ln N_k .$$

Парциальные мольные энтальпии смешения и внутренняя энергия смешения равны:

$$\Delta h_k^m = \Delta \mu_k^m + T \Delta s_k^m = 0 .$$

$$\Delta u_k^m = \Delta h_k^m + p \Delta v_k^m = 0 .$$

Отсюда следует вывод, что образование идеальных растворов происходит без тепловых эффектов, без изменения объема (расширения или сжатия). Этот процесс самопроизволен, так как изменение энергии Гиббса при образовании идеального раствора отрицательно. Действительно мольная доля компонента k изменяется при образовании раствора, уменьшаясь от единицы до какого-то значения. Зна-

чит, логарифм будет отрицательный и функция Гиббса смешения тоже отрицательна. А в условиях постоянства температуры и давления именно функция Гиббса, а точнее, ее изменение является критерием самопроизвольности протекания процесса.

14. Изменение энтропии при смешении двух идеальных газов: газ A – число молей n_A , газ B – число молей n_B .

Парциальная мольная энтропия смешения $\Delta s_k^m = -R \ln N_k$.

Мольная энтропия смешения

$$\Delta S^m = \sum_k N_k \Delta s_k^m = -RN_A \ln N_A - RN_B \ln N_B.$$

Полная энтропия смешения

$$\Delta S^m = n \Delta s^m = -Rn \{ N_A \ln N_A - RN_B \ln N_B \}. \quad (2.24)$$

Парадокс Гиббса: при смешении разных газов энтропия смешения рассчитывается по формуле (2.24). Но если эту формулу применить при смешении разных порций одного и того же газа, то энтропия смешения получится не равной нулю. Хотя смешение разных порций одного и того же газа не должно сопровождаться изменением энтропии. Объяснение парадокса Гиббса достигается статистическими методами $S = k \ln W$.

15. Функции смешения при образовании реального раствора также можно найти, располагая выражением химического потенциала смешения:

$$\Delta \mu_k^m = \mu_k^{\text{неид}} - \mu_k^o = RT \ln N_k \gamma_k^o. \quad (2.25)$$

Подставляя (2.25) в соотношения (2.3)-(2.4), записанные в терминах парциальных мольных функций смешения, получим

$$\Delta s_k^m = - \left(\frac{\partial \Delta g_k^m}{\partial T} \right)_{p, n_k}; \quad \Delta s_k^m = -R \ln N_k \gamma_k^o - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_k^o}{\partial T} \right)_{p, n_k}.$$

$$\Delta v_k^m = \left(\frac{\partial \Delta g_k^m}{\partial p} \right)_{T, n_k}; \quad \Delta v_k^m = RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_k^x}{\partial p} \right)_{T, n_k}.$$

Известно, что

$$\Delta g_k^m = \Delta h_k^m - T \Delta s_k^m; \quad \Delta h_k^m = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_k^x}{\partial T} \right)_{p, n_k}.$$

16. Коэффициент активности – мера отклонения свойств реального раствора от идеального поведения. Если сравнить выражения для химических потенциалов компонентов идеального и неидеального растворов, то можно прийти к выводу что

$$\mu_k^{\text{неид}}(p, T, N_k) = \mu_k^{\text{ид}}(p, T, N_k) + RT \ln \gamma_k. \quad (2.26)$$

Возьмем производную от (2.26) по температуре при постоянном давлении

$$\left(\frac{\partial(\mu_k^{\text{неид}}/T)}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial(\mu_k^{\text{ид}}/T)}{\partial T} \right)_p + R \left(\frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial T} \right)_p.$$

Используя уравнение Гиббса-Гельмгольца, получим

$$\begin{aligned} \frac{h_k^{\text{неид}}}{RT^2} &= \frac{h_k^{\text{ид}}}{RT^2} - \left(\frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial T} \right)_p. \\ \left(\frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial T} \right)_p &= - \frac{h_k^{\text{неид}} - h_k^{\text{ид}}}{RT^2}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Если взять производную от (2.26) по давлению в условиях постоянства температуры, то после некоторых преобразований приходим к уравнению

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{RT} (v_k^{\text{неид}} - v_k^{\text{ид}}). \quad (2.28)$$

17. Разность между экстенсивным свойством неидеального (реального) раствора с таким же свойством идеального раствора называют *избыточной функцией*. Избыточную функцию принято обозначать соответствующим символом экстенсивного свойства с верхним индексом E – от англ. *Excess* – избыток).

Существуют парциальная мольная избыточная термодинамическая функция (e_k^E), мольная избыточная функция (e^E), полная избыточная функция (E^E). Между ними справедливы соотношения, аналогичные приведенным для парциальных мольных величин или для функций смешения.

$$e_k^E = e_k^{\text{неид}} - e_k^{\text{ид}}.$$

Мольная избыточная функция будет равна

$$e^E = \frac{E^E}{n} = \sum_k N_k e_k^E.$$

Полная избыточная функция найдется из соотношения

$$E^E = ne^E = \sum_k n_k e_k^E.$$

С учетом введенных обозначений уравнения (2.27)-(2.28) можно записать:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial T} \right)_p = - \frac{h_k^E}{RT^2},$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{RT} v_k^E,$$

где h_k^E , v_k^E – избыточная парциальная мольная энтальпия и избыточный парциальный мольный объем компонента k раствора.

Найдем некоторые избыточные функции для неидеального раствора в симметричной системе сравнения на основе идеального совершенного раствора.

Парциальная мольная избыточная энергия Гиббса компонента k (или избыточный химический потенциал компонента k)

$$g_k^E = \mu_k^E = \mu_k^{\text{неид}}(p, T, N_k) - \mu_k^{\text{ид}}(p, T, N_k) =$$

$$= \mu_k^{\text{ид}}(p, T, N_k) + RT \ln \gamma_k^o - \mu_k^{\text{ид}}(p, T, N_k) = RT \ln \gamma_k^o$$

$$g_k^E = \mu_k^E = RT \ln \gamma_k^o.$$

Мольная избыточная функция Гиббса равна

$$g^E = \sum_k N_k g_k^E = RT \sum_k N_k \ln \gamma_k^o.$$

Полная избыточная функция Гиббса найдется как

$$G^E = ng^E = RT \sum_k n_k \ln \gamma_k^o.$$

В соответствии со знаком функции g^E говорят о положительном или отрицательном отклонении реального раствора от идеального поведения. Используя общие термодинамические соотношения, легко получить выражения для вычисления других избыточных функций.

Парциальная мольная избыточная энтропия

$$s_k^E = - \left(\frac{\partial g_k^E}{\partial T} \right)_{p, n_k} = -R \ln \gamma_k^o - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_k^o}{\partial T} \right)_{p, n_k} .$$

Парциальный мольный избыточный объем равен:

$$v_k^E = RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_k^o}{\partial p} \right)_T .$$

Парциальная мольная избыточная энтальпия найдется

$$h_k^E = - R T^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_k^o}{\partial T} \right)_{p, n_k} .$$

Избыточные термодинамические функции связаны с экспериментально измеряемыми на опыте величинами. Избыточная функция Гиббса связана с давлением пара над раствором. Избыточная энтальпия – это теплота смешения реального раствора при постоянном давлении, отнесенная к 1 молю раствора.

18. На основе анализа соотношений между избыточными термодинамическими функциями удобно рассматривать реальные растворы и оценивать характер межмолекулярного взаимодействия в них. Среди реальных растворов обычно выделяют два предельных случая: регулярные растворы и атермальные растворы.

В основу такого деления положен анализ величин избыточных функций. Величина мольной избыточной энергии Гиббса реального раствора, исходя из общих термодинамических положений, может быть найдена:

$$g^E = h^E - T s^E .$$

Можно сказать, что она определяется двумя вкладками : энергетическим (мольной избыточной энтальпией) и энтропийным (произведением абсолютной температуры на мольную избыточную энтропию). В зависимости от того, какой вклад преобладает, реальные растворы делят на два больших класса.

Регулярные растворы – это растворы при смешении компонентов которых, взятых в одинаковых агрегатных состояниях, изменение энтальпии и объема не равно нулю, а изменение энтропии такое же как при смешении идеального раствора.

$$H^E \gg T |S^E| ;$$

$$G^E \cong H^E .$$

Избыточная энтропия $S^E = 0$ при любых составах раствора. В этом случае отклонения от идеальности будет обусловлено энтальпией смешения или теплотой смешения.

$$g^E \cong h^E.$$

Можно предположить, что величина мольной избыточной энтропии пренебрежимо мала или равна нулю. К этой группе растворов относятся растворы, которые образованы близкими по размерам неполярными молекулами. Различия в интенсивности сил межмолекулярного притяжения для взаимодействий разного типа оказывают влияние именно на энтальпию, не затрагивая при этом изменение энтропии. Эта модель основана на представлении о независимости энергии системы от характера распределения молекул в растворе.

Среди свойств регулярных растворов можно отметить то, что наблюдается обратнопропорциональная зависимость логарифма коэффициентов активности от температуры.

В этой группе растворов мольная избыточная энтропия равна нулю при любом числе молей компонентов, т.е. можно записать:

$$\frac{\partial s^E}{\partial n_1} = 0; \quad \frac{\partial s^E}{\partial n_2} = 0.$$

Запишем выражения для смешанных производных второго порядка функции $g^E(T, n_k)$:

$$\left(\frac{\partial(\partial G^E/\partial T)_{n_k, p}}{\partial n_k} \right)_T = \left(\frac{\partial(\partial G^E/\partial n_k)_{T, p}}{\partial T} \right)_{n_k}$$

$$\frac{\partial(-S^E)}{\partial n_k} = 0 = \frac{\partial \mu_k^E}{\partial T} = \frac{\partial RT \ln \gamma_k^o}{\partial T} = 0;$$

Это возможно только в случае, когда $\ln \gamma_k \sim \frac{1}{T}$.

Растворы, для которых большой вклад в избыточную энергию Гиббса вносит произведение температуры на избыточную энтропию, т.е. $h^E \ll T |s^E|$, называются атермальными растворами.

Для них $g^E \cong T |s^E|$.

Атермальные растворы – это реальные растворы, энтальпия образования которых равна нулю. Отклонение таких растворов от идеальности обусловлено энтропийным вкладом.

Теплота смешения или избыточная энтальпия смешения атермальных растворов практически равна нулю, у этой группы растворов не наблюдается зависимости логарифма коэффициента активности от обратной температуры. Обычно атермальные растворы – это растворы, включающие молекулы близкой молекулярной природы, но разного размера. Именно различие в размерах молекул оказывает большее влияние на энтропийный фактор, чем на энтальпию раствора. Избыточная энтропия атермальных растворов обычно положительна (избыточная энергия Гиббса отрицательна). Особенно важно учитывать фактор размера молекул в случае растворов полимеров, где молярные объемы растворенного вещества и растворителя различаются в тысячи раз.

Однако следует отметить, что кроме этих двух предельных случаев, когда один вклад гораздо больше второго, часто приходится учитывать оба вклада: энергетический и энтропийный. Поведение реальных растворов осложняется для систем с полярными компонентами, в которых обязательно нужно учитывать ориентационные эффекты. В ассоциированных растворах наряду с ван-дер-ваальсовым взаимодействием существует еще и специфическое взаимодействие – водородная связь.

Сложность и многообразие межмолекулярных взаимодействий не позволяет решить проблему термодинамического описания любого реального раствора через нахождение избыточных термодинамических функций. Однако рассмотренные выше две модели растворов: регулярные и атермальные растворы, основанные на определенных функциональных зависимостях избыточных термодинамических функций, охватывают большое количество существующих реальных растворов и являются довольно полезными для практики.

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

3.1. Расчет изменений экстенсивных свойств системы в ходе химической реакции

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое химическое превращение? Чем оно характеризуется?
2. Какой величиной можно охарактеризовать химическое превращение в системах с постоянным объемом?
3. Что такое стехиометрическое число?
4. Запишите уравнения, позволяющие в общем виде рассчитать изменение экстенсивных свойств системы при протекании в ней химической реакции.
5. Приведите основные соотношения, позволяющие рассчитать изменение экстенсивных свойств системы при протекании в ней химической реакции. Что такое стандартное мольное изменение экстенсивного свойства за счет протекания реакции?
6. Покажите, как можно рассчитать стандартное мольное изменение энтропии системы с протекающей в ней химической реакцией, если температурная зависимость теплоемкости всех участников реакции известна.
7. Сформулируйте закон Гесса.
8. Что такое энтальпия образования вещества k из простых веществ? Покажите, как при помощи линейной комбинации реакций образования веществ можно рассчитать стандартную мольную энтальпию любой реакции.
9. Как можно рассчитать стандартную мольную энергию Гиббса, используя метод Темкина-Шварцмана?

Краткие ответы

1. Химическое превращение это преобразование одних компонентов в другие. Термодинамические процессы часто протекают в системах с переменным числом частиц. Например, в ходе химиче-

ской реакции меняется количество исходных и конечных реагентов, при фазовом переходе меняется количество вещества в отдельных фазах и т.д. Для описания этих процессов используют понятие химического потенциала. Это понятие используется для любой системы: открытой, закрытой, изолированной. Очевидно, что в системах с переменным числом частиц величины термодинамических функций: внутренней энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса будут зависеть не только от своих естественных переменных, но и от количеств (чисел молей) отдельных веществ (n_k). Фундаментальное уравнение Гиббса, записанное относительно внутренней энергии будет иметь вид

Фундаментальное уравнение Гиббса:

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k .$$

$$dn_k = d_e n_k + d_i n_k .$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k d_e n_k + \sum_k \mu_k d_i n_k .$$

В системах с химическим превращением важной величиной является глубина протекания каждой реакции. Для характеристики глубины протекания реакции вводится специальный параметр – химическая переменная, или глубина химической реакции. Введена Теофилом де Донде . Для закрытой системы с одной химической реакцией, характеризуемой глубиной ξ :

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \nu_k \mu_k d\xi .$$

Согласно закону кратных отношений, изменения количества составляющих в реакции должны быть пропорциональны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Определительное выражение для глубины реакции ξ имеет следующий вид:

$$\xi = \frac{\Delta n_k}{\nu_k} .$$

Отношение изменения количества вещества, участвующего в реакции, к стехиометрическому числу этого же вещества в уравнении реакции не зависит от природы вещества, а характеризует только глубину протекания реакции. Для описания состояния системы обычно полагают, что величина ξ_r в начальном состоянии равна

нулю. В дальнейшем величина ξ_r может принимать как положительные значения, если реакция протекает в прямом направлении, так и отрицательные, если реакция идет в обратном направлении. Если изменение ξ_r равно единице, что это означает, что количество актов реакции равно числу Авогадро. Масштаб изменения величины ξ_r определяется количеством веществ в системе в исходном состоянии.

Размерность величины ξ моль.

$$\Delta_r n_k = n_k - n_{k,0},$$

где $\Delta_r n_k$ – изменение числа молей вещества k при протекании реакции r на некоторую глубину ξ_r

n_k – количество вещества k в момент времени, когда реакция прошла на некоторую глубину ξ_r

$n_{k,0}$ – количество вещества k в начальном состоянии.

$$n_k - n_{k,0} = \nu_{kr} \xi_r;$$

$$n_k = n_{k,0} + \nu_{kr} \xi_r; \quad (3.1)$$

$$dn_k = \nu_k d\xi. \quad (3.2)$$

Если в системе протекает несколько реакций, то глубину протекания каждой из них можно охарактеризовать своим значением химической переменной ξ_r .

Изменение количеств реагентов будет находиться по формуле:

$$n_k = n_{k,0} + \sum_r \nu_{kr} \xi_r$$

где k – номер компонента, r – номер реакции.

ν_{kr} – стехиометрическое число компонента k в химическом уравнении реакции r .

С помощью этой формулы существенно облегчаются расчеты химических равновесий и изменений свойств в результате реакций. Эта формула учитывает, что один и тот же компонент в одних реакциях может быть исходным веществом, а в других продуктом.

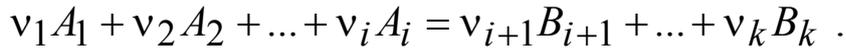
2. В системах, в которых наблюдается постоянство объема системы, возможно использование следующей зависимости.

$$\frac{1}{V} \frac{\Delta_r n_k}{\nu_{kr}} = \frac{\xi_r}{V} = x_r;$$

$$\frac{n_k}{V} = \frac{n_{k,0}}{V} + \sum_r \nu_{kr} \frac{\xi_r}{V};$$

$$c_k = c_{k,0} + \sum_r \nu_{kr} x_r.$$

Рассмотрим смесь нескольких компонентов (в закрытой системе), среди которых возможна одна химическая реакция, описываемая уравнением



Множители $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k$ перед символами химических элементов или соединений называются стехиометрическими коэффициентами компонентов 1, 2, ..., k. Сами компоненты принято называть исходными веществами, если они стоят в уравнении реакции слева, и продуктами реакции, если они расположены в уравнении реакции справа.

3. Вместо стехиометрических коэффициентов в уравнениях термодинамики принято учитывать *стехиометрические числа*, которые для продуктов реакции равны стехиометрическому коэффициенту с положительным знаком, а для исходных веществ – стехиометрическому коэффициенту с отрицательным знаком. Стехиометрические коэффициенты всегда положительны, а стехиометрические числа различаются по знаку, в зависимости от того, исходным веществом или продуктом является данный компонент.

4. Для получения уравнений, позволяющих рассчитать изменение экстенсивных свойств системы при протекании в ней химической реакции r , рассмотрим зависимость некоторого экстенсивного свойства от давления, температуры, числа молей всех компонентов системы. Обозначим это экстенсивное свойство E (это могут быть: энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, объем, внутренняя энергия и т.д.).

$$E = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_k).$$

Образует полный дифференциал экстенсивного свойства E :

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_{T, n_k} dp + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p, n_k} dT + \sum_k \left(\frac{\partial E}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_i \neq n_k} dn_k.$$

(3.3)

При проведении реакции r в условиях постоянства давления и температуры выражение (3.1) преобразуется к виду

$$dE_{p,T} = \sum_k \left(\frac{\partial E}{\partial n_k} \right)_{p,T,n_{i \neq k}} dn_k. \quad (3.4)$$

Согласно уравнению (3.1) каждая из переменных n_k является функцией глубины химической реакции.

Для того чтобы найти зависимость экстенсивного свойства E от глубины химической реакции, продифференцируем (3.4) по глубине химической реакции при постоянстве давления и температуры:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_k \left(\frac{\partial E}{\partial n_k} \right)_{p,T,n_{i \neq k}} \frac{dn_k}{d\xi}. \quad (3.5)$$

Первый сомножитель под знаком суммы в правой части уравнения (3.5) – это *парциальная мольная величина экстенсивного свойства E* :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n_k} \right)_{p,T,n_{i \neq k}} = e_k.$$

Второй сомножитель равен стехиометрическому числу вещества k в реакции r .

$$\frac{dn_k}{d\xi} = \nu_k.$$

Следовательно, выражение (3.5), можно записать:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_k \nu_k e_k. \quad (3.6)$$

По формуле (3.6), можно рассчитать изменение любого экстенсивного свойства системы за счет протекания в ней химической реакции. Надо только знать зависимость парциального мольного экстенсивного свойства от изменяющегося постоянно состава раствора, т.е. $e_k = f(N_1, N_2 \dots N_j)$.

5. Для того чтобы вычислить интегральное изменение экстенсивного свойства E , которое произошло в результате химической реакции ($\Delta E_{p,T}$), надо проинтегрировать уравнение (3.6)

$$\Delta E_{p,T} = E_\xi - E_{\xi=0} = \int_{\xi=0}^{\xi} \sum_k \nu_k e_k d\xi. \quad (3.7)$$

Из уравнения (3.7) следует, что для того, чтобы рассчитать изменение какого-либо экстенсивного свойства при протекании химической реакции, надо знать стехиометрическое уравнение реакции и величину парциальных мольных свойств каждого компонента в любой момент протекания реакции. Поскольку при изменении глубины реакции постоянно меняется состав, то необходимо найти зависимость парциального мольного свойства от изменяющегося состава.

Это сложная проблема и ее обычно решают при помощи такого приема: представляют парциальное мольное свойство вещества k в виде суммы двух слагаемых, одно из которых называют стандартным мольным свойством и рассматривают его зависящим только от давления и температуры, а второе слагаемое считают связанным с изменением свойства E за счет образования смеси реагирующих веществ вместо нескольких отдельно существующих веществ чистых веществ. Это второе слагаемое как раз и будет зависеть от концентрации образующегося раствора. Тогда парциальное мольное свойство можно выразить следующим образом:

$$e_k = e_k^{\text{CT}} + \Delta e_k^{\text{CT}}, \quad (3.8)$$

где e_k^{CT} – стандартное мольное свойство вещества k ;

Δe_k^{CT} – изменение стандартного мольного свойства за счет образования раствора (смеси реагирующих веществ).

Если принять за стандартную часть мольное свойство E компонента в виде чистого вещества (e_k^{O}), то второе слагаемое уравнения (3.8) будет соответствовать парциальной мольной функции смешения (Δe_k^m)

$$e_k(\xi) = e_k^{\text{O}} + \Delta e_k^m.$$

Поскольку обычно $\Delta e_k^m \ll e_k^{\text{O}}$, то чаще всего учитывают только стандартную часть

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{p,T} \cong \sum_k \nu_k e_k^{\text{O}} = \Delta_r e^{\text{CT}}.$$

где $\Delta_r e^{\text{CT}}$ – стандартное мольное свойство E реакции.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \underbrace{\sum_k \nu_k e_k^o}_{f(p,T)} + \underbrace{\sum_k \nu_k \Delta e_k^m}_{f(p,T, N_k)} \cong \sum_k \nu_k e_k^o = \Delta_r e^{\text{CT}}.$$

$\Delta_r e^{\text{CT}}$ – стандартное мольное изменение экстенсивного свойства E за счет протекания химической реакции

Например, это могут быть:

стандартная мольная энергия Гиббса реакции $\Delta_r g^{\text{CT}}$;

стандартная мольная энтальпия реакции $\Delta_r h^{\text{CT}}$;

стандартная мольная энтропия реакции $\Delta_r s^{\text{CT}}$.

Так можно рассчитать мольные изменений разных термодинамических функций за счет протекания химических реакций, однако на данной стадии расчета видна одна проблема. В формулу $\sum_k \nu_k e_k^o = \Delta_r e^{\text{CT}}$ входит величина мольного экстенсивного свойства чистого вещества k . Для некоторых экстенсивных свойств – объема, числа молей, теплоемкости эту величину найти можно. Можно найти ее и для термодинамической функции энтропии, т.к. согласно постулату Планка мы можем найти абсолютное значение энтропии, а значит и мольное значение энтропии. Но для термодинамических функций типа энтальпия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца, внутренняя энергия нельзя найти абсолютное значение. Как решается эта проблема, рассмотрим при ответах на следующие вопросы.

6. Энтропия – это термодинамическая функция, у которой возможно определить абсолютное значение, поэтому стандартное мольное изменение энтропии за счет протекания реакции нетрудно определить по основной формуле: $\sum_k \nu_k e_k^o = \Delta_r e^{\text{CT}}$.

Для стандартной мольной энтропии эта формула будет иметь вид

$$\Delta_r s^{\text{CT}} = \sum_k \nu_k s_k^o,$$

где s_k^o – мольная энтропия чистого вещества k . Это справочная величина, которая обычно приводится при 298 К.

Стандартную мольную энтропию реакции при 298 К можно сразу найти по справочным данным:

$$\Delta_r s_{(298)}^{\text{CT}} = \sum_k \nu_k s_{k,298}^0.$$

Если нам нужно найти изменение энтропии за счет протекания химической реакции при какой-то другой температуре, то мы используем соотношение

$$\left(\frac{\partial \Delta_r s^{\text{CT}}}{\partial T} \right)_p = \sum_k \nu_k \left(\frac{\partial s_k^0}{\partial T} \right)_p = \sum_k \nu_k \left(\frac{c_{p,k}^0(T)}{T} \right)_p = \frac{\Delta_r c_p^{\text{CT}}(T)}{T}, \quad (3.9)$$

где $\Delta_r c_p^{\text{CT}}(T)$ – стандартная мольная изобарная теплоемкость реакции, зависящая от температуры.

Для расчета стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции используют формулу

$$\Delta_r c_p^{\text{CT}}(T) = \sum_k \nu_k c_{p,k}^0(T),$$

где мольная изобарная теплоемкость каждого вещества k находится по зависимости вида:

$$c_{p,k}^0(T) = a_k + b_k T + c_k T^2 + c'_k T^{-2},$$

где a_k, b_k, c_k, c'_k – эмпирические коэффициенты температурного ряда теплоемкости чистого вещества k .

$$\Delta_r c_p^{\text{CT}}(T) = \sum_k \nu_k c_{p,k}^0(T) = \Delta_r a + \Delta_r b T + \Delta_r c T^2 + \Delta_r c' T^{-2}, \quad (3.10)$$

где $\Delta_r a = \sum_k \nu_k a_k$; $\Delta_r b = \sum_k \nu_k b_k$; $\Delta_r c = \sum_k \nu_k c_k$; $\Delta_r c' = \sum_k \nu_k c'_k$.

Уравнение (3.10) – это зависимость стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции от температуры.

Интегрирование (3.9) с учетом уравнения (3.10) в пределах по температуре от 298 К до произвольной температуры T приводит к уравнению:

$$\int_{298}^T \Delta_r s^{\text{CT}}(T) = \int_{298}^T \frac{\Delta_r c_p^{\text{CT}}(T)}{T} dT;$$

$$\Delta_r s^{\text{CT}}(T) - \Delta_r s^{\text{CT}}(298) = \int_{298}^T \frac{(\Delta_r a + \Delta_r b T + \Delta_r c T^2 + \Delta_r c' T^{-2})}{T} dT.$$

7. Теплота, которой система с протекающей в ней химической реакцией обменивается с окружающей средой, называется теплотой химической реакции или тепловым эффектом химической реакции.

Теплота в общем случае – это функция перехода, т.е. она зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное. Поэтому нужно использовать на практике такие условия проведения опытов, когда величина dQ является полным дифференциалом, т.е. теплота приобретает свойства функции состояния.

Если вспомнить фундаментальные уравнения Гиббса для закрытой системы, выраженные для внутренней энергии и для энтальпии, то мы получим:

$$dH = Vdp + Td_iS + Td_eS + \sum_k \mu_k d_i n_k + \sum_k \mu_k d_e n_k .$$

$$dH_{закр} = Vdp + Td_iS + Td_eS + \sum_k \mu_k d_i n_k .$$

$$Td_iS + \sum_k \mu_k d_i n_k = 0;$$

$$dH_{закр} = Vdp + Td_eS = Vdp + dQ_{p,T} .$$

$$dH_{p,T} = Q_{p,T} .$$

Аналогично можно получить $dU_{V,T} = Q_{V,T} .$

Следовательно, если проводить опыты при постоянных объеме и температуре реакционной системы или при постоянных давлении и температуре, получим, что теплота реакции не будет зависеть от пути и будет определяться только природой и количеством начальных и конечных веществ, т.е. теплота процесса приобретает свойства функции состояния..

В 1836 г Герман Иванович Гесс экспериментально установил эту зависимость: при проведении опытов при постоянных температуре и давлении или при постоянных температуре и объеме количество теплоты, выделяемое (или поглощаемое) при реакции протекающей по одному пути равно количеству теплоты, при реакции протекающей по какому-либо другому пути, если из одних и тех же начальных веществ получают одни и те же продукты.

Большое значение закона Гесса заключается в том, что пользуясь им, можно вычислить теплоту какой-либо реакции, которую трудно экспериментально измерить, путем комбинирования стехиометрических уравнений и теплот других реакций, изученных экспериментально.

Как следствия из закона Гесса можно рассматривать следующие положения:

1. Теплота образования соединения из исходных веществ не зависит от способа, каким это соединение получено;

2. Теплота разложения соединения до тех же исходных веществ равна и противоположна по знаку теплоте образования соединения из этих веществ;

3. Если из двух различных систем в результате различных процессов образуются одинаковые продукты, то разность между теплотами этих процессов равна теплоте перехода первой системы во вторую.

Изменение теплоты происходит в результате изменения химической переменной. Следовательно, современная математическая запись выражения для теплового эффекта реакции имеет вид:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}.$$

Обычно при рассмотрении химических реакций имеют дело с изменением энтальпии.

8. Закон Гесса дает возможность рассчитать теплоту множества различных реакций по минимальному числу теплот некоторых реакций. В качестве таких теплот можно выбрать теплоты сгорания соединений, но чаще в настоящее время выбирают теплоты образования химических соединений из простых веществ.

Учитывая, что в химических реакциях элементы друг в друга не превращаются, в качестве нуля отсчета берут совокупность всех химических элементов в виде простых веществ, находящихся в наиболее устойчивых формах при 25 °С. Например, углерод берут в виде графита, бром в виде жидкости. Исключения сделаны для фосфора и олова, для которых в качестве базисного вещества приняты белые модификации (белый фосфор P₄) и белое олово (β-олово), которые более доступны. Эта выбранная совокупность простых веществ образует базис для проведения термодинамических расчетов, а каждое простое вещество является базисным веществом.

Рассмотрим, как можно рассчитать стандартную мольную энтальпию реакции $\Delta_r h^{\text{CT}}$ и стандартную мольную энергию Гиббса реакции $\Delta_r g^{\text{CT}}$. Используем линейную комбинацию реакций образования веществ из простых веществ. Стандартная мольная энтальпия

образования вещества k обозначается $\Delta h_{k,\text{обр}}^{\circ}$ (или $\Delta_f h_k^{\circ}$, f от formation), стандартная мольная энергия Гиббса вещества k обозначается $\Delta g_{k,\text{обр}}^{\circ}$. Под стандартной мольной энтальпией образования вещества A понимают мольное изменение энтальпии в реакции

$$\sum_k \nu_k B_k = A,$$

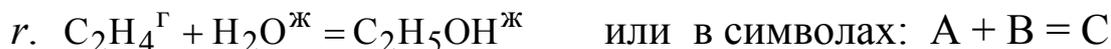
где B_k – базисные вещества;

A – вещество, энтальпию образования которого мы рассматриваем. Реакция образования пишется так, что стехиометрическое число у рассматриваемого вещества было равно 1.

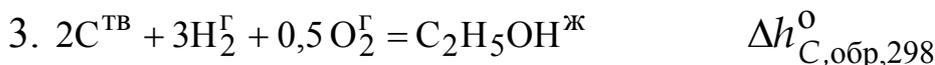
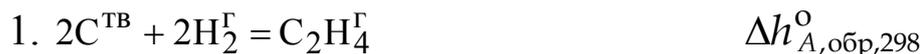
Для базисных веществ в любых стандартных состояниях принимают $\Delta h_{k,\text{обр}}^{\circ} = 0$ и $\Delta g_{k,\text{обр}}^{\circ} = 0$.

Рассмотрим подробнее, каким образом линейная комбинация реакций образования веществ позволяет вычислить стандартную мольную величину энтальпии реакции.

Например, объектом нашего исследования является химическая реакция



Запишем реакции образования каждого из компонентов этой реакции из базисных веществ



Уравнение химической реакции r получается, если сложить уравнение (1) и (2) взятые с минусом с уравнением (3), взятым с плюсом.

Следовательно, стандартная мольная энтальпия реакции тоже может быть найдена, если найти сумму стандартных мольных энтальпий образования веществ – компонентов реакции, с учетом их стехиометрических чисел в химической реакции. Действительно, тогда получим:

$$\begin{aligned} & \nu_A \Delta h_{A, \text{обр}, 298}^{\circ} + \nu_B \Delta h_{B, \text{обр}, 298}^{\circ} + \nu_C \Delta h_{C, \text{обр}, 298}^{\circ} = \\ & = - \Delta h_{A, \text{обр}, 298}^{\circ} - \Delta h_{B, \text{обр}, 298}^{\circ} + \Delta h_{C, \text{обр}, 298}^{\circ} . \end{aligned}$$

Следовательно, переходя к выражениям в общем виде, можно отметить, что если в линейную комбинацию входят *реакции образования химических соединений из простых веществ*, записанные относительно единственного продукта с единичным стехиометрическим коэффициентом, то стандартное мольное изменение экстенсивного свойства за счет протекания реакции может быть найдено:

$$\Delta_r e^{\text{CT}} = \sum_k \nu_{kr} \Delta e_{k, \text{обр}}^{\text{CT}} . \quad (3.11)$$

Например, для расчета стандартной мольной энтальпии какой-либо реакции используют формулу

$$\Delta_r h^{\text{CT}} = \sum_k \nu_{kr} \Delta h_{k, \text{обр}}^{\text{CT}} .$$

Для стандартного мольного изменения энергии Гиббса реакции можно использовать формулу

$$\Delta_r g^{\text{CT}} = \sum_k \nu_k \Delta g_{k, \text{обр}}^{\text{CT}} ,$$

где $\Delta g_{k, \text{обр}}^{\text{CT}}$ – стандартная мольная энергия Гиббса образования вещества k (справочная величина, 298 К).

Стандартная мольная энтальпия образования вещества k будет зависеть от температуры. В справочниках приведены значения стандартных мольных энтальпий образования веществ при температуре 298 К $\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\circ}$, Дж/моль.

Следовательно, стандартную мольную энтальпию реакции r при температуре 298 К легко рассчитать по справочным данным

$$\Delta_r h_{(298)}^{\text{CT}} = \sum_k \nu_k \Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\circ} .$$

Чтобы найти стандартную мольную энтальпию реакции при другой температуре, воспользуемся *уравнением Кирхгофа*:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r h^{\text{CT}}}{\partial T} \right)_p = \sum_k \nu_k \left(\frac{\partial h_k^{\circ}}{\partial T} \right)_p = \sum_k \nu_k c_{p, k}^{\circ}(T) = \Delta_r c_p^{\text{CT}}(T) .$$

Интегрирование этого уравнения с учетом выражения для стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции приводит к

уравнению

$$\int_{298}^T \Delta_r h^{\text{CT}}(T) = \int_{298}^T \Delta_r c_p^{\text{CT}}(T) dT .$$

$$\Delta_r h^{\text{CT}}(T) - \Delta_r h^{\text{CT}}(298) = \int_{298}^T (\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r c'T^{-2}) dT .$$

Стандартное мольное изменение энергии Гиббса реакции можно найти по формуле

$$\Delta_r g^{\text{CT}} = \sum_k \nu_k \Delta g_{k,\text{обр}}^{\text{CT}} ,$$

где $\Delta g_{k,\text{обр}}^{\text{CT}}$ – стандартная мольная энергия Гиббса образования вещества k (справочная величина, 298 К). Найти стандартную мольную энергию Гиббса реакции при 298 К можно по формуле:

$$\Delta_r g^{\text{CT}}(298) = \sum_k \nu_k \Delta g_{k,\text{обр},298}^{\text{CT}} .$$

Для расчета $\Delta_r g^{\text{CT}}$ при другой, отличной от 298 К температуре T , можно использовать соотношение

$$\Delta_r g^{\text{CT}}(T) = \Delta_r h^{\text{CT}}(T) - T \Delta_r s^{\text{CT}}(T)$$

При этом значения $\Delta_r s^{\text{CT}}(T)$ и $\Delta_r h^{\text{CT}}(T)$ должны быть известны.

9. Имеются и другие способы расчета $\Delta_r g^{\text{CT}}$. Известно, что

$$\left(\frac{\partial \Delta_r g^{\text{CT}}}{\partial T} \right)_p = \sum_k \nu_k \left(\frac{\partial g_k^o}{\partial T} \right)_p = - \sum_k \nu_k s_k^o(T) .$$

Интегрирование этого уравнения приводит к уравнению вида

$$\Delta_r g^{\text{CT}}(T) = \Delta_r g^{\text{CT}}(298) - \int_{298}^T \left[\Delta_r s^{\text{CT}}(298) + \int_{298}^T \frac{\sum_k \nu_{kr} \Delta_r c_p^{\text{CT}}(T)}{T} dT \right] dT . \quad (3.12)$$

После интегрирования и преобразовании выражения (3.12), путем объединения числовых слагаемых, включающих температуру в определенной степени в коэффициенты, получим:

$$\Delta_r g^{\text{CT}}(T) = \Delta_r h^{\text{CT}}_{298} - T \Delta_r s^{\text{CT}}_{298} - T [\Delta_r a M_0 + \Delta_r b M_1 + \Delta_r c M_2 + \Delta_r c' M_{-2}] ,$$

$$\text{где} \quad \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 = M_0 ; \quad \frac{T}{2} - 298 + \frac{298^2}{2T} = M_1 ;$$

$$\frac{T^2}{6} - \frac{298^2}{2} + \frac{298^3}{3T} = M_2; \quad \frac{1}{2T} + \frac{1}{2 \cdot 298^2} - \frac{1}{298T} = M_{-2} .$$

Коэффициенты $M_0; M_1; M_2; M_{-2}$, рассчитанные для разных температур, сведены в справочные таблицы. Этот метод расчета стандартной мольной энергии Гиббса реакции называется методом Темкина-Шварцмана.

3.2. Химическое равновесие

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое химическое равновесие? Каковы условия химического равновесия?
2. Что такое химическое сродство реакции? Как, используя химическое сродство можно охарактеризовать химическое равновесие?
3. Выведите закон химического равновесия для гомогенных химических реакций.
4. Что такое константа химического равновесия? В чем она выражается? Покажите, как связаны константы химического равновесия одной и той же реакции, если концентрации выражены в разных концентрационных шкалах.
5. Какой вид имеет уравнение изотермы Вант-Гоффа? Можно ли по этому уравнению определить направление химической реакции?
6. Как зависит константа химического равновесия от температуры?
7. Как зависит константа химического равновесия от давления?
8. Влияет ли природа растворителя на константу химического равновесия?
9. Приведите выражение закона химического равновесия для случая, когда в газовой системе имеются конденсированные фазы?
10. Что такое прямая и обратная задачи химического равновесия?
11. Как можно определить максимально возможный выход продукта реакции?
12. Будет ли зависеть теоретический выход продукта реакции от начальных концентраций исходных веществ?

13. Будет ли зависеть теоретический выход продукта газовой реакции от введения в реакционную систему постороннего газа?

14. Как будет изменяться теоретический выход продукта реакции при увеличении температуры?

15. Как будет изменяться теоретический выход продукта реакции при изменении давления?

16. Какими способами можно решить обратную задачу химического равновесия?

Краткие ответы

1. При анализе химических реакций уже давно было отмечено, что не все реакции протекают до конца. В 1799 году французский химик Клод Луи Бертолле на основании наблюдения между солями в растворах показал, что если ни одно из реагирующих веществ не уходит из сферы действия реакции, то в результате устанавливается некоторое равновесие, когда ни одни из реагентов не подвергается уже более каким-либо изменениям.

Химическое равновесие – это такое состояние системы, в которое она приходит в результате происходящего в ней химического превращения. Оно характеризуется наличием в системе всех компонентов: и исходных веществ и продуктов реакции, *причем при установлении равновесия число молей тех и других остается постоянным*. Концентрации участников реакции в момент равновесия называются равновесными. Это могут быть равновесные мольные доли, равновесные мольно-объемные концентрации, равновесные парциальные давления, если речь идет об газовой реакционной смеси, можно рассматривать равновесные числа молей компонентов k .

Химическое равновесие является динамичным и подвижным: с изменением внешних условий оно сдвигается в ту или иную сторону.

Важно подчеркнуть, что к равновесию можно подойти с двух сторон, т. е. проводя прямую или обратную реакцию. В состоянии равновесия интенсивность обоих процессов (скорость реакций) одинакова. Изучение равновесий, условий их достижения – очень важная проблема. Бесполезно строить промышленные установки и ждать больших выходов продуктов, если реакция неосуществима в выбранном направлении или выход продукта очень мал. Конечно,

всегда интересно получить максимальное количество продукта, поэтому изучение равновесий и способов смещения равновесий в нужную сторону – это практически важный вопрос.

2. При анализе фундаментального уравнения Гиббса было получено уравнение (1.43), показывающее, что $Td_iS + \sum_k \mu_k d_i n_k = 0$.

Заменим в этом уравнении величину $d_i n_k = \nu_k d\xi_r$. Получим

$$Td_iS + \sum_k \nu_k \mu_k d\xi_r = 0 . \quad (3.13)$$

Теодор де Донде ввел понятие *химического сродства реакции* A_r :

$$Td_iS = A_r d\xi_r . \quad (3.14)$$

Перепишем выражение (3.14) следующим образом:

$$Td_iS - A_r d\xi_r = 0 .$$

Сравнение последнего уравнения с уравнением (3.13) приводит к выражению

$$A_r = -\sum_k \nu_k \mu_k . \quad (3.15)$$

Преобразуем уравнение (3.14) к виду, удобному для дальнейшего анализа:

$$\frac{d_iS}{d\xi_r} = -\frac{\sum_k \nu_k \mu_k}{T} . \quad (3.16)$$

По второму закону термодинамики изменение энтропии системы за счет внутренних причин при необратимом протекании химического превращения $d_iS > 0$; изменение химической переменной не может быть отрицательным (при рассмотрении протекающей самопроизвольно реакции), следовательно, $\frac{d_iS}{d\xi_r} > 0$. Согласно уравне-

нию (3.16) получаем, что $-\frac{\sum_k \nu_k \mu_k}{T} > 0$. Дальнейшее преобразование

приводит к неравенству вида $\frac{\sum_k \nu_k \mu_k}{T} < 0$. Температура может быть

только положительной, значит, если в системе наблюдается само-

произвольная реакция, то $\sum_k \nu_k \mu_k < 0$, при этом $A_r > 0$. Если система находится в состоянии равновесия, то $\sum_k \nu_k \mu_k = 0$ или $A_r = 0$.

Запишем фундаментальное уравнение Гиббса для закрытой системы с химическим превращением

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_k \nu_k \mu_k d\xi_r.$$

Если $p, T = \text{const}$, то $dG_{p,T} = \sum_k \nu_k \mu_k d\xi_r$.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{p,T} = \sum_k \nu_k \mu_k. \quad (3.17)$$

С учетом ранее сказанного, можно получить условия равновесия и самопроизвольного протекания реакции, выраженное через изменение функции Гиббса:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{p,T} < 0 \text{ при самопроизвольном протекании процесса;}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{p,T} = 0 \text{ при равновесии в системе.}$$

3. В 1864 году норвежские физико-химики Като Гульдберг и Петерс Вааге сформулировали на основе экспериментальных наблюдений за простыми газовыми реакциями закон, который они назвали: закон действующих масс. Они заметили, что для любой реакции, проводимой при постоянной температуре до установления равновесия, независимо от того, какие количества веществ брались в начале процесса, отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ есть величина постоянная для данной температуры.

Тогда, в то время, еще не было сформированных понятий о концентрациях, поэтому то и возникло такое словосочетание – действующие массы. Если записать этот закон в современной символике, взяв, например, в качестве концентрации мольно-объемные концентрации, то этот закон будет математически записан так:

$$\frac{\prod_k (c_k^{\text{прод}})^{\nu_k}}{\prod_k (c_k^{\text{исх}})^{\nu_k}} = \text{const.}$$

В настоящее время этот закон выводится теоретически из общих условий равновесия. Сейчас мы получаем более точную формулировку, справедливую не только для простых газовых реакции, но и для всех реакций. Однако в память о заслуге норвежских ученых этот закон, который строго должен называться законом химического равновесия, часто так и называют: закон действующих масс.

Выведем этот закон для газовых систем. Рассматриваемая нами система – закрытая (т. е. нет массообмена с окружающей средой), с химическим превращением, которое мы осуществляем в условиях постоянства давления и температуры и данное превращение проходит в гомогенной среде.

В качестве критерия равновесия для данной системы удобно использовать:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{p,T} = 0.$$

С другой стороны известно соотношение (3.17)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{p,T} = \sum_k \nu_{kr} \mu_k,$$

где ν_{kr} – стехиометрическое число участника реакции k в реакции r . Так как одно и то же вещество может участвовать в нескольких одновременно протекающих реакциях, то справедлива именно такая запись. Мы рассматриваем одну реакцию, поэтому можно использовать просто ν_k .

Воспользуемся самым общим выражением для химического потенциала компонента k – для реального раствора, применив метод Льюиса и записав вместо мольной доли величину активности вещества k .

$$\mu_k = \mu_k^{\text{ст}}(p, T) + RT \ln \frac{a_k}{[a]}. \quad (3.18)$$

Подставим (3.18) в выражение (3.17) и учтем что система находится в равновесии:

$$\sum_k \nu_k \mu_k^{\text{CT}}(p, T) + RT \sum_k \nu_k \ln \frac{a_k^{\text{равн}}}{[a]} = 0.$$

Преобразуем полученное уравнение:

$$\sum_k \nu_k \mu_k^{\text{CT}}(p, T) + RT \ln \prod_k \left(\frac{a_k^{\text{равн}}}{[a]} \right)^{\nu_k} = 0.$$

$$\ln \prod_k \left(\frac{a_k^{\text{равн}}}{[a]} \right)^{\nu_k} = - \frac{\sum_k \nu_k \mu_k^{\text{CT}}(p, T)}{RT}. \quad (3.19)$$

Очевидно, что, если давление и температура будут постоянными, то правая часть выражения (3.19) будет постоянной, в независимости от количеств взятых для реакции компонентов.

В уравнении (3.19) величина $\sum_k \nu_k \mu_k^{\text{CT}}(p, T)$ – стандартная мольная функция Гиббса химической реакции, или стандартное мольное изменение функции Гиббса за счет протекания химической реакции.

Принято обозначать

$$\prod_k \left(\frac{a_k^{\text{равн}}}{[a]} \right)^{\nu_k} = \text{const} = K_r \quad (3.20)$$

и называть константой равновесия химической реакции.

Уравнение (3.20) – это уравнение закона химического равновесия. Его можно формулировать следующим образом: *в равновесной системе для каждой реакции произведение активностей компонентов – участников реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в данной реакции есть величина постоянная, зависящая только от температуры и давления и не зависящая от начальных концентраций компонентов.*

4. Определительное выражение константы равновесия:

$$K_r = \exp \left[- \frac{\sum_k \nu_k \mu_k^{\text{CT}}}{RT} \right] = \exp \left[- \frac{\Delta_r g^{\text{CT}}}{RT} \right]. \quad (3.21)$$

Константа равновесия связывает парциальные давления всех веществ, участвующих в реакции и нельзя изменить парциальное давление ни одного из них, чтобы это не повлекло за собой соответствующего изменения парциальных давлений всех остальных ве-

ществ, участвующих в реакции, которое приводит к прежнему численному значению константы равновесия. Из определительного выражения (3.21) видно, что константа равновесия химической реакции является безразмерной величиной.

Найдем соотношение между константами равновесия одной и той же реакции при выражении активности через различные концентрационные шкалы. Концентрационная шкала обычно указывается сверху в виде индекса:

K_r^p – константа равновесия реакции r при выражении концентрации в p - шкале;

K_r^c – константа равновесия реакции r при выражении концентрации в c - шкале

K_r^N – константа равновесия реакции r при выражении концентрации в N - шкале.

Связь между константами равновесия, выраженными в разных концентрационных шкалах основана на уравнении Менделеева – Клапейрона, записанном в виде

$$p_k = c_k RT = p N_k.$$

Получаем следующие соотношения:

$$K_r^p = p^{\sum \nu_k} K_r^N ;$$

$$K_r^p = (RT)^{\sum \nu_k} K_r^c .$$

5. Уравнение изотермы химической реакции или уравнение изотермы Вант-Гоффа имеет вид

$$-A_r = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{p,T} = \underbrace{-RT \ln K_r^a}_{\Delta_r g^{ст}} + RT \ln \prod_k \left(\frac{a_k}{[a]} \right)^{\nu_k} .$$

Для газовой реакции, если газы близки к идеальным

$$-A_r = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{p,T} = \underbrace{-RT \ln K_r^p}_{\Delta_r g^x} + RT \ln \prod_k \left(\frac{p_k}{[p]} \right)^{\nu_k} .$$

Для реакции в растворе, который близок по свойствам к идеальному совершенному раствору

$$-A_r = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{p,T} = \underbrace{-RT \ln K_r^N}_{\Delta_r g^o} + RT \ln \prod_k (N_k)^{\nu_k}.$$

Если раствор неидеальный, то в симметричной системе сравнения

$$-A_r = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{p,T} = -RT \ln K_r^N + RT \ln \prod_k (N_k)^{\nu_k} + RT \ln \prod_k (\gamma_k^N)^{\nu_k}.$$

Как видно из уравнений величина химического сродства в одной и той же реакции при одной и той же температуре может быть различной и зависит от исходных парциальных давлений или концентраций веществ. Для того чтобы иметь возможность сравнивать химическое сродство различных веществ, было введено понятие стандартного химического сродства.

Стандартным химическим сродством считается сродство химической реакции, когда исходные парциальные давления или концентрации всех веществ, принимающих участие в реакции, равны единице. Сравнивая стандартное химическое сродство различных реакций мы получаем характеристику их удаленности от состояния равновесия при парциальных давлениях каждого из участников реакции равным единице. Уравнение изотермы химической реакции очень важно, так как по нему можно судить о направлении реакции: будет ли реакция в равновесии, пойдет ли она в прямом или в обратном написанному уравнению направлении. С помощью уравнения изотермы реакции определяют возможность или невозможность реакции при данных условиях. Самопроизвольный процесс сопровождается при постоянстве давления и температуры уменьшением свободной энергии Гиббса, следовательно для того чтобы реакция имела место, величина дифференциального мольного изменения энергии Гиббса за счет протекания реакции должна быть отрицательна.

Из уравнений изотермы следует, что знак мольного изменения энергии Гиббса за счет протекания реакции зависит от соотношения

между величинами: $\prod_k \left(\frac{a_k}{[a]} \right)^{\nu_k}$ и K_r^a . Если $A_r < 0$, а $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} > 0$,

то реакция не может протекать термодинамически. Для того чтобы она протекала необходимо изменить условия:

1. Если температуру не изменяем, что можно изменить парциальные давления веществ (или концентрацию) таким образом, чтобы величина $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} < 0$. Нужно варьировать парциальными давлениями или продуктов смеси, или исходных веществ или и теми и другими.

2. Если не изменяем парциальные давления, то можно изменить температуры таким образом, чтобы увеличить константу равновесия данной реакции на величину, которая бы позволила быть справедливым неравенству

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} < 0.$$

Итак, уравнение изотермы позволяет определить направление реакций. Можно утверждать следующее:

Если $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = 0$, в системе равновесие, то есть скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. Если $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} < 0$, то самопроизвольна прямая (записанная слева направо) реакция. Если $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} > 0$, то самопроизвольна обратная реакция.

6. Чтобы найти влияние температуры на величину константы равновесия, нужно найти величину $\left(\frac{\partial \ln K_r^p}{\partial T}\right)_p$. Запишем определенное выражение для константы химического равновесия в логарифмическом виде $RT \ln K_r^p = -\Delta_r g^{\text{CT}}$. Чтобы получить уравнение зависимости логарифма константы равновесия от температуры удобно использовать уравнение Гиббса-Гельмгольца в виде:

$$\left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}.$$

В этом уравнении связаны между собой изменения энергии Гиббса в результате какого-либо процесса и изменение энтальпии в результате этого процесса. Запишем данное уравнение в символах мольных величин, рассматривая в качестве процесса – химическую реакцию

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta_r g^{\text{CT}}}{T}}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta_r h^{\text{CT}}}{T^2}.$$

Для того, чтобы воспользоваться этим уравнением, разделим каждую из частей его на $-R$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \frac{\Delta_r g^{\text{CT}}}{RT}}{\partial T} \right)_p &= -\frac{\Delta_r h^{\text{CT}}}{RT^2} . \\ \left(\frac{\partial \ln K_r^p}{\partial T} \right)_p &= \frac{\Delta_r h^{\text{CT}}}{RT^2} . \end{aligned} \quad (3.22)$$

Дифференциальное уравнение (3.22) исторически называют уравнением изобары Вант-Гоффа или просто уравнением изобары химической реакции.

Проанализируем это уравнение:

1. Если стандартная мольная теплота реакции (или стандартное мольное изменение энтальпии в ходе протекания реакции) не равна нулю, то можно утверждать, что константа химического равновесия зависит от температуры.

2. Если стандартная мольная теплота реакции равна нулю, то константа химического равновесия данной реакции не зависит от температуры. При выводе интегральной формы уравнения изобары Вант-Гоффа возможны два случая.

Случай 1. Стандартная мольная энтальпия реакции не зависит от температуры, т.е. $\Delta_r h^{\text{CT}} \neq f(T)$. Тогда при интегрировании получаем

$$d \ln K_r^p = \frac{\Delta_r h^{\text{CT}}}{R} \frac{dT}{T^2};$$

$$\ln K_r^p = -\frac{\Delta_r h^{\text{CT}}}{R} \frac{1}{T} + \text{const.}$$

Это уравнение прямой линии в координатах $\ln K_r^p; \frac{1}{T}$. Угловой коэффициент прямой позволит определить величину стандартной мольной энтальпии реакции.

Если интегрирование проводили в пределах, то получаем

$$\ln \frac{(K_r^p)_{T_2}}{(K_r^p)_{T_1}} = -\frac{\Delta_r h^{\text{CT}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

По этому уравнению можно вычислить стандартную мольную энтальпию реакции по формуле:

$$\Delta_r h^{\text{CT}} = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{(K_r^p)_{T_2}}{(K_r^p)_{T_1}}.$$

Случай 2. Стандартная мольная энтальпия реакции зависит от температуры, т.е. $\Delta_r h^{\text{CT}} = f(T)$.

Например, эта зависимость выражается уравнением

$$\left(\frac{\partial \Delta_r h^{\text{CT}}(T)}{\partial T} \right)_p = \Delta_r c_p^{\text{CT}} = \text{const.}$$

Тогда после интегрирования получим:

$$\Delta_r h^{\text{CT}}(T) = \Delta_r c_p^{\text{CT}} T + B_1,$$

где B_1 – постоянная интегрирования.

Подстановка полученного выражения в уравнение (3.22) и дальнейшее интегрирование приводит к следующей зависимости:

$$d \ln K_r^p(T) = \int \frac{(\Delta_r c_p^{\text{CT}} T + B_1)}{RT^2} dT ;$$

$$\ln K_r^p(T) = \frac{\Delta_r c_p^{\text{CT}}}{R} \ln T - \frac{B_1}{RT} + B_2,$$

где B_2 – постоянная интегрирования.

Если рассматривается константа равновесия в c -шкале, то после аналогичных рассуждений получаем уравнение изохоры реакции:

$$\left(\frac{\partial \ln K_r^c}{\partial T} \right)_v = \frac{\Delta_r u^{ст}}{RT^2}.$$

7. Не все константы равновесия зависят от давления. Величины констант равновесия для газовых реакций, записанные через мольные доли, а также константы равновесия для жидких растворов (через любые концентрационные шкалы) зависят от давления.

Воспользуемся логарифмическим видом определительного выражения для константы равновесия:

$$-\ln K_r^N = \frac{\Delta_r g^0}{RT}.$$

Получим частную производную логарифма константы равновесия по давлению при постоянной температуре $\left(\frac{\partial \ln K_r^N}{\partial p} \right)_T$.

$$\left(\frac{\partial \ln K_r^N}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta_r g^0}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta_r v^0}{RT}. \quad (3.23)$$

Уравнение (3.23) представляет собой зависимость константы равновесия реакции от давления.

Если $\Delta_r v^0 = 0$, то давление не влияет на константу равновесия.

Если $\Delta_r v^0 > 0$, то есть объем увеличивается за счет реакции, то с увеличением давления константа уменьшается.

Если $\Delta_r v^0 < 0$, то есть объем уменьшается за счет реакции, то с увеличением давления константа увеличивается.

Известно, как рассчитать величину стандартного мольного изменения объема за счет протекания химической реакции

$$\Delta_r v^0 = \sum_k \nu_k v_k^0,$$

где v_k^0 – мольный объем компонента k в стандартном состоянии.

Рассмотрим, как будет изменяться стандартный мольный объем реакции при изменении давления.

$$\left(\frac{\partial \Delta_r v^0}{\partial p} \right)_T = \sum_k \nu_k \left(\frac{\partial v_k^0}{\partial p} \right)_T.$$

У конденсированных систем низкая изотермическая сжимаемость, поэтому в широком диапазоне давлений можно считать

$$\Delta_r v^0 = \text{const.}$$

Тогда интегрируем (3.23):

$$\ln K_r^N = -\frac{\Delta_r v^0}{RT} p + \text{const.}$$

У газовых систем нужно учитывать зависимость $\Delta_r v^0$ от давления. Если система – идеальная газовая, то

$$\Delta_r v^0 = \sum_k \nu_k v_k^{o, \text{ид}} = \frac{RT}{p} \sum_k \nu_k.$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_r^N}{\partial p} \right)_T = -\frac{\sum_k \nu_k}{p}.$$

$$K_r^N = C_r p^{-\sum \nu_k},$$

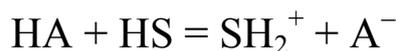
где C_r – постоянная интегрирования.

8. Влияние растворителя на химическую реакцию связано с сольватацией всех участников реакции. При этом происходит перераспределение электронной плотности, что приводит к ослаблению или упрочнению химических связей. Л. Писаржевский установил, что смена растворителя может привести даже к перемене знака энергии Гиббса реакции, т.е. к перемене направления реакции.

Например, положение кислотно-основных равновесий и величины соответствующих констант зависят от природы растворителя.

Обозначим в общем виде кислоту HA .

Ионизация кислоты – это химическая реакция взаимодействия кислоты с растворителем HS :



Константа равновесия этой реакции

$$K_r^c = \frac{c_{\text{SH}_2^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}} c_{\text{SH}}}.$$

Если реакция идет до установления равновесия, и ионизация не полная, то это слабая кислота. Чем больше величина константы ио-

низации кислоты, тем сильнее кислота. Для сильных кислот понятие константы ионизации не имеет смысла. Поэтому о влиянии растворителя на кислотно-основное равновесие будем судить по силе кислоты. В водных растворах соляная кислота – сильная кислота, в бензоле слабая. Если растворитель более сильный акцептор протонов, чем вода (например, аммиак), то в нем сила кислот (величина константы равновесия) возрастает. В этом случае ряд кислот, являющихся слабыми в водных растворах, могут стать сильными.

При переходе от более к менее основному растворителю происходит обратное явление: сильные кислоты могут стать слабыми. Например, в воде HCl и HClO_4 – сильные кислоты, а в ледяной уксусной кислоте они становятся слабыми.

9. Химическое равновесие в гетерогенных системах с участием газообразных веществ описывается такими же методами, что и равновесие в газообразных системах.

Для расчета равновесия в конденсированных системах концентрацию веществ удобнее выражать через мольные доли, если эта система близка к идеальному раствору и если свойства системы не соответствуют поведению идеального раствора, то концентрацию выражают через активности.

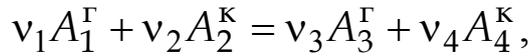
Но формально выражения закона химического равновесия или закона действующих масс аналогично подобному выражению для газовых систем.

Формулы закона химического равновесия можно применять и в том случае, когда в числе участников реакции кроме газов есть твердые и жидкие вещества – то есть для гетерогенных систем.

В произведении парциальных давлений мы должны учесть парциальные давления (или фугитивности, если система не идеальна) паров конденсированных веществ. Практически всегда (исключение составляют лишь частные случаи, когда конденсированные вещества образуют между собой растворы) парциальные давления конденсированных веществ постоянны и их включают в величину константы. Тогда формально в законе действующих масс фигурируют только лишь парциальные давления газообразных участников реакции. Причем то, как протекает гетерогенная реакция – в газовой фазе, или на поверхности раздела фаз – не имеет значения для записи закона, так как термодинамика судит в равновесии процесса лишь по исходному и конечному состоянию системы.

Рассмотрим на примере разложения хлористого аммония, как записывают закон равновесия в случае гетерогенной системы.

Стехиометрическое уравнение реакции разложения может быть представлено следующим образом:



где $A_1^{\Gamma}, A_3^{\Gamma}$ – идеальные газы;

$A_2^{\text{K}}, A_4^{\text{K}}$ – вещества в конденсированном состоянии (жидком или твердом).

Условие равновесия такой химической реакции имеет вид

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{p,T} = \sum_k v_k \mu_k = -v_1 \mu_1 - v_2 \mu_2 + v_3 \mu_3 + v_4 \mu_4 = 0.$$

Химический потенциал идеального газа

$$\mu_k = \mu_k^x(T) + RT \ln \frac{p_k}{[p]}.$$

Для веществ $A_2^{\text{K}}, A_4^{\text{K}}$ (если они не образуют растворов) химический потенциал выражается уравнением:

$$\mu_k = \mu_k^{\text{CT}}(p, T) + RT \ln \frac{a_k}{[a]} = \mu_k^{\text{CT}}(p, T) + RT \ln N_k = \mu_k^{\text{CT}}(p, T).$$

После подстановки выражений для химического потенциала в условие равновесия получаем:

$$\underbrace{-\frac{v_1 \mu_1^x - v_2 \mu_2^{\text{CT}} + v_3 \mu_3^x + v_4 \mu_4^{\text{CT}}}{RT}}_{\text{const}} = \ln \frac{(p_3)^{v_3}}{(p_1)^{v_1}}.$$

$$K_r^{\text{гет}} \left[= \exp - \frac{\sum_k v_k \mu_k^{\text{CT}}}{RT} \right] = \frac{(p_3)^{v_3}}{(p_1)^{v_1}} = \prod_{k^{\Gamma}} \left(\frac{p_k}{[p]} \right)^{v_k}.$$

$$K_r^{\text{гет}} = \prod_{k^{\Gamma}} \left(\frac{p_k}{[p]} \right)^{v_k},$$

где $K_r^{\text{гет}}$ – константа равновесия гетерогенной реакции.

10. Расчет равновесного состава системы – это прямая задача химического равновесия. К обратной задаче химического равновесия относится определение величины константы равновесия.

11. Знание константы равновесия реакции позволяет рассчитать состав равновесной смеси, то есть определить максимально возможный, или теоретический выход желаемого продукта. Для этого необходимо решить уравнение закона действия масс (или закона химического равновесия). В предположении идеального поведения газов этот закон запишется

$$K_r^p = \prod_k (p_k)^{\nu_{kr}},$$

где под знаком произведения расположены величины, относящиеся к состоянию равновесия; причем давление выражено как отношение парциального давления к единице размерности давления, то есть в виде безразмерной величины.

Парциальное давление каждого участника реакции по закону Дальтона

$$p_k = pN_k = p \frac{n_k}{\sum_k n_k}.$$

Если теперь выразить числа молей всех компонентов через начальные количества и глубину реакции, то при известном общем давлении в системе и известной величине константы равновесия получится одно уравнение с одной неизвестной величиной – глубиной реакции.

$$K_r^p = \left(\frac{p}{[p]} \right)^{\sum \nu_{kr}} \prod_k \left(\frac{n_{k,0} + \nu_{kr} \xi}{\sum n_{k,0} + \xi \sum \nu_{kr}} \right)^{\nu_{kr}}. \quad (3.24)$$

12. Известно, что величина константы равновесия не зависит от количеств веществ, взятых для реакции. Но максимально возможный выход продукта от начальных количеств веществ зависит. Например, нас интересует реакция, стехиометрическое уравнение которой имеет вид $A + B = C$.

Найдем соотношение $\frac{n_{A,0}}{n_{B,0}}$, при котором $\xi = \xi_{\max}$. Будем рас-

сматривать опыты с постоянными температурой и давлением, причем начальные количества веществ во всех опытах будут одинаковыми

$$n_{A,0} + n_{B,0} = n_0 = \text{const}. \quad (3.25)$$

Запишем выражение для расчета общего количества молей веществ и закона химического равновесия.

$$\sum_k n_k = n_o + \Delta_r \nu \xi.$$

$$\frac{(\nu_C \xi)^{\nu_C}}{(n_{A,o} + \nu_A \xi)^{\nu_A} (n_{B,o} + \nu_B \xi)^{\nu_B}} = K_r^N (n_o + \Delta_r \nu \xi)^{\Delta_r \nu}.$$

Прологарифмировав последнее уравнение, получим:

$$\nu_C \ln \nu_C + \nu_C \ln \xi - \nu_A \ln (n_{A,o} + \nu_A \xi) - \nu_B \ln (n_{B,o} + \nu_B \xi) =$$

$$= \ln K_r^N + \Delta_r \nu \ln (n_o + \Delta_r \nu \xi).$$

Продифференцируем полученное соотношение

$$\nu_C d \ln \xi - \nu_A \frac{\nu_A}{n_{A,o} + \nu_A \xi} d\xi - \frac{\nu_A}{n_{A,o} + \nu_A \xi} dn_{A,o} -$$

$$- \nu_B \frac{\nu_B}{n_{B,o} + \nu_B \xi} d\xi - \frac{\nu_B}{n_{B,o} + \nu_B \xi} dn_{B,o} = \Delta_r \nu \frac{\Delta_r \nu}{n_o + \Delta_r \nu \xi} d\xi.$$

Известно, что глубина реакции будет иметь экстремальное значение, если $d\xi = 0$.

$$- \frac{\nu_A}{n_{A,o} + \nu_A \xi} dn_{A,o} - \frac{\nu_B}{n_{B,o} + \nu_B \xi} dn_{B,o} = 0.$$

Из анализа выражения (3.25) следует, что

$$n_{A,o} + n_{B,o} = n_o; \quad dn_{A,o} + dn_{B,o} = dn_o = 0, \quad dn_{A,o} = -dn_{B,o}.$$

Учитывая это, находим условия, когда производная равна нулю:

$$\left(\frac{\nu_A}{n_{A,o} + \nu_A \xi} - \frac{\nu_B}{n_{B,o} + \nu_B \xi} \right) dn_{A,o} = 0;$$

$$\frac{\nu_A}{n_{A,o} + \nu_A \xi} - \frac{\nu_B}{n_{B,o} + \nu_B \xi} = 0;$$

$$\nu_A n_{B,o} - \nu_B n_{A,o} = 0;$$

$$\frac{n_{A,o}}{n_{B,o}} = \frac{\nu_A}{\nu_B}.$$

Получаем важный вывод: мольная доля продукта в равновесной газовой смеси максимальна, если исходные вещества взяты в стехиометрических количествах.

13. Предположим мы рассматривали реакцию, в которой общее число молей веществ, участвующих в ней, равно $\sum n_k$. Закон химического равновесия можно записать в виде:

$$K_r^N = \prod_k N_k^{\nu_k} = \frac{\prod_k n_k^{\nu_k}}{\left(\sum_k n_k\right)^{\Delta_r \nu}}$$

Общее количество молей вещества в системе, в которую добавлен посторонний (инертный с точки зрения реакции газ $n_{\text{иг}}$) будет равно:

$$(\sum n_k)' = \sum n_k + n_{\text{иг}},$$

а выражение закона химического равновесия

$$K_r^N = \frac{\prod_k (n_k')^{\nu_k}}{\left(\sum_k n_k'\right)^{\Delta_r \nu}}$$

Величина константы химического равновесия, раз мы не изменяли температуру, осталась прежней. Отсюда получаются следующие выводы: если $\Delta_r \nu = 0$, индифферентный газ не влияет на выход продукта; если $\Delta_r \nu > 0$, введение индифферентного газа увеличивает выход продукта; если $\Delta_r \nu < 0$, выход продукта уменьшается при введении индифферентного газа.

14. Влияние температуры на выход продукта нужно искать из совместного рассмотрения уравнения изобары и закона химического равновесия. Запишем закон химического равновесия в самом общем виде, через активности компонентов:

$$K_r^a = \prod_k \left(\frac{a_k}{[a]}\right)^{\nu_k}$$

Представим активности, как произведение

$$a_k = N_k \gamma_k^N,$$

где γ_k^N – коэффициент активности в N-шкале.

Температура влияет и на величину константы равновесия и на величину коэффициента активности:

$$K_r^a = f(T); \quad \gamma_k^N = f(T).$$

Закон химического равновесия можно представить в виде

$$K_r^a = \prod_k (N_k)^{\nu_k} \prod_k (\gamma_k^N)^{\nu_k}.$$

Найдем производную по температуре от последнего выражения и учтем уравнение изобары реакции:

$$\left(\frac{\partial \ln K_r^p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r h^{\text{CT}}}{RT^2}.$$

$$\left(\frac{\partial \ln \prod_k N_k^{\nu_k}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \ln \prod_k (\gamma_k^N)^{\nu_k}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r h^{\text{CT}}}{RT^2}.$$

Если пренебречь влиянием температуры на коэффициенты активности, то о выходе продукта можно судить по числителю первого слагаемого слева. Повышение температуры ведет к увеличению выхода продукта эндотермической реакции (принцип смещения равновесия Ле–Шателье). Причем, чем больше стандартная мольная энтальпия реакции, тем интенсивнее увеличивается выход данного продукта. Если стандартная мольная энтальпия реакции равна нулю, то температура не оказывает влияния на выход продукта, а если стандартная мольная энтальпия реакции отрицательная, то с увеличением температуры выход продукта уменьшается.

15. Для того чтобы рассмотреть влияние давления на выход продукта обратимся к уравнению

$$\left(\frac{\partial \ln K_r^N}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{RT} \Delta_r v^{\text{CT}};$$

Поступая аналогично тому, как это делали при ответе на предыдущий вопрос, приходим к следующему выражению

$$\left(\frac{\partial \ln \prod_k N_k^{\nu_k}}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln \prod_k (\gamma_k^N)^{\nu_k}}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta_r v^{\text{CT}}}{RT}.$$

В приближении идеального газового раствора, $\gamma_k^N=1$,

$$\left(\frac{\partial \ln \prod_k N_k^{\nu_k}}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta_r v^{\text{CT}}}{RT}.$$

Если $\Delta_r v^{\text{CT}} > 0$, то с ростом давления равновесный состав системы смещается в сторону уменьшения мольных долей продуктов реакции и увеличения мольных долей исходных веществ.

16. Определение констант равновесия – обратная задача химического равновесия. Экспериментальное определение констант равновесия – достаточно трудная задача. Прежде всего, необходимо быть уверенным, что при данной температуре равновесие достигнуто, т.е. состав реакционной смеси соответствует равновесному состоянию – состоянию с минимумом энергии Гиббса, нулевым сродством реакции и равенством скоростей прямой и обратной реакций. При равновесии будут постоянными давление, температура и состав реакционной смеси.

Состав равновесной смеси можно определить, используя методы количественного анализа с характерными химическими реакциями. Однако введение постороннего реагента, который связывает один из компонентов химического процесса, смещает (т.е. изменяет) состояние равновесия системы. Этот метод можно использовать только в случае, если скорость реакции достаточно мала. Для определения констант равновесия используются физические и химические методы. В ходе измерений равновесие не должно нарушаться. Если это возможно, концентрации всех присутствующих в системе веществ следует определять исходя из одного или двух экспериментальных измерений. Следя за изменением давления или объема в ходе реакции, можно рассчитать состав системы в состоянии равновесия. Для определения концентрации одного или нескольких компонентов в равновесной смеси используют оптические методы (поглощение и преломление света), измеряют плотность и электропро-

водность. Можно использовать также химический анализ, если время анализа достаточно мало и равновесие не нарушается. Равновесную смесь "замораживают" (удалением катализатора, добавлением избытка одного из реагентов, быстрым охлаждением), чтобы предотвратить изменение ее состава в ходе анализа. Чтобы убедиться, что константа равновесия определена правильно, к равновесию нужно приближаться с обеих сторон или изменять концентрации реагентов в широком диапазоне. При этом должны получаться одинаковые значения констант равновесия. Иногда для определения констант равновесия используют методы измерения в потоке. Газообразные реагенты пропускают через реактор с катализатором при высокой температуре и быстро анализируют выходящие газы. Изменяя массовые скорости (расходы), определяют константу равновесия для таких условий, когда при дальнейшем уменьшении расхода состав выходящих газов не изменяется.

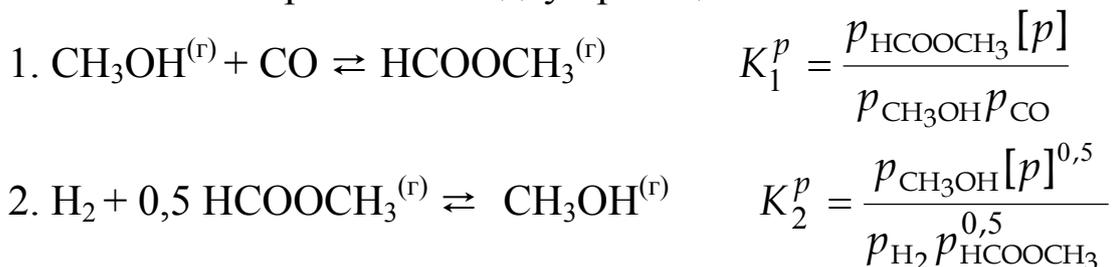
Существуют методы расчета константы равновесия по справочным данным. Этот расчет основан на определительном уравнении константы химического равновесия, поэтому главное - это найти значение стандартного мольного изменения функции Гиббса при данной реакции. Этот метод вообще не предусматривает эксперимента. Если известны стандартные мольные энтальпия и энтропия реакции при данной температуре, то по соответствующим уравнениям можно вычислить стандартную мольную функцию Гиббса исследуемой реакции при искомой температуре, а через нее величину константы равновесия

$$\Delta_r g_T^{\text{CT}} = \Delta_r h_T^{\text{CT}} - T\Delta_r s_T^{\text{CT}}.$$

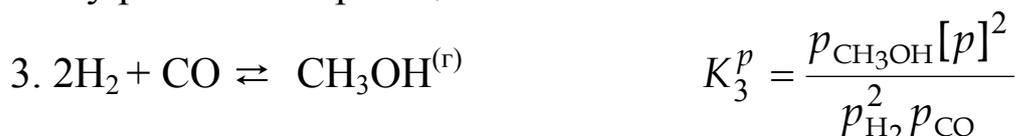
Если значения стандартных мольных энтропии и энтальпии при данной температуре неизвестны, то можно воспользоваться методом Темкина и Шварцмана, то есть по величине стандартных мольных энтальпии и энтропии при температуре 298 К и значениям коэффициентов температурной зависимости мольной теплоемкости реакции, рассчитать стандартную мольную энергию Гиббса реакции при любой температуре.

$\Delta_r g^{cm}(T) = \Delta_r h_{298}^{cm} - T\Delta_r s_{298}^{cm} - T[\Delta_r aM_0 + \Delta_r bM_1 + \Delta_r cM_2 + \Delta_r c'M_{-2}]$,
 где M_0, M_1, M_2, M_{-2} – справочные коэффициенты, не зависящие от природы реакции и определяемые только значениями температуры

Можно использовать метод комбинирования равновесий. Например, экспериментально при одной и той же температуре были найдены константы равновесия двух реакций



Константу равновесия реакции синтеза метанола



можно найти, комбинируя константы K_1^p и K_2^p :

$$K_3^p = K_1^p \cdot (K_2^p)^2 .$$

Можно определить константу равновесия химической реакции при некоторой температуре по известным значениям констант равновесия этой же реакции при двух других температурах

Этот способ вычисления основан на решении уравнения изобары химической реакции (изобары Вант-Гоффа)

$$\left(\frac{\partial \ln K_r^p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r h^{\text{CT}}}{RT^2},$$

где $\Delta_r h^{\text{CT}}$ – стандартная мольная энтальпия реакции. Если предположить, что в небольшом диапазоне температур она не зависит от температуры, то после интегрирования в пределах K_1^p, K_2^p и T_1, T_2 получим:

$$\ln \frac{K_2^p}{K_1^p} = \frac{\Delta_r h^{\text{CT}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

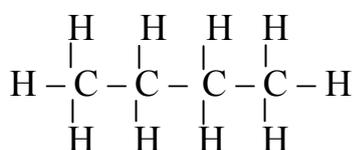
По этому уравнению, зная константы равновесия при двух разных температурах, можно рассчитать стандартную мольную энтальпию реакции, а, зная ее и константу равновесия при одной температуре, можно рассчитать константу равновесия при любой другой температуре.

Иногда значения констант равновесия реакций, протекающих между газообразными органическими веществами получают по вели-

чине стандартной мольной энергии Гиббса образования внутримолекулярных связей различного типа. В основу расчета положено допущение, что стандартное мольное изменение энергии Гиббса при образовании соединений обусловлено природой и числом атомных связей в его молекуле, т.е. приписать каждому типу связей определенное значение энергии Гиббса. Значение стандартной мольной энергии Гиббса рассчитывают по формуле:

$$\Delta_r g^{\text{CT}} = \sum_k \nu_k \Delta_r g_{k, \text{обр}}^{\text{CT}}$$

Например, стандартная мольная энергия Гиббса образования бутана, имеющего структурную формулу



складывается из 10 $\Delta g_{\text{C-H}}^{\text{CT}}$ и 4 $\Delta g_{\text{C-C}}^{\text{CT}}$.

В методе Ван-Кревелена–Чермена стандартные мольные энергии Гиббса образования находят по формуле

$$\Delta_r g_{k, \text{обр}}^{\text{CT}} = A + BT,$$

где коэффициенты A и B находят суммированием групповых составляющих, на которые разбивается данное соединение, с учетом поправки на симметрию и поправок на образование колец и боковых ответвлений основной структуры молекулы.

3.3. Описание многокомпонентных систем с одновременно протекающими реакциями

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое линейно независимые реакции и как можно определить их число?
2. Как будут составлены балансовые соотношения для компонентов системы, в которой протекает одновременно несколько реакций?
3. Как выглядит неравенство де Донде в случае нескольких реакций в системе?
4. Что такое явление химической индукции?

5. Что такое энергетическое сопряжение?
6. Как выглядит фундаментальное уравнение Гиббса для системы с несколькими одновременно протекающими реакциями?
7. Как можно записать условие химического равновесия для системы с несколькими одновременно протекающими реакциями?
8. Что такое принцип детального равновесия?
9. Единственно ли равновесное состояние системы?
10. Как выбрать наиболее вероятную реакцию из нескольких, протекающих в системе?
11. Покажите на примерах, как можно вычислить состав равновесной смеси при нескольких одновременно протекающих в системе реакций.

Краткие ответы

1. Рассмотрим систему, содержащую несколько компонентов. Сколько реакций нужно для описания химического превращения или состояния равновесия такой системы? Например, пусть в какой либо момент в системе обнаружили следующие компоненты: А, В, С, D, Е.

Зная, что компоненты А, В, D присутствовали в системе изначально, можно предположить протекание следующих реакций:



Анализ этих трех уравнений показывает, что третья реакция, формально являясь самостоятельной, может рассматриваться как линейная комбинация первых двух, в данном случае сумма их. Она не описывает новых путей превращения и не дает новую информацию о процессе в целом. В данном примере число линейно независимых реакций – два. Причем это могут быть любые их трех уравнений, как нам удобно для дальнейшего рассмотрения .

Одним из необходимых этапов при термодинамическом анализе сложных систем является выбор системы линейно-независимых реакций. Это позволяет упростить решение многих задач, в частности избежать «лишних» уравнений закона действующих масс при расчете равновесного состава системы.

Совокупность минимально возможного числа химических реакций, линейная комбинация которых позволяет записать любую химическую реакцию в системе, называется линейно независимым набором.

Выбор системы линейно-независимых реакций зависит от выбора линейно-независимых (базисных) компонентов химической системы. Базисные компоненты первоначально выбираются таким образом, чтобы из их взаимодействия можно было бы получить все молекулярные химические вещества, находящиеся в системе. В качестве базисных компонентов могут быть выбраны атомы, ионы, молекулярные вещества.

Определение числа линейно-независимых реакций полностью аналогично определению числа линейно-независимых алгебраических уравнений. Не останавливаясь на применении линейной алгебры в этом вопросе (это можно посмотреть в современной литературе по физической химии, укажем, что часто для нахождения числа независимых реакций (не всегда, но довольно часто) можно использовать формулу

$$r = m - n, \quad (3.26)$$

где r – число линейно независимых реакций;

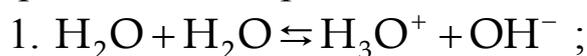
m – число химических веществ;

n – число базисных компонентов.

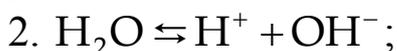
Рассмотрим для примера процесс выбора системы линейно-независимых реакций в чистой воде.

Как известно в чистой воде возможно протекание следующих реакций:

реакции автопротолиза воды:



реакции диссоциации воды



протонизация молекул воды:



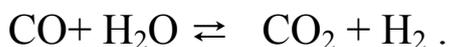
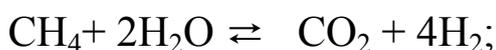
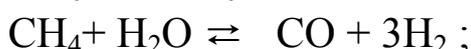
Видно, что реакция 3 может получиться, если из реакции 1 вычесть реакцию 2. При расчете ионных равновесий нужно брать только такие реакции, которые никакими арифметическими действиями друг из друга не получишь, т.е. линейно независимые реакции.

Воспользуемся формулой (3.26) для расчета числа независимых реакций в системе. В случае рассмотренных выше реакций имеем: число реагентов равно 4: H_2O ; H_3O^+ ; H^+ и OH^- ;

число атомов, из которых эти реагенты составлены, равно 2: кислород и водород, т.е. число линейно независимых реакций равно 2.

Выбор этих двух реакций из трех возможных осуществляется с учетом удобства решения дальнейшей задачи.

Рассмотрим другой пример. При конверсии метана возможно протекание большого количества реакций. Но, допустим, учитывая условия проведения опытов, знания термодинамических параметров реакций удалось уменьшить это число до трех реакций:



Число реагентов в системе равно 5 (CH_4 , H_2O , CO , H_2 и CO_2). Общее число атомов, образующих исходные вещества и продукты реакции, равно трем (C, H и O).

Получается, что в данной системе число независимых реакций равно 2, т.е. для расчета состава равновесной смеси можно выбрать любые две реакции. Например, реакции.



2. Если в системе протекает одна реакция, характеризуемая глубиной реакции ξ , то числа молей любых реагентов в интересующий нас момент времени (n_k) могут быть найдены следующим образом:

$$n_k = n_{k,0} + \nu_k \xi ,$$

где $n_{k,0}$ – начальное количество вещества, моль;

ν_k – стехиометрическое число реагента в химической реакции. Оно соответствует стехиометрическому коэффициенту реагента, если это продукт реакции, и равно стехиометрическому коэффициенту, взятому с минусом, если реагент – исходное вещество.

Например, для реакции $\text{A} + 2\text{B} = \text{C}$

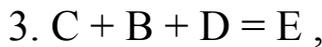
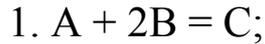
$$n_A = n_{A,0} - \xi ; \quad n_B = n_{B,0} - 2\xi ; \quad n_C = n_{C,0} + \xi .$$

Рассмотрим систему, в которой протекает r независимых реакций, причем каждая протекающая реакция характеризуется глубиной ξ_r . Тогда число молей любого из реактантов можно найти по формуле

$$n_k = n_{k,0} + \sum_r \nu_{kr} \xi_r, \quad (3.27)$$

где $\nu_{k,r}$ – стехиометрическое число рассматриваемого реактанта в реакции r .

Рассмотрим случай трех одновременно протекающих реакций:



которые характеризуются глубинами реакций ξ_1, ξ_2 и ξ_3 .

Уравнения, позволяющие рассчитать числа молей любого из реактантов, называются также балансовыми соотношениями.

Балансовые соотношения для реактантов следующие:

$$n_A = n_{A,0} - \xi_1 - \xi_2$$

$$n_B = n_{B,0} - 2\xi_1 - \xi_3;$$

$$n_C = n_{C,0} + \xi_1 - \xi_2 - \xi_3;$$

$$n_D = n_{D,0} + \xi_2 - \xi_3;$$

$$n_E = n_{E,0} + \xi_3.$$

3. Если в системе протекает одна химическая реакция с глубиной реакции ξ , то неравенство де Донде определяет некомпенсированную теплоту (dQ') как

$$dQ' = A^* d\xi \geq 0,$$

где A^* – химическое сродство реакции.

Если в системе протекают несколько реакций, каждая из которых характеризуется своей глубиной реакции ξ_r , и имеет некоторое сродство A_r^* , то неравенство де Донде имеет следующий вид:

$$dQ' = \sum_r A_r^* d\xi_r \geq 0.$$

Следует отметить, что анализ неравенства де Донде для нескольких реакций, протекающих в системе, позволил объяснить явление сопряжения химических реакций.

4. В химии нередки случаи, когда протекание одной реакции индуцирует (вызывает) протекание в этой же системе другой реакции, неосуществимой в отсутствие первой.

Две реакции, одна из которых может протекать с заметным выходом лишь в условиях, когда идет другая реакция (одна реакция индуцирует протекание другой) называются *сопряженными*.

Подобное взаимно обусловленное химическое взаимодействие называется *химической индукцией*. Сопряженными могут быть только сложные реакции. Элементарная (простая) реакция не может быть индуцирована другой реакцией. Это вытекает из положения о независимости протекания элементарных реакций, согласно которому константа скорости простой реакции не зависит от того, протекают ли одновременно в этой системе другие химические процессы.

Механизм химической индукции заключается в участии одних и тех же промежуточных веществ – активных частиц в каждой из двух сопряженных реакций. Одна из реакций порождает такие частицы в количестве, достаточном для квазистационарного течения обеих реакций.

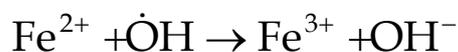
Химической индукцией называется явление, характеризующееся тем, что химическая реакция, для которой химическое сродство $A_1 \gg 0$, инициирует протекание химической реакции, у которой химическое сродство отрицательно $A_2 < 0$ или мало.

Например, рассмотрим окисление бензола пероксидом водорода. Бензол не реагирует непосредственно с H_2O_2 в водном растворе, но при добавлении в раствор какой-либо соли $Fe(II)$ окисляется до фенола C_6H_5OH и бифенила $C_{12}H_{10}$. Реакцию ведут радикалы $\dot{O}H$, образующиеся при окислении пероксидом Fe^{2+} до Fe^{3+} . В этом примере сопряженные реакции – окисление C_6H_6 и окисление Fe^{2+} , обе реакции идут с участием радикалов $\dot{O}H$. Полная схема механизма взаимодействия приведена далее.

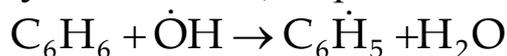
При реакции пероксида водорода с ионами трехвалентного железа образуются свободные радикалы $\dot{O}H$:



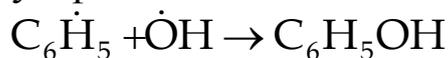
Эти радикалы могут реагировать и с образовавшимися ионами двухвалентного железа



В присутствии бензола они, кроме того, могут реагировать с молекулой бензола, отрывая атом водорода:



образуя фенол

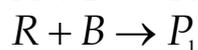
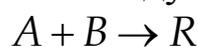


либо друг с другом, образуя дифенил



Явление индукции обусловлено тем, что обе реакции – окисление бензола и окисление двухвалентного железа – идут через общие активные промежуточные частицы- свободные радикалы $\dot{\text{O}}\text{H}$.

В простейшем случае схема сопряженных реакций может быть записана следующим образом:



Вещество A , в отсутствие вещества B , не реагирует с веществом C . Вещество A – *актор*. Вещество B , реагирующее с актором и вызывающее, индуцирующее реакцию A и C , называется *индуктором*.

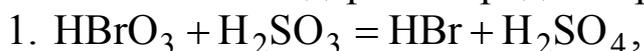
Вещество C , взаимодействие которого с веществом A возможно только посредством химической индукции, называется *акцептором*.

A – актор; B – индуктор; R – активное промежуточное соединение;

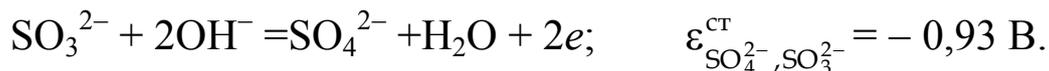
C – акцептор; P_1 и P_2 – продукты.

Другой известный пример химической индукции – это реакция между бромноватой кислотой и смесью сернистой и мышьяковистой кислот. Кислота HBrO_3 непосредственно окисляет сернистую кислоту H_2SO_3 , но не окисляет H_3AsO_3 . Если подействовать бромноватой кислотой на смесь сернистой и мышьяковистой кислот, то окисляться будут и та и другая кислота. Рассмотрим, что происходит в системе при действии бромноватой кислоты на смесь сернистой и мышьяковистой кислот.

Рассчитаем стандартное сродство реакции

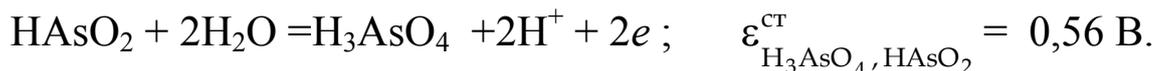
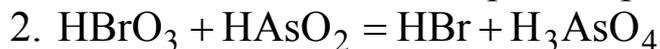


считая её суммарной в гипотетическом гальваническом элементе, в котором на электродах протекают следующие полуреакции:



$$A_1^{\text{CT}} = zFE^{\text{CT}} = 6 \cdot 96500(0,619 + 0,93) = 891,7 \text{ кДж/моль}; \quad A_1^{\text{CT}} \gg 0.$$

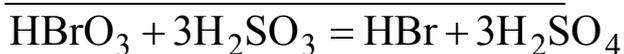
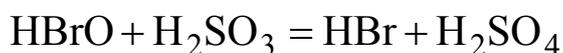
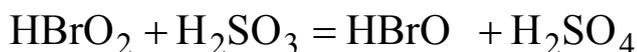
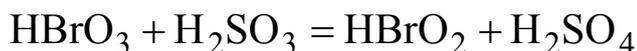
Рассчитаем аналогично стандартное сродство реакции



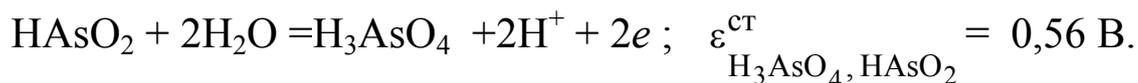
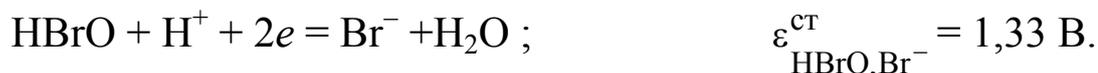
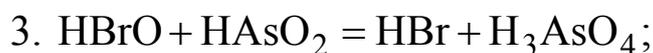
$$A_2^{\text{CT}} = zFE^{\text{CT}} = 6 \cdot 96500(0,619 - 0,56) = 34,2 \text{ кДж/моль}$$

Получили, что $A_2^{\text{CT}} > 0$, но при этом довольно мало. Очевидно, поэтому реакция окисления мышьяковистой кислоты практически не идет. Почему же в присутствии всех трех кислот (HBrO_3 , H_2SO_3 , H_3AsO_4) становятся возможны обе реакции: (1) и (2)?

Для ответа на этот вопрос нужно рассмотреть процесс окисления сернистой кислоты по стадиям:



Образующиеся в результате сложной химической реакции промежуточные вещества HBrO , HBrO_2 обладают настолько высокой реакционной способностью, что могут окислять мышьяковистую кислоту до мышьяковой. Покажем это, рассчитав стандартное сродство реакции с участием одного из промежуточных веществ HBrO :



$$A_3^{\text{CT}} = zFE^{\text{CT}} = 2 \cdot 96500(1,33 - 0,56) = 148,6 \text{ кДж/моль}$$

Полученное расчетом значение $A_3^{\text{CT}} > A_2^{\text{CT}}$ и этого сродства оказывается достаточно для протекания реакции окисления мышьяковистой кислоты.

Определения актора, индуктора и акцептора можно дать по-другому: *актор* – молекула или вещество, которое участвует в обеих сопряженных реакциях; *индуктор* – вещество, которое взаимодействует с актором и раскрывает его исключительную реакционную способность; *акцептор* – вещество, которое взаимодействует с активным промежуточным веществом и превращается в конечный продукт.

HBrO_3 – актор,

H_2SO_3 – индуктор,

H_3AsO_3 – акцептор.

Сопряженные реакции являются примером, иллюстрирующим принцип действия неравенства Де Донде.

Изменение некомпенсированной теплоты во времени или величина скорости изменения возникновения энтропии определяется выражением:

$$\frac{dQ'}{d\tau} = A_r^{\text{CT}} \frac{d\xi_r}{d\tau} \geq 0; \quad \frac{d_i S}{d\tau} = \frac{A_r^{\text{CT}}}{T} \frac{d\xi_r}{d\tau} \geq 0.$$

Величина $\frac{d_i S}{d\tau}$ называется производством энтропии, а $\frac{d\xi_r}{d\tau}$ – это скорость реакции r . Когда в системе происходит не одна реакция, а несколько, связанных одним или несколькими общими реагентами, то это выражение принимает вид:

$$\frac{d_i S}{d\tau} = \sum_r \frac{A_r^{\text{CT}}}{T} \frac{d\xi_r}{d\tau} \geq 0.$$

Например, пусть будет две реакции:

$$\frac{d_i S}{d\tau} = \frac{A_1^{\text{CT}}}{T} \frac{d\xi_1}{d\tau} + \frac{A_2^{\text{CT}}}{T} \frac{d\xi_2}{d\tau} \geq 0.$$

Для того, чтобы выполнялось это неравенство, совсем не обязательно, чтобы каждое из слагаемых имело положительный знак.

Причем, возможно, что $\frac{A_1^{\text{CT}}}{T} \frac{d\xi_1}{d\tau} \gg 0$, а $\frac{A_2^{\text{CT}}}{T} \frac{d\xi_2}{d\tau} \approx 0$ или < 0 .

И уменьшение энтропии в одной реакции компенсируется увеличением энтропии в другой.

Возможно взаимное сопряжение, при котором обе реакции ускоряются, и отрицательное сопряжение, при котором сопряженные реакции тормозят друг друга.

5. Суть этого сопряжения состоит в том, что возможная с точки зрения энтропийного критерия реакция сопрягается с реакцией термодинамически невозможной и дает для нее энергию.

Два условия необходимы для осуществления энергетического сопряжения:

1. Свободная энергия, даваемая термодинамически возможной реакцией, должна превышать энергию, потребляемую реакцией термодинамически невозможной, то есть должен быть некоторый избыток энергии с учетом вероятных потерь при ее передаче;

2. Обе сопрягаемые реакции должны иметь общий компонент.

Энергетическое сопряжение в биосистемах - это выдающееся изобретение природы. Оно осуществляется обычно при участии структурных элементов клетки.

Источником энергии для организмов, живущих на Земле, является энергия солнечного света, преобразуемая растениями и бактериями в процессе фотосинтеза в химическую энергию органических соединений. В организме животных и человека эта энергия превращается в процессе клеточного окисления в тепловую и другие формы легко утилизируемой химической энергии, запасаемой в высокоэнергетических соединениях, главным образом в АТФ.

В основе биоэнергетики организмов лежат законы термодинамики, одинаковые для живых и неживых систем. В соответствии с ее законами живой организм представляет собой *открытую стационарную неравновесную систему*, обменивающуюся с окружающей средой веществом и энергией, постоянство параметров которой обеспечивается непрерывным поступлением энергии из окружающей среды в количестве, компенсирующем его внутренние расходы

В основе биоэнергетических процессов лежит принцип энергетического сопряжения, в соответствии с которым молекулярные превращения, приводящие к возрастанию свободной энергии (неправильный с точки зрения термодинамики процесс) например, синтез белков из аминокислот, гликогена из глюкозы, жиров из жирных кислот и глицерина за счет энергии АТФ — находятся в динамическом равновесии с процессами, происходящими со значительным уменьшением энергии (правильные с точки зрения термодинамики) — гликолиз и окисление органических веществ кислородом, гидролиз АТФ с образованием АДФ и фосфата.

Примером биоэнергетического сопряжения могут служить окисление глюкозы в процессе тканевого дыхания и синтез АТФ, идущий против градиента электрохимического потенциала (с его увеличением, т.е. как бы в неправильном направлении с точки зрения термодинамики) за счет энергии, освобождающейся при окислении глюкозы (окислительное фосфорилирование). Этот процесс осуществляется за счет энергии переноса электронов по дыхательной или фотосинтетической цепи. Синтез богатых энергией молекул АТФ (фосфорилирование АДФ) – этот пример энергетического сопряжения в биосистемах.

6. Для закрытой системы с одной химической реакцией фундаментальное уравнение Гиббса имеет вид

$$dU_{\text{закр}} = TdS - pdV - A^* d\xi.$$

В случае нескольких одновременно протекающих реакций фундаментальное уравнение Гиббса будет иметь вид

$$dU_{\text{закр}} = TdS - pdV - \sum_r A_r^* d\xi_r. \quad (3.28)$$

Для других термодинамических функций:

$$dH_{\text{закр}} = TdS + Vdp - \sum_r A_r^* d\xi_r$$

$$dF_{\text{закр}} = -SdT - pdV - \sum_r A_r^* d\xi_r$$

$$dG_{\text{закр}} = -SdT + Vdp - \sum_r A_r^* d\xi_r.$$

Анализ фундаментальных уравнений Гиббса, записанных относительно различных термодинамических функций позволяет заключить, что химическое сродство связано с термодинамическими потенциалами.

$$-A^* = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p,S} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{V,S} = \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T}.$$

Если система находится в состоянии равновесия, то сродство каждой реакции, в ней протекающей, равно нулю.

7. Рассмотрим систему, которая содержит несколько веществ и пусть в ней протекает r линейно независимых реакций. Глубину протекания каждой реакции можно охарактеризовать своей химической переменной ξ_r .

Фундаментальное уравнение Гиббса может быть записано в виде

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_r \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{p,T} d\xi_r, \quad (3.29)$$

где $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{p,T}$ – изменение энергии Гиббса за счет протекания химической реакции r .

С другой стороны в рассматриваемой многокомпонентной системе с переменным числом частиц изменение энергии Гиббса можно записать в виде

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_k \mu_k dn_k. \quad (3.30)$$

При протекании в системе нескольких реакций изменение число молей компонента k может быть найдено

$$dn_k = \sum_r \nu_{kr} \xi_r, \quad (3.31)$$

где k – номер компонента; r – номер реакции; ν_{kr} – стехиометрическое число при k -м компоненте в химическом уравнении реакции r .

Количество компонента k в системе со многими реакциями находится по уравнению (3.27)

$$n_k = n_{k,0} + \sum_r \nu_{kr} \xi_r.$$

Используя (3.31), находим

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_k \mu_k \sum_r \nu_{kr} d\xi_r. \quad (3.32)$$

Сравнивая (3.32) и (3.30) и учитывая независимость химических переменных, получаем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{p,T} = \sum_k \nu_{kr} \mu_k. \quad (3.33)$$

Представим, что все протекающие в системе реакции достигли равновесия при постоянных значениях параметров p , T . В равновесии энергия Гиббса минимальна, а производные от энергии Гиббса по химическим переменным равны нулю:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{p,T} = 0. \quad (3.34)$$

Сопоставляя (3.33) и (3.34) получаем условие, описывающее химическое равновесие в сложной многокомпонентной системе с несколькими химическими реакциями имеет вид

$$\sum_k v_{kr} \mu_k = 0. \quad (3.35)$$

8. Уравнение (3.35) можно интерпретировать так: в равновесной системе каждая из линейно независимых химических реакций находится в равновесии. Это положение называется *принципом детального равновесия*.

При расчете равновесного состава сложной многокомпонентной системы используют выражения законов химического равновесия, записанных для каждой химической реакции

$$K_r^p = \left(\frac{p}{[p]} \right)^{\sum v_{kr}} \prod_k \left(\frac{n_{k,o} + v_{kr} \xi_r}{\sum n_{k,o} + \xi_r \sum v_{kr}} \right)^{v_{kr}}$$

и балансовые соотношения для компонентов-участников реакций, составленные по формуле (3.27).

Обычно получается система нелинейных уравнений с числом неизвестных, равным числу реакций. Такую систему можно решать с помощью специальных компьютерных программ по минимизации энергии Гиббса. Для учебных целей полезно рассмотреть графический способ решения такой системы уравнений.

9. Прежде чем мы рассмотрим вопрос о единственности равновесного состояния в идеальной газовой системе со многими реакциями, рассмотрим вопрос о единственности решения прямой задачи химического равновесия для случая системы с одной реакцией. Итак, имеем идеальную газовую систему, в которой при постоянных давлении и температуре протекает одна химическая реакция.

Изменение энергии Гиббса за счет протекания этой реакции (при постоянных давлении и температуре) находится как

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_k v_k \mu_k.$$

В состоянии равновесия эта производная равна нулю.

Чтобы узнать, как часто величина $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T}$ обращается в нуль, нужно проанализировать поведение функции $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T}$ в зависимости от переменной ξ .

Для этого найдем вторую производную энергии Гиббса по глубине реакции:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{p,T} = \frac{\sum_k \nu_k \partial \mu_k}{\partial \xi}.$$

Учитывая выражение для химического потенциала компонента k , идеального газового раствора

$$\mu_k^{o,ид} = \mu_k^x + RT \ln \frac{p_k}{[p]},$$

получим

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{p,T} = RT \frac{\sum_k \nu_k \partial \ln p_k}{\partial \xi} = RT \sum_k \nu_k \frac{1}{p_k} \frac{\partial p_k}{\partial \xi}.$$

Выразим парциальное давление компонента k следующим образом

$$p_k = p N_k = p \frac{(n_{o,k} + \nu_k \xi)}{\left(\sum_k n_{o,k} + \sum_k \nu_k \xi\right)}$$

и подставим это выражение в уравнение

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{p,T} = \frac{RT}{\sum_k n_{o,k}} \sum_k \left(\frac{\sum_k n_{o,k} \nu_k^2}{n_{o,k}} - \nu_k \sum_k \nu_k \right).$$

После некоторых несложных преобразований получаем, что во всем интервале изменения величины глубины реакции

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{p,T} > 0.$$

Следовательно, с ростом химической переменной величина $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T}$ может только возрастать, а значит, производная $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T}$ может обращаться в нуль только один раз. Это и есть доказательство единственности равновесного состояния системы.

Если в системе протекает не одна, а несколько реакций по решению задачи по нахождению равновесного состава сводится к решению сложных нелинейных систем алгебраических уравнений. При анализе этих систем возможно, что получится не одно решение. Но можно утверждать, что решение, отвечающее физическим условиям, будет единственным.

Пусть система достигла равновесия и значения химических переменных, характеризующих все r линейно независимых реакций следующие:

$$\xi_1^{равн}, \xi_2^{равн}, \dots, \xi_r^{равн}.$$

Эти значения глубин реакции характеризуют состояние с минимумом энергии Гиббса. Доказано, что такой минимум единственный.

Правда это относится только к идеальным системам и такое утверждение нельзя распространять на неидеальные системы, в которых могут существовать локальные минимумы энергии Гиббса, т.е. не единственность равновесного состояния.

10. Определение возможности протекания реакции в выбранном направлении при заданных начальных условиях проводят по уравнению изотермы Вант-Гоффа, которое для идеальной газовой смеси имеет вид

$$-A_r = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r}\right)_{p,T} = \Delta_r g^{ст} + RT \ln \prod_k \left(\frac{p_k}{[p]}\right)^{\nu_k}, \quad (3.36)$$

где A_r – химическое сродство рассматриваемой газовой реакции r ;

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r}\right)_{p,T}$ – дифференциальное мольное изменение энергии Гиббса за

счет протекания реакции r ;

$\Delta_r g^{ст}$ – стандартное мольное изменение энергии Гиббса реакции r ;

p_k – парциальное давление компонента k газовой смеси в начальный момент;

$[p]$ – размерность давления;

ν_k – стехиометрическое число компонента k , участника газовой реакции.

Если сродство реакции положительно (а, следовательно, дифференциальное мольное изменение функции Гиббса отрицательно), то реакция может идти слева направо. Чем больше величина химического сродства реакции r , тем более вероятна эта реакция.

Следовательно, проведя расчеты и определив значение дифференциального мольного изменения энергии Гиббса разных реакций при определенной температуре, можно сделать вывод: та реакция, у которой величина дифференциального мольного изменения энергии Гиббса наиболее отрицательна, при выбранной температуре термодинамически будет самой вероятной. Иногда оценку вероятности протекания реакции осуществляют только по первому слагаемому уравнения (17), т.е. по величине стандартного мольного изменения энергии Гиббса за счет протекания реакции. Используя эту величину можно приближенно оценить возможность протекания той или иной реакции в прямом направлении.

Если располагать данными о количествах вещества в какой-либо момент времени, т.е. иметь возможность рассчитать так называемое произведение реакции или второе слагаемое справа в уравнении изотермы Вант-Гоффа, то вывод о вероятном направлении реакции будет более точным. Следует отметить одно важное обстоятельство, способствующее правильному решению вопроса о возможности протекания процесса в указанном направлении. Первое слагаемое в уравнении изотермы Вант-Гоффа обычно рассчитывается по справочным данным как сумма стандартных величин при температуре 298 К и давлении 1 атм по формуле $\Delta_r g_{(298)}^{CT} = \sum_k \nu_k \Delta g_{k,обp,298}^{CT}$ или $\Delta_r g_{(T)}^{CT} = \Delta_r h_{(T)}^{CT} - T \Delta_r s_{(T)}^{CT}$. Следовательно и во втором слагаемом в уравнении Вант-Гоффа давление тоже нужно выражать в атм.

Не имея данных для расчета изменения энергии Гиббса по уравнению изотермы Вант-Гоффа, теоретически, можно прибли-

женно оценить вероятность реакции по величине стандартной мольной энергии Гиббса.

11. Чтобы понять, как именно рассчитывается равновесный состав системы с несколькими одновременно протекающими реакциями, как можно выбрать наиболее вероятную реакцию, рассмотрим некоторые примеры.

Пример 1

Нужно вычислить состав равновесной газовой смеси, образующейся при конверсии метана водяным паром при $T = 900$ К, давлении 1 атм, и начальном мольном соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 4:1$. При расчете необходимо учесть возможность протекания следующих реакций

	Реакция	Константа равновесия
1	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	1,306
2	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	2,879
3	$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	3,077
4	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	2,356
5	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	2,204
6	$2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	5,192
7	$\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{O}_2$	$1,08 \cdot 10^{-23}$
8	$\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + 0,5 \text{O}_2$	$7,49 \cdot 10^{-12}$
9	$\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 0,5 \text{O}_2$	$1,44 \cdot 10^{-12}$
10	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 0,5 \text{O}_2$	$3,18 \cdot 10^{-12}$

Можно принять, что в избытке водяного пара в системе не образуется свободный углерод.

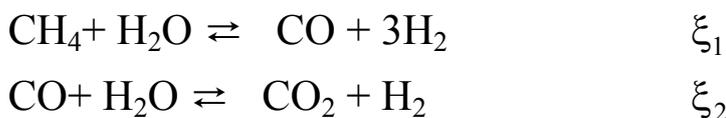
Решение

Анализируя исходные данные, можно упростить систему уравнений, исключив из рассмотрения реакции (3); (4); (6); (7); (8) т.к. в системе созданы условия, при которых не наблюдается выделение свободного углерода. Кроме того можно исключить из рассмотрения реакции (9) и (10), поскольку их константы равновесия настолько малы, что выход продукта по этим реакциям можно не учитывать.

Остались три реакции:

1. $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$
2. $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$
5. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Число независимых реакций равно числу реагентов в системе за вычетом числа атомов, образующих исходные вещества и продукты реакции. Получается, что в данной системе число независимых реакций равно 2, т.е. для расчета состава равновесной смеси можно выбрать любые две реакции. Выберем первую и пятую реакции. Каждая идет со своей глубиной реакции и характеризуется своей константой равновесия:



	CH_4	H_2O	CO	H_2	CO_2
Число молей компонентов в равновесии, n_k	$1 - \xi_1$	$4 - \xi_1 - \xi_2$	$\xi_1 - \xi_2$	$3\xi_1 + \xi_2$	ξ_2

Сумма всех чисел молей в равновесии: $\sum n_k = 5 + 2\xi_1$.

Законы химического равновесия для выбранных реакций:

$$K_1^p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} [p]^2} = \frac{p^2 (\xi_1 - \xi_2) (3\xi_1 + \xi_2)^3}{[p]^2 (1 - \xi_1) (4 - \xi_1 - \xi_2) (5 + 2\xi_1)^2}$$

$$K_2^p = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\xi_2 (3\xi_1 + \xi_2)}{(\xi_1 - \xi_2) (4 - \xi_1 - \xi_2)}$$

Решаем эту систему уравнений методом подбора и находим, что $\xi_1 = 0,938$, $\xi_2 = 0,579$.

При указанных условиях равновесная смесь содержит:

$$1 - \xi_1 = 0,062 \text{ моль } \text{CH}_4 \quad (0,09 \%)$$

$$\xi_2 = 0,579 \text{ моль } \text{CO}_2 \quad (8,42 \%)$$

$$4 - \xi_1 - \xi_2 = 2,483 \text{ моль } \text{H}_2\text{O} \quad (36,11 \%)$$

$$3\xi_1 + \xi_2 = 3,393 \text{ моль } \text{H}_2 \quad (49,35 \%)$$

$$\xi_1 - \xi_2 = 0,359 \text{ моль } \text{CO} \quad (5,22 \%)$$

Пример 2

В реакторе находится идеальная газовая смесь: 3 моль пропена и 1 моль бутана при 500 К и 1 атм. Одновременно протекают две реакции:

- 1) реакция алкилирования $C_3H_6 + C_4H_{10} = C_7H_{16}$ (2,3-диметилпентан);
- 2) реакция полимеризации $2C_3H_6 = C_6H_{12}$ (1-гексен).

Константы равновесия этих реакций при 500 К и 1 атм равны $K_1^p = 34,5$; $K_2^p = 7,19$; $[p] = 1$ атм.

Каков будет теоретический выход продуктов?

Решение

Удобно перевести запись реакций в символьное обозначение такого типа: $C_3H_6 \rightarrow A$; $C_4H_{10} \rightarrow B$; $C_7H_{16} \rightarrow C$; $C_6H_{12} \rightarrow D$

1. $A + B = C$, ξ_1
2. $2A = D$. ξ_2

Законы химического равновесия для реакций:

$$K_1^p = \frac{p_C [p]}{p_A p_B} = \frac{[p] N_C}{p N_A N_B},$$

$$K_2^p = \frac{p_D [p]}{p_A^2} = \frac{[p] N_D}{p N_A^2}.$$

Законы химического равновесия каждой реакции нужно выразить через две переменные – глубины реакций ξ_1 и ξ_2 . При этом, если в системе две и более реакции удобно учитывать данные в форме таблицы, записывая балансовые соотношения по каждому компоненту, учитывая его участие во всех возможных реакциях со стехиометрическим числом этого компонента в каждой реакции.

Балансовое соотношение для A имеет вид

$$n_k = n_{k,0} + \sum_r \nu_{kr} \xi_r = n_{A,0} + \nu_{A,1} \xi_1 + \nu_{A,2} \xi_2 = 3 - \xi_1 - 2\xi_2.$$

Компонент	A	B	C	D
$n_{k,0}$	3	1	0	0
n_k	$3 - \xi_1 - 2\xi_2$	$1 - \xi_1$	ξ_1	ξ_2
$\sum n_k$	$\sum n_k = 3 - \xi_1 - 2\xi_2 + 1 - \xi_1 + \xi_1 + \xi_2 = 4 - \xi_1 - \xi_2$			

N_k	$\frac{3 - \xi_1 - 2\xi_2}{4 - \xi_1 - \xi_2}$	$\frac{1 - \xi_1}{4 - \xi_1 - \xi_2}$	$\frac{\xi_1}{4 - \xi_1 - \xi_2}$	$\frac{\xi_2}{4 - \xi_1 - \xi_2}$
-------	--	---------------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------

После подстановки в законы химического равновесия реакций выражений равновесных мольных долей компонентов-участников реакций 1 и 2, получаем систему нелинейных уравнений

$$K_1^p = \frac{[p] \xi_1 (4 - \xi_1 - \xi_2)}{p (3 - \xi_1 - 2\xi_2)(1 - \xi_1)},$$

$$K_2^p = \frac{[p] \xi_2 (4 - \xi_1 - \xi_2)}{p (3 - \xi_1 - 2\xi_2)^2}.$$

Для графического решения системы из этих уравнений нужно выразить зависимости $\xi_2 = f(\xi_1)$.

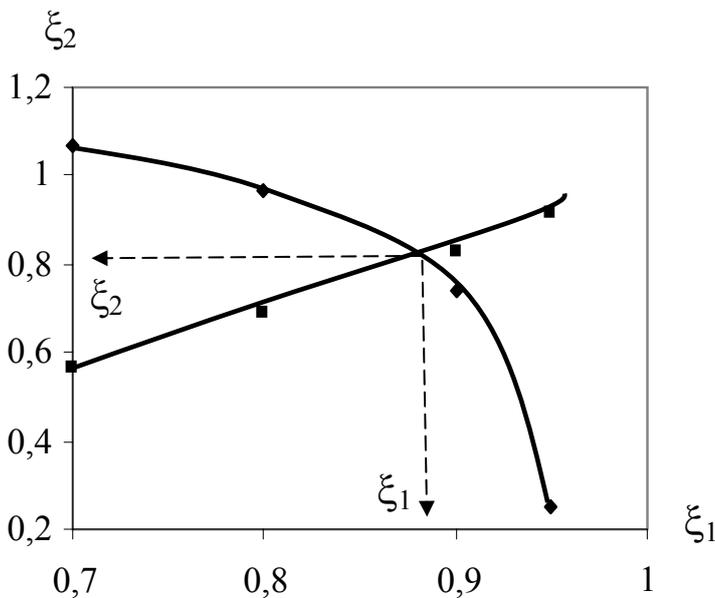


Рис. 3.1. Графическое решение системы уравнений

$$\xi_2 = \frac{142\xi_1 - 35,5\xi_1^2 - 109,5}{70\xi_1 - 69}.$$

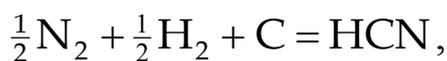
$$\xi_2 = \frac{\xi_1^2 - 3\xi_1}{2,8\xi_1 - 4,8}.$$

Графическое изображение этих зависимостей на одной координатной плоскости (рис.3.1) дает решение системы уравнений.

Следует отметить, что получение зависимости $\xi_2 = f(\xi_1)$ довольно кропотливая работа, требующая внимания и аккуратности.

Пример 3

Иногда необходимо решить вопрос о том, какая из нескольких реакций будет протекать с большей вероятностью. Например, нужно определить возможность фиксации азота при температуре 2000 К и 3500 К



решив при этом, можно ли пренебречь диссоциацией водорода по реакции $\text{H}_2 = 2\text{H}$?

Решение

Решение основано на расчете величин констант равновесия двух сравниваемых реакций при необходимых для анализа температурах.

Константы равновесия рассчитывают по определительному выражению

$$K_r^p = \exp\left(-\frac{\Delta_r g^o}{RT}\right),$$

причем стандартную мольную энергию Гиббса рассчитывают при двух температурах, указанных в условиях, любым удобным методом, например, методом Темкина-Шварцмана. Не останавливаясь подробно на расчетах, отметим, что полученные данные следующие:

$$\text{при температуре } 2000 \text{ К} \quad K_1^p = 0,0137; \quad K_2^p = 2,69 \cdot 10^{-6}.$$

$$\text{при температуре } 3500 \text{ К} \quad K_1^p = 0,265; \quad K_2^p = 0,434.$$

Уже на этой стадии, анализируя значения констант равновесия, можно заключить, что при температуре 2000 К вполне можно пренебречь реакцией диссоциации водорода, т.к. $K_1^p \gg K_2^p$. А вот при температуре 3500 К значения констант равновесия соизмеримы, поэтому пренебрегать диссоциацией молекулярного водорода на атомы, нельзя.

Подтвердим сделанные выводы расчетом состава равновесной смеси. При 2000 К имеем

$$K_1^p = \frac{\xi_1}{(0,5 - 0,5\xi_1)^{0,5} (0,5 - 0,5\xi_1)^{0,5}} = 0,0137$$

$$\xi_1 = 0,00675.$$

При 3500 К необходимо учитывать обе реакции.

$$K_1^p = \frac{2\xi_1}{(0,5 - \xi_1)^{0,5} (0,5 - \xi_1 - \xi_2)^{0,5}} = 0,265;$$

$$K_2^p = \frac{p}{[p]} \frac{4\xi_2^2}{(0,5 - \xi_1 - \xi_2)(1 + \xi_2)} = 0,434.$$

Получаем $\xi_1 = 0,04$; $\xi_2 = 0,187$. Это означает, что равновесная смесь содержит 38,8 % азота, 23,0 % водорода, 6,7 % HCN и 31,5 % атомарного водорода.

4. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

4.1. Фазовое равновесие в однокомпонентных системах

Контрольные вопросы и задания

1. Назовите и объясните суть основных понятий, характеризующих фазовое равновесие.
2. Выведите условия равновесия фаз.
3. Есть ли различия между термодинамической фазой и агрегатным состоянием вещества?
4. Что такое вариантность системы?
5. Выведите правило равновесия фаз Гиббса.
6. Что называется фазовой диаграммой?
7. Чему равна вариантность системы в разных точках фазовой диаграммы?
8. Какой вид могут иметь фазовые диаграммы однокомпонентных систем?
9. Что такое фазовые переходы? Какая классификация у фазовых переходов?
10. Что такое стабильность фаз и какие критерии используются для оценки стабильности?
11. Как выводится уравнение Клаузиуса-Клапейрона в общем виде для любого фазового превращения?
12. Как изменится это уравнение, если рассматривать фазовый переход «испарение»?
13. Как можно определить экспериментально мольную энтальпию испарения чистого вещества?
14. Каким уравнением можно описать фазовое равновесие между двумя фазами на диаграмме состояния?
15. Что называется сублимацией? Каким уравнением состояния характеризуется этот процесс?

16. На диаграмме состояния как будут расположены друг относительно друга линия испарения и линия возгонки?

17. Что такое жидкие кристаллы, и какой вид имеет диаграмма состояния с областью образования жидких кристаллов?

Краткие ответы

1. При термодинамическом равновесии происходит выравнивание соответствующих интенсивных переменных контактирующих систем. Равенство температур, давлений и химических потенциалов компонентов при равновесии непосредственно вытекает из второго закона термодинамики.

Гетерогенная система – это система, состоящая из двух и более различных по природе фаз.

Испарение, плавление, сублимация – это примеры изменений состояния вещества, не сопровождающиеся изменением химического состава. Основная идея термодинамического описания подобных процессов состоит в стремлении системы при постоянных температуре и давлении к минимуму энергии Гиббса. Фазовая диаграмма – этот графический образ физического состояния вещества, представленный в координатах давление – температура.

Фаза вещества – это состояние материи, однородной по химическому составу и физическим свойствам. Бывают твердая, жидкая, газообразная фаза. Твердые фазы иногда бывают разными для одного и того же вещества, например, аллотропные модификации фосфора (белый и черный фосфор).

Фазовый переход – это самопроизвольное превращение одной фазы в другую, происходящее при некоторой, определенной для данного давления температуре. Известно, что для воды при давлении 1 атм и температуре ниже 273,15 К стабильной фазой является лед. С точки зрения изменения энергии Гиббса это означает, что при температуре ниже 273,15 К энергия Гиббса уменьшается при фазовом переходе вода → лёд (или жидкое состояние → твердое состояние), а при температуре выше 273,15 К энергия Гиббса уменьшается при обратном переходе: лёд → вода (твердое состояние → жидкое состояние).

Температура фазового перехода $T^{\text{ф.п.}}$ – это та температура, при которой две фазы находятся в равновесии, т.е. энергия Гиббса минимальна (при данном давлении), а ее изменение $\Delta g^{\text{ф.п.}}$ равно нулю.

Фазовая диаграмма вещества наглядно показывает области температур и давлений, в которых термодинамически устойчивы разные фазы данного вещества.

Фазовые границы – это линии, разделяющие эти области. Любая точка на этих линиях (фазовых границах) относится одновременно к обоим фазовым областям, т.е. в ней находятся в равновесии две фазы. Это равновесие наблюдается при соответствующих значениях давления и температуры.

Температура, которая при данном давлении отвечает состоянию равновесия между жидкой и твердой фазами вещества, называется *температурой плавления*. Вещество плавится при той же температуре, что и затвердевает, следовательно, температура плавления равна температуре кристаллизации (замерзания). Если давление равно 1 атм, то получим нормальную температуру плавления (замерзания), если давление $1 \cdot 10^5$ Па, то такая температура называется стандартной температурой плавления (замерзания).

На фазовой границе между областью стабильного существования жидкости и областью стабильного существования газа в равновесии находятся жидкость и газ. Но газообразная фаза некоторого чистого вещества, находящаяся в равновесии с этим веществом в жидком состоянии (или твердом состоянии), называется *насыщенным паром вещества*. Давление пара, равновесного с жидкостью, называется давлением насыщенного пара вещества. Следовательно, фазовая граница жидкость–пар на фазовой диаграмме показывает, как меняется давление насыщенного пара жидкого вещества в зависимости от температуры. Аналогично, линия фазового равновесия твердое вещество – пар показывает, как влияет температура на величину давления насыщенного пара при сублимации. Давление насыщенного пара при повышении температуры увеличивается, т.к. согласно распределению Больцмана, возрастает заселенность состояний с высокой энергией, что соответствует стремлению молекул удалиться друг от друга.

При нагревании жидкости в открытом сосуде, происходит ее испарение с поверхности. Когда будет достигнута температура, при которой давление насыщенного пара станет равно внешнему давлению, процесс испарения охватит весь объем жидкости, и пар начнет распространяться во внешнюю среду. Процесс свободного испарения в объеме жидкости называется *испарением*.

Температура, при которой давление насыщенного пара жидкости становится равным внешнему давлению, называется *температурой кипения* при данном давлении. Если внешнее давление равно 1 атм, то температура кипения называется *нормальной температурой кипения*, а если внешнее давление равно $1 \cdot 10^5$ Па, то температуру кипения принято называть *стандартной температурой кипения*. Легко видеть, что эти температуры отличаются незначительно.

При некотором наборе термодинамических переменных в равновесии одновременно могут находиться три фазы: жидкая + твердая + пар или жидкая + твердая (1 модификация) + твердая (2 модификация). На диаграмме состояния этому явлению соответствует *тройная точка*, в которой пересекаются три фазовых границы. Как будет показано далее, на положение тройной точки повлиять нельзя, она реализуется при единственных, строго определенных значениях давления и температуры, характерных для данного вещества.

Если жидкость нагревать в закрытом сосуде, то будут происходить иные явления. По мере увеличения температуры давления пара будет расти, а, следовательно, будет расти и его плотность массы. Одновременно плотность массы жидкости будет уменьшаться из-за ее расширения. В какой-то момент плотности массы жидкости и пара станут одинаковыми, и граница раздела двух фаз исчезнет. Температура, при которой наблюдается это явление, называется *критической температурой* данного вещества, а давление пара, соответствующее критической температуре – *критическим давлением*. При температуре, выше критической не существует отдельно фазы жидкость и фазы пар (и не существует фазовой границы жидкость–пар). В закрытом сосуде при температуре выше критической существует единственная фаза вещества, называемая *сверхкритическим флюидом*. Она занимает весь объем замкнутого сосуда.

Принято газообразную фазу, находящуюся выше критической температуры в открытом сосуде, называть газом, а находящуюся ниже критической температуры паром. Можно также отметить, что

при температуре выше критической, газ ни при каких давлениях нельзя перевести в жидкую фазу.

2. Рассмотрим изолированную систему, состоящую из двух подсистем (α и β), открытых по отношению друг к другу. Эти подсистемы могут обмениваться энергией и веществом, но оболочка, ограничивающая всю систему в целом остается несжимаемой и адиабатической. Будем считать системы термически и барически однородными, то есть $T^\alpha = T^\beta$ и $p^\alpha = p^\beta$. Будем пренебрегать действием на систему внешних полей.

Гетерогенная система находится в состоянии равновесия, если масса и состав фаз не изменяется во времени. Если же масса или состав фаз меняется, это означает, что происходит фазовое превращение или фазовый переход. Фазовый переход связан с массообменом между фазами.

Мы задали условие рассмотрения равновесия – постоянство температуры и постоянство давления во всех фазах. Значит в качестве критерия равновесия нам необходимо выбрать изменение энергии Гиббса, так как при равновесии в указанных условиях в системе

$$dG_{p,T} = 0.$$

Энергия Гиббса – величина экстенсивная и ее изменение во всей системе найдется как сумма изменений в каждой из ее частей. Если часть – это фаза, то

$$dG_{p,T} = dG_{p,T}^\alpha + dG_{p,T}^\beta.$$

Изменение энергии Гиббса в каждой фазе легко найдется по фундаментальному уравнению Гиббса, которое в условиях постоянства давления и температуры будет записано следующим образом:

$$dG_{p,T} = -SdT + Vdp + \mu_k dn_k = \mu_k dn_k;$$

$$dG_{p,T}^\alpha = \mu_k^\alpha dn_k^\alpha;$$

$$dG_{p,T}^\beta = \mu_k^\beta dn_k^\beta.$$

В результате фазового перехода бесконечно малое количество молей компонента k перешло из фазы α в фазу β . То есть

$$dn_k^\alpha = -dn_k; \quad dn_k^\beta = dn_k;$$

$$dG_{p,T} = -\mu_k^\alpha dn_k^\alpha + \mu_k^\beta dn_k = 0.$$

Из анализа последнего выражения следует: для того чтобы гетерогенная система находилась в состоянии фазового равновесия, необходимо, чтобы при термической и барической однородности системы химические потенциалы каждого из компонентов во всех фазах были одинаковы. Математически это формулировку можно записать так:

$$\mu_k^\alpha = \mu_k^\beta$$

Условия равновесия между двумя открытыми подсистемами:

$$T^\alpha = T^\beta \text{ – термическое равновесие;}$$

$$p^\alpha = p^\beta \text{ – механическое равновесие;}$$

$$\mu_k^\alpha = \mu_k^\beta \text{ – химическое равновесие.}$$

3. Между термодинамической фазой и агрегатным состоянием существуют отличия. Газ всегда состоит из одной фазы, жидкость может состоять из нескольких жидких фаз разного состава, но двух разных жидкостей одного состава в равновесии сосуществовать не может. Вещество в твердом состоянии может состоять из нескольких фаз, причем некоторые из них могут иметь одинаковый состав, но различную структуру (полиморфные модификации, аллотропия).

Разные фазы обладают различными вариантами упаковки молекул (для кристаллических фаз, различными кристаллическими решетками), и, следовательно, своими характерными значениями коэффициента сжимаемости, коэффициента теплового расширения и прочими характеристиками. Кроме того, различные фазы могут обладать разными электрическими (сегнетоэлектрики), магнитными (ферромагнетики), и оптическими свойствами (например, твёрдый кислород).

На фазовой диаграмме вещества различные термодинамические фазы занимают определённые области. Линии, разделяющие различные термодинамические фазы, называются *линиями фазового перехода*. Если вещество находится в условиях, отвечающих точке внутри какой-либо области, то оно полностью находится в этой термодинамической фазе. Если же состояние вещества отвечает точке на одной из линий фазовых переходов, то вещество в термодинамическом равновесии может находиться частично в одной, а частично в другой фазе. Пропорция двух фаз определяется, как правило, полной энергией, запасённой системой

При медленном (адиабатическом) изменении давления или температуры вещество описывается движущейся точкой на фазовой диаграмме. Если эта точка в своём движении пересекает одну из линий, разделяющих термодинамические фазы, происходит фазовый переход, при котором физические свойства вещества меняются скачкообразно

Не все фазы полностью отделены друг от друга линией фазового перехода. В некоторых случаях эта линия может обрываться, оканчиваясь критической точкой. В этом случае возможен постепенный, а не скачкообразный переход из одной фазы в другую, в обход линии фазовых переходов

Набор термодинамических фаз вещества обычно значительно богаче набора агрегатных состояний, т. е. одно и то же агрегатное состояние вещества может находиться в различных термодинамических фазах. Богатый набор термодинамических фаз связан, как правило, с различными вариантами порядка, которые допускаются в том или ином агрегатном состоянии

В газообразном состоянии вещество не обладает никаким порядком. Соответственно, в газообразном состоянии любое вещество обладает только одной термодинамической фазой. (Фазовые переходы типа диссоциации молекул или ионизации являются, по определению, переходами одного вещества в другое).

Жидкость обладает трансляционным порядком, но, как правило, не обладает ориентационным порядком. В результате у одной и той же жидкости могут быть разные термодинамические фазы, однако количество их редко превышает единицу. Так, например, существование новой жидкой фазы обнаружено в переохлаждённой воде. Другой, специфический, пример: сверхтекучее состояние в жидком гелии.

Кристаллическое твёрдое тело обладает как трансляционным, так и ориентационным порядком. В результате даже возникает большое число возможных вариантов ориентации соседних молекул друг относительно друга, которые могут оказаться энергетически выгодными при тех или иных давлении и температуре. В результате твёрдые тела обладают, как правило, достаточно сложной фазовой диаграммой (например, фазовая диаграмма льда).

4. Число независимых переменных, изменение которых не нарушает термодинамического равновесия системы, называется *вариантностью системы* или *числом степеней свободы*.

Если охарактеризовать равновесие системы через число сосуществующих фаз, то вариантность системы или число степеней свободы – это число свойств, которые можно произвольно менять, не изменяя при этом числа равновесных фаз.

Число степеней свободы равно разности между общим числом переменных (свойств системы), характеризующих систему, и числом уравнений, связывающих эти свойства.

5. Правило равновесия фаз Гиббса это один из наиболее общих законов природы, который позволяет определять число независимых переменных, от которых зависят остальные переменные.

Выведем правило фаз Гиббса для системы, находящейся в равновесии и состоящей из f фаз и k компонентов, причем каждый компонент присутствует в каждой фазе.

Итак, в системе k компонентов в f фазах находится при температуре T и давлении p . Будем считать, что между k компонентами возможно протекание r независимых химических реакций, не считая простых переходов химических веществ из одной фазы в другую, то есть массообмена. Для такой системы правило равновесия фаз Гиббса дает ответ на следующий вопрос: если система находится в состоянии равновесия, какому числу интенсивных переменных можно одновременно придавать произвольные значения?

Правило фаз Гиббса оперирует только с интенсивными переменными. С этой точки зрения состояние системы полностью определено, если известны температура, давление и химический состав каждой фазы, то есть количество переменных будет равно: $2 + kf$

Рассмотрим теперь соотношения, связывающие эти интенсивные переменные, когда система находится в состоянии равновесия.

Общее число уравнений, связывающих интенсивные переменные равно:

Тип уравнения:	Число таких уравнений
$\sum_k N_k = 1$	f
$\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^f$	$(f - 1)k$
$A_r = 0$	r

Найдем число степеней свободы или вариантность системы (ω):

$$\begin{aligned}\omega &= 2 + kf - f - k(f - 1) - r = 2 + k - f - r, \\ \omega &= 2 + k - f - r.\end{aligned}\quad (4.1)$$

Уравнение (4.1) называется *правилом равновесия фаз Гиббса*:

в равновесной термодинамической системе, на которую из внешних факторов оказывают влияние только давление и температура, число термодинамических степеней свободы равно числу компонентов минус число фаз плюс два.

Следует отметить, что когда число степеней свободы равно нулю, наблюдается равенство числа независимых переменных числу уравнений связи, при этом все переменные будут строго определены, вариантность системы будет равна 0, т.е. говорят, что системы *инвариантна, безвариантна* или *нонвариантна*.

6. Рассмотрим фазовую диаграмму однокомпонентной системы в самом общем виде.

Математическое выражение правила фаз Гиббса, используемое в однокомпонентной (т.е. состоящей из одного компонента) системе имеет вид:

$$\omega = 2 + k - f - r = 2 + 1 - f = 3 - f.$$

Из уравнения следует, что если в системе в состоянии равновесия находится одна фаза, то вариантность системы равна

$$\omega = 3 - f = 2;$$

если имеются две равновесные фазы, то вариантность равна

$$\omega = 3 - f = 1$$

и, наконец, если в системе в равновесии три фазы, то $\omega = 3 - f = 0$.

7. Найдем соответствие вариантности системы и геометрического образа, отображающему такое состояние системы на фазовой диаграмме однокомпонентной системы.

Типичный пример фазовой диаграммы, в которой существует одна твердая фаза, приведен на рис. 4.1.

Вариантность системы (число степеней свободы) равная двум соответствует такому геометрическому образу на фазовой диаграмме однокомпонентной системы, при котором можно произвольно (в определенных пределах) изменять значения двух переменных. В случае однокомпонентной системы эти переменные – давление и

температура. При этом число равновесных фаз не изменится, это будет одна фаза.

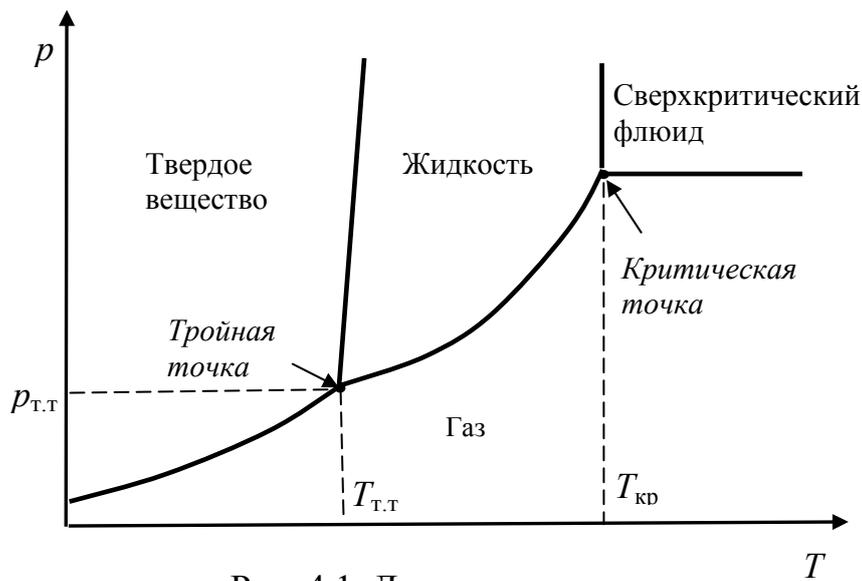


Рис. 4.1. Диаграмма состояния однокомпонентной системы

Следовательно, на плоской диаграмме этому состоянию соответствует образ – плоскость. На рис.4.1 приведены четыре области, в каждой из которых в равновесии находится одна фаза: это область стабильного существования твердого вещества, область стабильного существования жидкости, область стабильного существования газа и область стабильного существования сверхкритического флюида.

В каждой из этих областей до тех пор, пока мы не вышли за ее пределы, можно менять независимо друг от друга и давление и температуру, при этом число равновесных фаз не будет меняться.

Если вариантность системы равна единице (число фаз в равновесии равно 2), это означает, что произвольно можно менять только одну переменную, а вторая будет менять функционально от нее. Такому состоянию равновесия двух фаз в системе на фазовой диаграмме соответствует линия. Это граничные линии между фазовыми областями. Случай, когда вариантность системы равна нулю (система безвариантна), возможен при равновесии трех фаз в системе и этому состоянию соответствует геометрический образ – точка. Это тройная точка.

При анализе фазовых диаграмм нужно иметь в виду, что если интересующая нас точка располагается на плоскости – значит в

равновесии данной однокомпонентной системы находится одна фаза. Если интересующая нас точка попадает на линию – значит, в равновесии находятся две фазы и т.д.

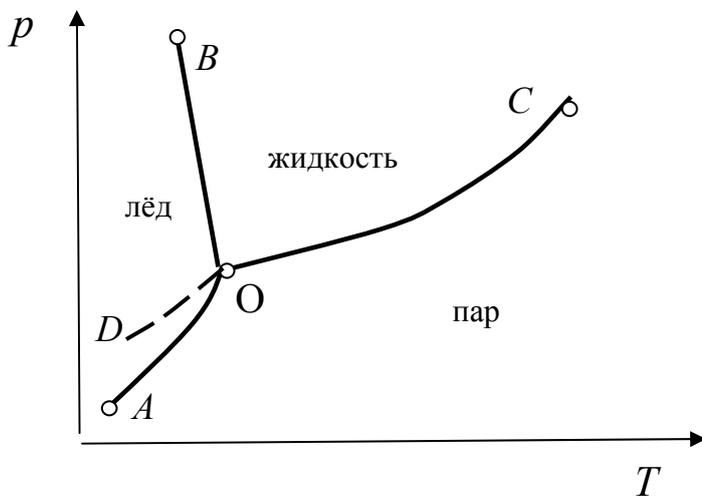


Рис. 4.2. Диаграмма состояния воды при низких давлениях

8. Рассмотрим фазовую диаграмму воды в зависимости от величины давлений.

На рис. 4.2 приведена схематично диаграмма состояния воды при невысоких давлениях. Её удобно анализировать, составляя таблицу примерно следующего содержания.

Таблица 1

Анализ диаграммы состояния воды

Местоположение интересующего нас состояния системы	Вариантность	Число и природа фаз, находящихся в равновесии
Точка О – тройная точка	0	$f=3$ жидкая вода + лёд + пар
Любая точка на линии ВО (на кривой плавления)	1	$f=2$ жидкая вода + лёд
Любая точка на линии ОС (на кривой испарения)	1	$f=2$ жидкая вода + пар
Любая точка на линии ОА (на кривой возгонки)	1	$f=2$ лёд + пар
Любая точка на плоскости АОВ	2	$f=1$ лёд
Любая точка на плоскости ВОС	2	$f=1$ жидкая вода
Любая точка на плоскости АОС	2	$f=1$ пар

Кривые ОС и ОА представляют собой зависимость давления насыщенного пара над жидкой водой, и, соответственно, над льдом от температуры, а линия ОВ – зависимость температуры замерзания воды (или плавления льда) от давления. Для воды характерен наклон линии ОВ влево, что отвечает понижению

температуры плавления льда при повышении давления. Кривая OD является продолжением кривой OC и определяет давление пара над переохлажденной жидкой водой. На участке OD вода и пар находятся в метастабильном состоянии (в состоянии, отвечающему неустойчивому равновесию). В метастабильном состоянии вещества обладают большим запасом энергии Гиббса, чем в стабильном состоянии и их химический потенциал больше, чем химический потенциал в стабильном состоянии. Следовательно, будет происходить самопроизвольный переход вещества из метастабильного состояния в стабильное. На любой из граничных линий вариантность системы равна единице. Это означает, что один из параметров (либо давление, либо температуру) можно изменять произвольно, другой параметр не будет оставаться постоянным, а будет изменяться в соответствии с первым. Тогда число фаз, находящихся в равновесии, останется прежним, т.е. равным двум на линиях фазовых равновесий.

Координаты тройной точки в области низких давлений $p_{т.т.} = 4,6$ мм рт.ст и $t_{т.т.} = 0,0098$ °C (точка O на рис.4.2). В этой точке система безвариантна, число фаз в равновесии равно трем. Малейшее изменение любого из параметров приводит к исчезновению одной или двух фаз. Например, повышение температуры при постоянном давлении или понижение давления при постоянной температуре переводит систему в состояние пара. Повышение давления при постоянной температуре переводит систему в состояние жидкой воды, а понижение температуры при постоянном давлении – в состояние льда. При давлении около 2000 атм вода начинает кристаллизоваться при температуре -22 °C с образованием иной модификации льда, плотность которого больше плотности жидкой воды и наклон линии плавления станет другим, она будет наклонена вправо (рис. 4.3). Известно, что вода может давать по крайней мере, 12 термодинамических фаз, реализующихся при различных температурах и давлениях: шесть устойчивых модификаций льда и несколько неустойчивых.

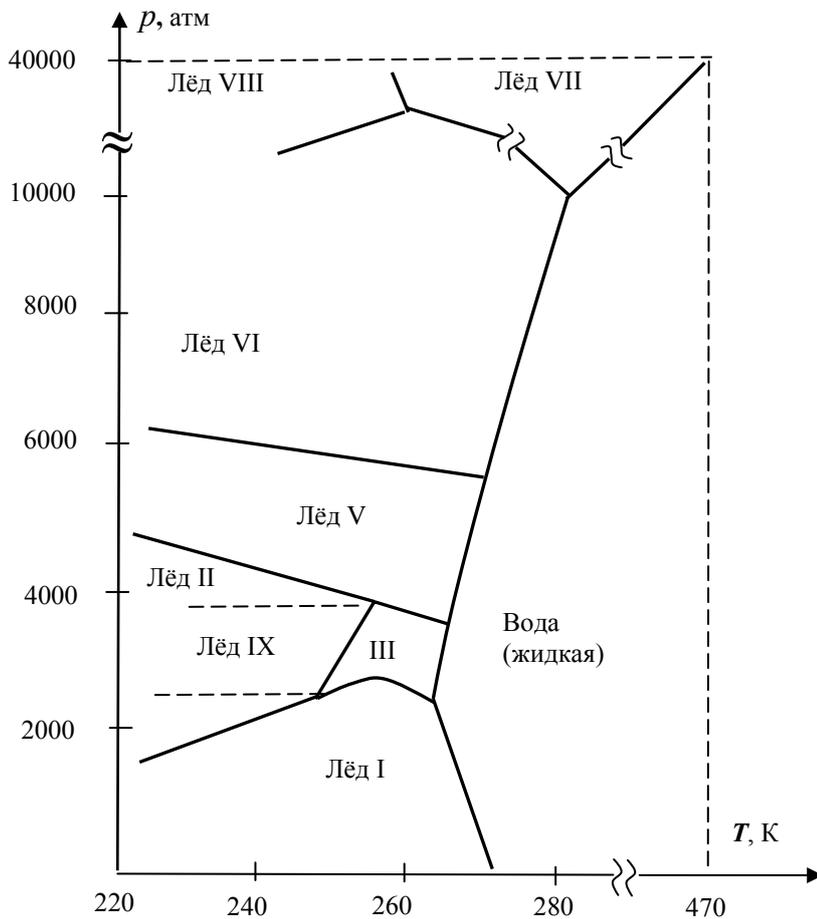


Рис. 4.3. Фазовая диаграмма воды при высоких давлениях

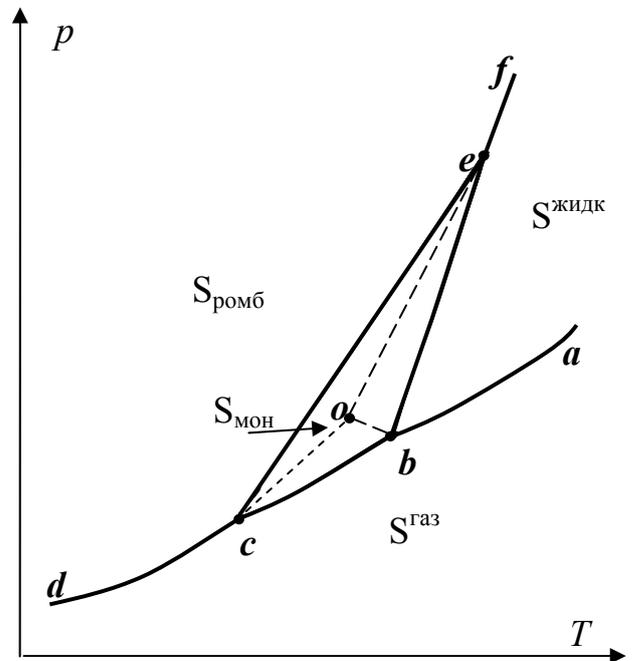
На рис.4.3 приведен схематичный фрагмент фазовой диаграммы льда при высоких давлениях с областями стабильного (и переходного) существования различных модификаций льда. Считается, что лед IV нестабилен иногда говорят, что его открытие было ошибкой, но нумерация тем не менее сохранилась. Некоторые тройные точки характеризуют равновесие двух модификаций льда и жидкой воды, некоторые – трех модификаций льда.

Интересно, что при давлении около 40000 атм лёд VII находится в равновесии с жидкой водой при температуре, равной приблизительно 200 °С, т.е. является горячим.

Рассмотрим фазовую диаграмму серы (рис.4.4). Её особенностью является то, что твердая сера существует в виде двух модификаций – ромбической $S_{\text{ромб}}$ и моноклинной $S_{\text{мон}}$. Кроме того сера может быть жидкой $S^{\text{жидк}}$ и газообразной $S^{\text{газ}}$. Области существования этих фаз показаны на фазовой диаграмме (рис.4.4). Сплошными линиями отмечены устойчивые двухфазные равновесия

- | | |
|--|---|
| Линия dc : $S^{\text{ромб}} \rightleftharpoons S^{\text{газ}}$; | Линия ba : $S^{\text{жидк}} \rightleftharpoons S^{\text{газ}}$; |
| Линия be : $S^{\text{мон}} \rightleftharpoons S^{\text{жидк}}$; | Линия cb : $S^{\text{мон}} \rightleftharpoons S^{\text{газ}}$; |
| Линия ce : $S^{\text{ромб}} \rightleftharpoons S^{\text{мон}}$; | Линия ef : $S^{\text{ромб}} \rightleftharpoons S^{\text{жидк}}$. |

Рис. 4.4. Фазовая диаграмма серы



На диаграмме есть три тройных точки, характеризующие устойчивые фазовые равновесия, это точки e , b , c со следующими координатами:

при $T = 365,65$ К и $p = 0,496$ Па точка c : $S^{\text{ромб}} \rightleftharpoons S^{\text{мон}} \rightleftharpoons S^{\text{газ}}$;

при $T = 392,45$ К и $p = 3,35$ Па точка b : $S^{\text{мон}} \rightleftharpoons S^{\text{жидк}} \rightleftharpoons S^{\text{газ}}$;

при $T = 424,15$ К и $p = 1,31 \cdot 10^8$ Па точка e : $S^{\text{ромб}} \rightleftharpoons S^{\text{мон}} \rightleftharpoons S^{\text{жидк}}$.

Пунктирные линии внутри центральной области стабильного существования моноклинной серы тоже характеризуют двухфазные равновесия, но эти равновесия метастабильны.

$S^{\text{ромб}}(\text{перегр}) \rightleftharpoons S^{\text{газ}}$ (пересыщенная относительно $S^{\text{мон}}$); Линия co ;

$S^{\text{жидк}}(\text{переохл}) \rightleftharpoons S^{\text{газ}}$ (пересыщенная относительно $S^{\text{мон}}$); Линия ob ;

$S^{\text{ромб}}(\text{перегр}) \rightleftharpoons S^{\text{жидк}}$ (переохлажденная); Линия oe .

Точка o тоже является тройной точкой и соответствует неустойчивому метастабильному трехфазному равновесию:

$S^{\text{ромб}}(\text{перегр}) \rightleftharpoons S^{\text{жидк}}(\text{переохл}) \rightleftharpoons S^{\text{газ}}$ (пересыщенная относительно $S^{\text{мон}}$). Координаты этой точки: $T = 385,95$ К и $p = 2,67$ Па.

Однако из четырёх фаз можно составить четыре сочетания по три, т.е. сера может иметь ещё одну тройную точку. Это точка равновесного сосуществования перегретых кристаллов серы ромбической, переохлаждённой жидкой серы и равновесных с ними паров, пересыщенных относительно серы моноклинической. Подобная система метастабильна. Она состоит из трёх фаз, которые равновесны между собой благодаря равенству их химических потенциалов. Но

все эти фазы термодинамически неравновесны, так как при этих же температурах может существовать ещё одна фаза с более низким химическим потенциалом (серы моноклиническая). Метастабильные системы – это системы, находящиеся в состоянии относительной устойчивости. Метастабильное состояние характеризуется тем, что ни одна из трех фаз не стремится перейти в другую. Но при длительной выдержке или при внесении кристаллов моноклинной серы все три фазы переходят в моноклинную серу, которая является единственной термодинамически устойчивой фазой при условиях, соответствующих точке *o*.

9. Фазовый переход – это такое состояние системы, когда изменяется фазовое состояние, но не меняется химический состав.

При этом некоторое время сосуществуют в равновесии две фазы: старая и новая. Раз они в равновесии, то соблюдается условие равновесия фазового равновесия, то есть фазовый переход происходит при постоянном давлении и постоянной температуре, а также при равенстве химических потенциалов компонента в каждой фазе.

Фазовый переход (фазовое превращение) в термодинамике – переход вещества из одной термодинамической фазы в другую при изменении внешних условий. С точки зрения движения системы по фазовой диаграмме при изменении её интенсивных параметров (температуры, давления и т. п.), фазовый переход происходит, когда система пересекает линию, разделяющую две фазы. Поскольку разные термодинамические фазы описываются различными уравнениями состояния, всегда можно найти величину, которая скачкообразно меняется при фазовом переходе.

Можно отметить, что далеко не каждый фазовый переход сопровождается сменой агрегатного состояния, но любая смена агрегатного состояния есть фазовый переход.

Наиболее часто рассматриваются фазовые переходы при изменении температуры, но при постоянном давлении (как правило, 1 атм). Именно поэтому часто употребляют термины «точка» (а не линия) фазового перехода, температура плавления и т. д. Фазовый переход может происходить и при изменении параметров: давления и температуры, и при постоянных температуре и давлении, но при изменении концентрации компонентов (например, появление кристалликов соли в растворе, который достиг насыщения).

При *фазовом переходе первого рода* скачкообразно изменяются самые главные, первичные экстенсивные параметры: удельный объём (т.е. плотность массы), количество запасённой внутренней энергии, концентрация компонентов и т. п. Причем не скачкообразное изменение во времени, а скачкообразное изменение этих величин при изменении температуры, давления и т. п.

Как известно первая производная энергии Гиббса по температуре равна отрицательной энтропии, а по давлению – равна объёму. Если фазовый переход относится к переходу первого рода, то и энтальпия, и эти производные меняются скачком (рис. 4.5а, 4.5в). Вторая производная по энергии Гиббса – это теплоемкость, имеет бесконечно большое значение в момент фазового перехода (рис. 4.5д).

К фазовым переходам первого рода относятся взаимные переходы твердого, жидкого и газообразного состояния вещества: плавление, кристаллизация, кипение, конденсация, сублимация, а также переходы одной твердой фазы в другую.

К особенностям фазовых переходов первого рода нужно отнести то, что возможно существования метастабильных состояний, например, переохлажденной или перегретой воды, которые иногда наблюдаются при медленном переходе фазы через температуру фазового перехода.

При *фазовом переходе второго рода* плотность массы и внутренняя энергия не меняются, так что невооружённым глазом такой фазовый переход может быть незаметен. Скачок же испытывают их вторые производные по температуре и давлению: теплоёмкость, коэффициент теплового расширения, различные восприимчивости и т. д. К фазовым переходам второго рода относят такие равновесные переходы вещества из одной фазы в другую, в которых энтальпия и первые производные меняются непрерывно, не скачкообразно (рис. 4.5 б, 4.5 г) а скачком меняются вторые производные энергии Гиббса по температуре – теплоемкость (рис. 4.5 е).

Фазовые переходы второго рода происходят в тех случаях, когда меняется симметрия строения вещества (симметрия может полностью исчезнуть или понизиться). Описание фазового перехода второго рода как следствие изменения симметрии даётся теорией Гинзбурга–Ландау. В настоящее время принято говорить не об изменении симметрии, а о появлении в точке перехода *параметра порядка*, равного нулю в менее упорядоченной фазе и изменяющегося

от нуля (в точке перехода) до ненулевых значений в более упорядоченной фазе.

Примеры фазовых переходов второго рода – переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние, переход железа из ферромагнитного в парамагнитное состояние, переход металлов из обычного в сверхпроводящее состояние.

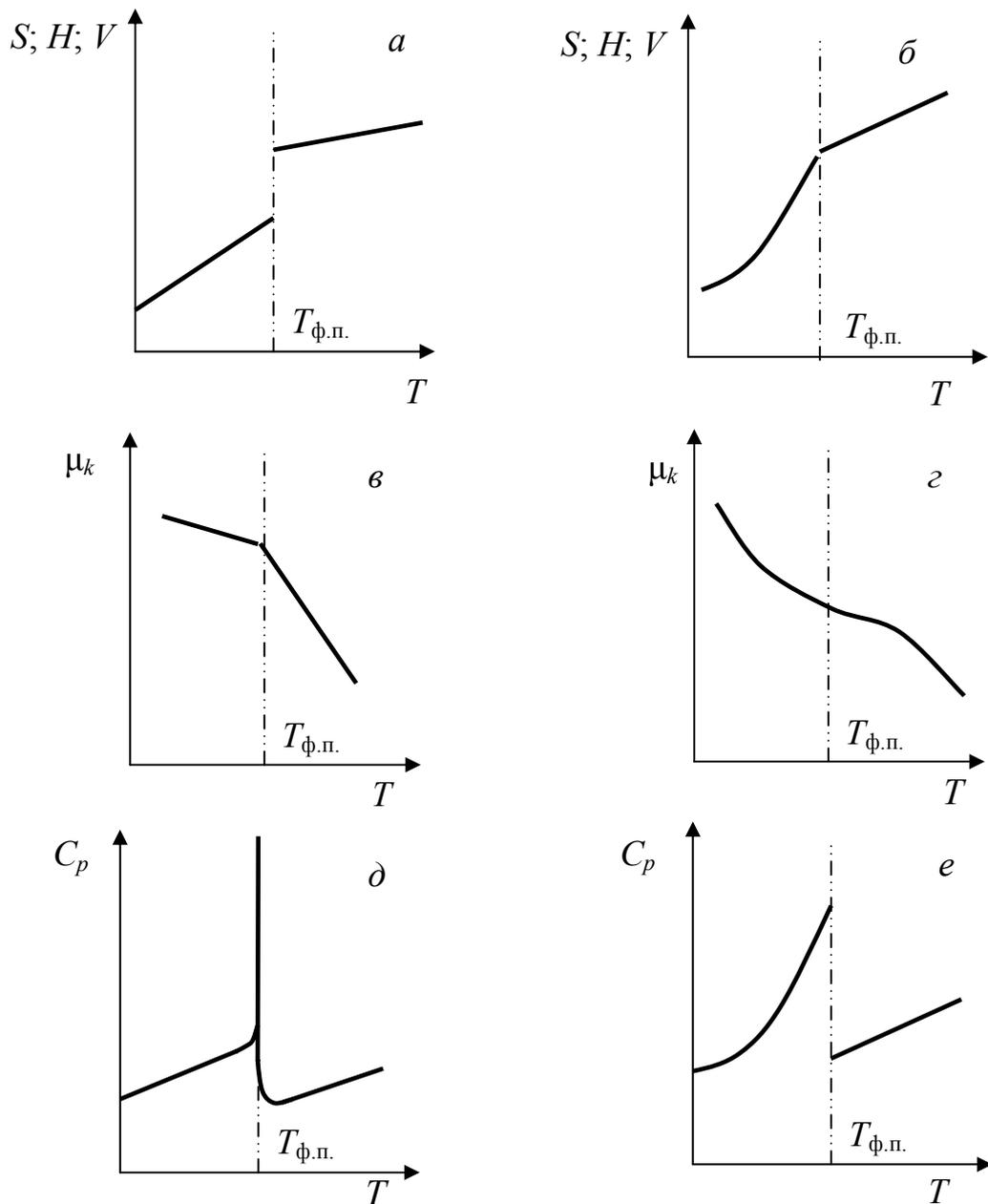


Рис. 4.5. Изменение термодинамических характеристик при фазовых переходах I (*a, в, д*) и II рода (*б, г, е*)

В таких фазовых переходах не образуются метастабильные состояния. Современная физика исследует также системы, обладающие фазовыми переходами третьего или более высокого рода

Как сказано выше, под скачкообразным изменением свойств вещества имеется в виду скачок при изменении температуры и давления. В реальности же, воздействуя на систему, мы изменяем не эти величины, а её объем и её полную внутреннюю энергию. Это изменение всегда происходит с какой-то конечной скоростью, а значит, что того, чтобы «покрыть» весь разрыв в плотности или удельной внутренней энергии, нам требуется некоторое конечное время. В течение этого времени фазовый переход происходит не сразу во всём объёме вещества, а постепенно. При этом в случае фазового перехода первого рода выделяется (или забирается) определённое количество энергии, которая называется теплотой фазового перехода. Для того, чтобы фазовый переход не останавливался, требуется непрерывно отводить (или подводить) это тепло, либо компенсировать его совершением работы над системой. В результате, в течение этого времени точка на фазовой диаграмме, описывающая систему, «замораживает» (т.е. давление и температура остаются постоянными) до полного завершения процесса. Это хорошо иллюстрирует рис.4.6. , на котором приведены фрагмент фазовой диаграммы (рис.4.6 а) и так называемая кривая охлаждения (рис.4.6 б) при переходе системы из жидкого состояния (точка а) в твердое (точка с) при постоянном давлении. Когда при изобарном охлаждении система достигнет точки b , в ней будет две фазы: жидкая фаза и первые кристаллики твердо фазы. Горизонтальный участок кривой охлаждения соответствует процессу кристаллизации. Продолжительность этого участка зависит от многих факторов.

7. Принципом определения, какая из фаз системы стабильна, является минимальное значение энергии Гиббса. Стабильна та фаза, у которой при данных давлении и температуре меньше величина энергии Гиббса. Для однокомпонентных систем мольная энергия Гиббса тождественна химическому потенциалу, т.е. $g = \mu$. Температуры фазовых переходов – температура плавления и температура кипения – это температуры, при которых химические потенциалы двух фаз равны.

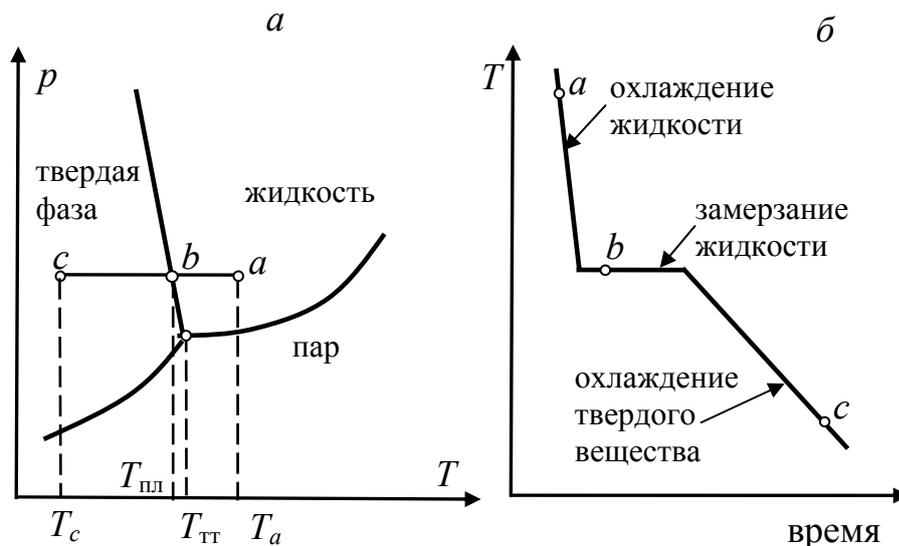


Рис. 4.6. Фрагмент фазовой диаграммы и кривая охлаждения

На рис. 4.7 приведена температурная зависимость химического потенциала (мольной энергии Гиббса) твердой, жидкой и газообразной фаз. При высоких температурах стабилен газ. При более низких температурах будет стабильна жидкость. Если продолжить зависимость $g = f(T)$ для воды влево за температуру кристаллизации, т.е. переохладить жидкость, то видно, что химический потенциал жидкости будет больше, чем химический потенциал твердой фазы при одинаковых температурах и давлении. Такое состояние жидкости (как было ранее отмечено) называется *метастабильным*.

Фаза, обладающая наибольшей устойчивостью и не претерпевающая превращений даже в присутствии других фаз того же вещества, называется *стабильной* (например, жидкая вода при атмосферном давлении и температуре от 0 до 100 °С).

Если та же фаза в другой области температур и давлений сама по себе устойчива, но становится неустойчивой в присутствии другой фазы того же вещества, то она называется *метастабильной*.

Пример – переохлажденная вода, которая является метастабильной фазой. Она может получиться при медленном охлаждении чистой жидкой воды и в отсутствие зародышей кристаллообразования. Если в переохлажденную воду внести кристаллик льда, то вода тут же закристаллизуется. Это легко объяснить, если вспомнить, что самопроизвольные процессы характеризуются уменьшением энергии Гиббса (при постоянных p и T).

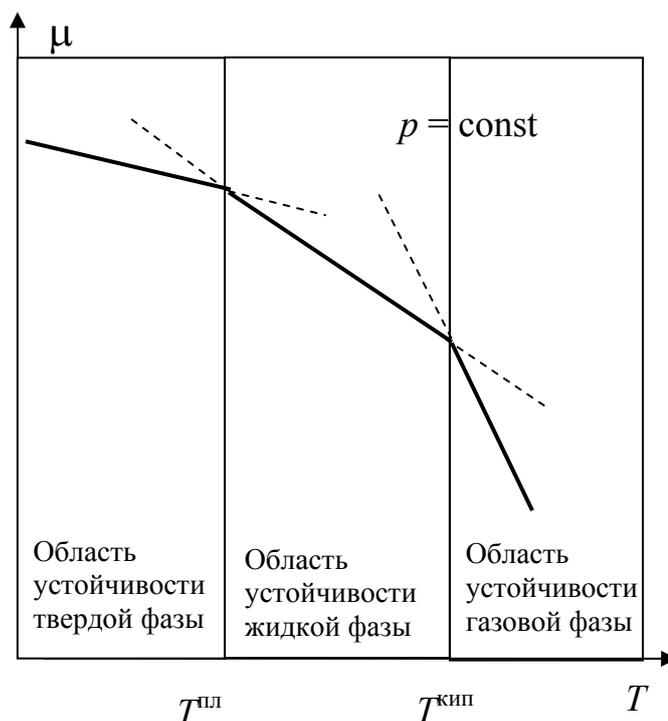


Рис. 4.7. Области устойчивости фаз

Оценим энергию Гиббса фазового перехода переохлажденная жидкость – кристаллы. В области переохлажденной жидкости значение химического потенциала μ_1 ; в области кристаллического состояния при этой же температуре значение химического потенциала μ_2 . Из рис. 4.7 видно, что $\mu_1 > \mu_2$. Если бесконечно малое количество вещества dn переносится из области 1 в область 2, то в первой области (переохлажденная вода) изменение энергии Гиббса соответствует $-\mu_1 dn$, во второй области $\mu_2 dn$, тогда полное изменение энергии Гиббса равно

$$dG_{p,T} = (\mu_2 - \mu_1)dn.$$

Анализ этого уравнения показывает, что процесс перехода переохлажденной жидкости в твердую фазу будет сопровождаться уменьшением энергии Гиббса, т.е. будет являться самопроизвольным. Система будет находиться в состоянии равновесия, только при равенстве химических потенциалов, тогда изменение энергии Гиббса равно нулю. Стабильность фаз зависит от температуры, причем эту зависимость можно выразить следующим образом:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s,$$

где s – мольная энтропия системы.

При повышении температуры химический потенциал чистого вещества (однокомпонентная система) всегда уменьшается, причем т.к. для всех веществ энтропия положительна, угловые коэффициенты зависимости химического потенциала от температуры будут отрицательными. Известно, что мольные энтропии чистого вещества в твердом ($s^{\text{ТВ}}$), жидком ($s^{\text{Ж}}$) и газообразном ($s^{\text{Газ}}$) состояниях связаны между собой следующими соотношениями: $s^{\text{ТВ}} < s^{\text{Ж}} \ll s^{\text{Газ}}$. Это можно объяснить все меньшей упорядоченностью структуры фаз в подобном ряду. Отсюда очевидно, что и угловые коэффициенты зависимостей химического потенциала разных фаз от температуры в рассматриваемом ряду будут увеличиваться.

На рис.4.8 показана зависимость химического потенциала от давления для двухфазного состояния жидкость – газ однокомпонентной системы.

Влияние давления на температуру любого фазового перехода можно получить, анализируя следующую формулу:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = v,$$

где v – мольный объем вещества.

Поскольку мольный объем вещества всегда положительная величина, то понятно, что с увеличением давления химический потенциал будет возрастать. На каком участке (соответствующем стабильному существованию различных фаз) будет больше угловой коэффициент прямой (точно говоря, кривой) можно ответить, сопоставляя величины мольных объемов вещества в разных фазах. Распо-

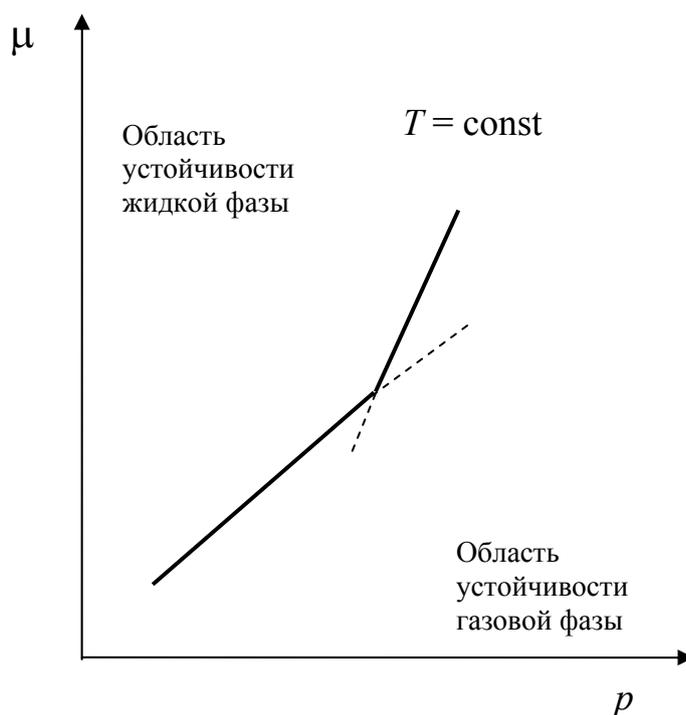


Рис.4.8. Зависимость химического потенциала от давления

ложение на рис. 4.8 линий зависимости химического потенциала от давления именно с такими угловыми коэффициентами объясняется тем, что всегда мольный объем паровой фазы значительно больше, чем мольный объем жидкой фазы исследуемого вещества.

11. Рассмотрим в общем виде вывод уравнения равновесия двух фаз : α и β . Будем считать что происходит фазовый переход из фазы β в фазу α . Из условия фазового равновесия, следует, что не только химические потенциалы компонентов в разных фазах равны, но равны и их бесконечно малые изменения, т.е.

$$d\mu^\alpha = v^\alpha dp - s^\alpha dT ,$$

$$d\mu^\beta = v^\beta dp - s^\beta dT ,$$

где μ^α, μ^β – химические потенциалы фаз α и β ;

s^α, s^β – мольные энтропии фаз α и β ;

v^α, v^β – мольные объемы фаз α и β .

Приравниваем теперь дифференциалы химических потенциалов:

$$v^\alpha dp - s^\alpha dT = v^\beta dp - s^\beta dT$$

Обозначим разность мольных энтропий фаз

$$s^\alpha - s^\beta = \Delta s^{\beta \rightarrow \alpha} .$$

Назовем эту величину мольным изменением энтропии при переходе от фазы β в фазу α .

Аналогично для мольного объема

$$v^\alpha - v^\beta = \Delta v_k^{\beta \rightarrow \alpha} .$$

Дальнейшее преобразование приводит к одной из форм уравнения Клаузиуса–Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s^{\beta \rightarrow \alpha}}{\Delta v^{\beta \rightarrow \alpha}} . \quad (4.2)$$

С другой стороны известно, что при постоянных температуре и давлении (а именно это является условием равновесия двух фаз, т.е. соответствует любой точке на линии равновесия)

$$\Delta s^{\beta \rightarrow \alpha} = \frac{\Delta h^{\beta \rightarrow \alpha}}{T_{\text{ф.п.}}} .$$

Теперь можно получить другую форму уравнения Клаузиуса–Клапейрона.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h^{\beta \rightarrow \alpha}}{T^{\text{ф.п}} \Delta v^{\beta \rightarrow \alpha}}. \quad (4.3)$$

12. Фазовый переход на границе жидкость – газ может быть либо испарением, либо конденсацией. Известно, что $T^{\text{кип}} = T^{\text{конд}}$; $\Delta h^{\text{исп}} = -\Delta h^{\text{конд}}$; $\Delta v^{\text{исп}} = v^{\text{пар}} - v^{\text{жидк}}$.

Уравнение Клаузиуса–Клапейрона для испарения можно записать в виде:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{исп}}}{T \Delta v^{\text{исп}}},$$

где T – температура фазового перехода, т.е. температура кипения;

$\Delta h^{\text{исп}}$ и $\Delta v^{\text{исп}}$ – мольная энтальпия и мольный объем при испарении.

Сопоставляя величины мольных объемов чистого вещества в жидком и парообразном состоянии, можно сделать вывод, что $v^{\text{п}} \gg v^{\text{ж}}$.

Следовательно, можно считать $\Delta v^{\text{исп}} \cong v^{\text{п}}$.

Тогда уравнение (4.3) преобразуется к виду

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{исп}}}{T v^{\text{п}}}.$$

Если допустить, что пар подчиняется законам идеального газа, то для мольного объема пара из уравнения Менделеева – Клапейрона можно получить:

$$v^{\text{п}} = \frac{RT}{p}.$$

Затем нетрудно получить дифференциальную форму уравнения Клаузиуса–Клапейрона для равновесия жидкость–пар в однокомпонентной системе

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{исп}} p}{R(T)^2},$$

или

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{исп}}}{RT^2}. \quad (4.4)$$

Дифференциальное уравнение (4.4), после разделения переменных T и p имеет вид:

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{R} \frac{\Delta h^{\text{исп}}}{T^2} dT.$$

Для интегрирования правой части необходимо знать зависимость мольной энтальпии испарения от температуры. Из опыта известно, что для многих жидкостей наблюдается почти полная независимость $\Delta h^{\text{исп}}$ от температуры при $T \ll T^{\text{кр}}$ и быстрое уменьшение энтальпии испарения до нуля в окрестности критической температуры. Поэтому можно провести интегрирование полагая, что $\Delta h^{\text{исп}} = \text{const}$:

$$\int \frac{dp}{p} = \frac{\Delta h^{\text{исп}}}{R} \int \frac{dT}{T^2}.$$

Решение уравнения имеет следующий вид:

$$\ln \frac{p}{[p]} = -\frac{\Delta h^{\text{исп}}}{R} \frac{1}{T} + C,$$

где $[p]$ – единица измерения давления; C – постоянная интегрирования.

13. Уравнение линейно в координатах $\frac{1}{T}; \ln \frac{p}{[p]}$ с угловым коэффициентом $a = -\frac{\Delta h^{\text{исп}}}{R}$. Это позволяет проверить справедливость данного уравнения графически по зависимости $p = f(T)$, обычно получаемой на опыте в табличной форме. Для осуществления такой проверки на опыте точки изображаются в координатах $\frac{1}{T}; \ln \frac{p}{[p]}$.

Расположение точек вдоль прямой линии указывает на выполнение уравнения Клаузиуса-Клапейрона.

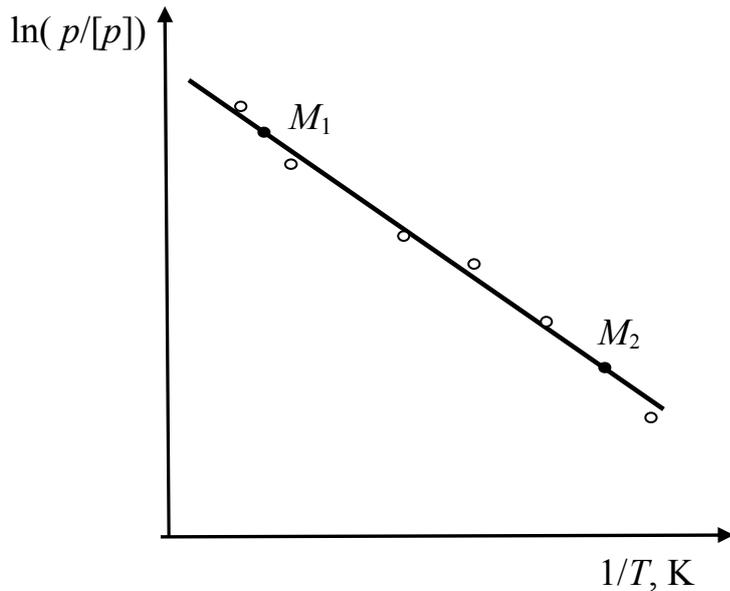


Рис. 4.9. Зависимость натурального логарифма давления от обратной температуры

Это позволяет проверить справедливость данного уравнения графически по зависимости $p = f(T)$, обычно получаемой на опыте в табличной форме. Для осуществления такой проверки на опыте точки изображаются в координатах $\frac{1}{T}; \ln \frac{p}{[p]}$. Расположение точек вдоль прямой линии указывает на выполнение уравнения Клаузиуса-Клапейрона.

В этом случае можно рассчитать мольную теплоту испарения жидкости по формуле

$$\Delta h^{\text{исп}} = -aR,$$

предварительно определив коэффициент наклона линии на рис. 4.9 следующим способом. Выбирают две произвольные, но достаточно удаленные друг от друга точки M_1 и M_2 , принадлежащие линии на графике, и производят расчет a по формуле

$$a = \frac{\left(\ln \frac{p}{[p]} \right)_{M_2} - \left(\ln \frac{p}{[p]} \right)_{M_1}}{\left(\frac{1}{T} \right)_{M_2} - \left(\frac{1}{T} \right)_{M_1}}.$$

14. Для того чтобы вывести уравнение граничной линии на диаграмме состояния, например, между жидкостью и паром в координатах температура–давление, надо представить интегральную форму уравнения в явном виде относительно давления. Тут удобно при решении дифференциального уравнения использовать определенный интеграл, причем температура кипения изменяется в пределах

от T_1 до T_2 , а давление, при котором происходит испарение, от p_1 до p_2 .

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta h^{\text{исп}}}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\},$$

отсюда уравнение граничной линии:

$$p_2 = p_1 \exp \left[-\frac{\Delta h^{\text{исп}}}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\} \right],$$

где $p_2; p_1; T_2; T_1$ – координаты двух произвольных точек на кривой испарения.

15. Процесс перехода твердого вещества в пар называется сублимацией или возгонкой. Обратный переход можно назвать конденсацией, однако поскольку также называется и процесс перехода пара в жидкость, то следует указывать, что тут пар конденсируется в твердое состояние.

Уравнение Клаузиуса–Клапейрона для процесса возгонки :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{возг}}}{T \Delta v^{\text{возг}}},$$

где T – температура возгонки;

$\Delta h^{\text{возг}}$ – мольная энтальпия возгонки;

$\Delta v^{\text{возг}}$ – мольный объем возгонки, причем $\Delta v^{\text{возг}} = v^{\text{п}} - v^{\text{тв}}$.

Сопоставляя величины мольных объемов чистого вещества в твердом и парообразном состоянии, можно сделать вывод, что

$$\Delta v^{\text{возг}} \cong v^{\text{п}}.$$

Рассуждая аналогично тому, как было сделано при выводе уравнения Клаузиуса–Клапейрона при испарении, получим

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{возг}}}{RT^2}.$$

16. Если сравнить между собой величины мольных энтальпий процессов испарения и возгонки, то видно, что мольная энтальпия возгонки обычно больше, чем мольная энтальпия испарения. Действительно, энтальпия – функция состояния, и ее изменение в ходе процесса не зависит от пути процесса, а определяется лишь измене-

нием значений в начальном и конечном состоянии. Значит в тройной точке справедливо следующее соотношение

$$\Delta h^{\text{возг}} = \Delta h^{\text{исп}} + \Delta h^{\text{пл}} .$$

Поэтому, раз мольная энтальпия возгонки больше мольной энтальпии испарения, то наклон линии фазовой границы твердое вещество – пар будет больше, чем наклон линии фазовой границы жидкость – пар.

17. Известно, что переход чистого вещества из кристаллического состояния в жидкое (плавление) осуществляется при точно определенной температуре; при этом термодинамические свойства вещества меняются скачкообразно. Однако в некоторых веществах по мере повышения температуры в процесс се плавления наблюдается постадийное разупорядочение структуры, вследствие чего образованию изотропного (т.е. обычного) жидкого состояния предшествует появление в системе *анизотропной* жидкости. В этих системах при температуре выше температуры плавления возможно появление *жидких кристаллов*. Жидкие кристаллы – это вещества, переходящие при определенных условиях (температура, давление, концентрация в растворе) в жидкокристаллическое состояние, которое является промежуточным между кристаллическим состоянием и жидкостью.

По структуре жидкие кристаллы представляют собой жидкости похожие на желе, состоящие из молекул вытянутой формы, определенным образом упорядоченных во всем объеме этой жидкости. Как обычные жидкости, жидкие кристаллы обладают текучестью, но при этом для них характерно появление анизотропии свойств (оптических, электрических, магнитных и др.) при отсутствии трехмерного дальнего порядка в расположении частиц (атомов, молекул).

Жидкокристаллическое состояние часто называют также мезоморфным (мезофазой). На диаграмме состояния температурный интервал существования жидких кристаллов ограничен температурой плавления твердых кристаллов и так называемой температурой просветления. *Температура просветления* – это температура, при которой жидкокристаллические мутные образцы становятся прозрачными вследствие плавления мезофазы и превращения ее в изотропную жидкость.

Жидкие кристаллы открыл в 1888 г. австрийский ученый Ф. Рейнитцер. Он обратил внимание, что у кристаллов холестерилбензоата и холестерилацетата было две точки плавления и, соответственно, два разных жидких состояния — мутное и прозрачное. Он вначале предположил, что дело было в том, что вещество было с примесями. И что-то плавилось раньше, а что-то позже. Многолетние опыты указали, что это одно вещество, но особое, которое может существовать в промежуточной фазе — мезофазе. Долгое время физики и химики в принципе не признавали жидких кристаллов, потому что их существование разрушало теорию о трёх состояниях вещества: твёрдом, жидком и газообразном. Учёные относили жидкие кристаллы то к коллоидным растворам, то к эмульсиям. Научное доказательство того, что это одно вещество было предоставлено Отто Леманном. Но даже после появления в 1904 году написанной им книги «Жидкие кристаллы», открытию не нашлось применения. В 1963 г. американец Джеймс Фергюсон использовал важнейшее свойство жидких кристаллов — изменять цвет под воздействием температуры — для обнаружения невидимых простым глазом тепловых полей. Был запатентован метод регистрации ИК- и СВЧ-излучений с помощью тонкой пленки жидкого кристалла, который изменял цвет с нагреванием. Этот метод позволил организовать производство надежных и экономичных цифровых и буквенных индикаторов, основанный на том, что тонкий слой жидкого кристалла помещается в соответствующую плоскую ячейку с прозрачными электродами. Под влиянием электрического поля, подаваемого на электроды, жидкие кристаллы изменяют свой цвет и тем самым вызывают индикацию. В 1968 г. американские учёные создали принципиально новые индикаторы для систем отображения информации. Принцип их действия основан на том, что молекулы жидких кристаллов, поворачиваясь в электрическом поле, по-разному отражают и пропускают свет. Под воздействием напряжения, которое подавали на проводники, впаянные в экран, на нём возникало изображение, состоящее из микроскопических точек. И всё же только после 1973 г., когда группа английских химиков под руководством Джорджа Грея синтезировала жидкие кристаллы из относительно дешёвого и доступного сырья, эти вещества получили широкое распространение в разнообразных устройствах.

Своеобразная структура жидкокристаллических соединений, обеспечивающая сочетание упорядоченности в расположении молекул с их высокой подвижностью, определяет широкие области практического использования жидких кристаллов. Наиболее характерным свойством жидких кристаллов является их способность изменять ориентацию молекул под воздействием электрических полей, что открывает широкие возможности для применения их в промышленности. По типу жидкие кристаллы обычно разделяют на две большие группы: нематики и смектики. В свою очередь нематики подразделяются на собственно нематические и холестерические жидкие кристаллы.

Электрооптические свойства нематических жидких кристаллов используют в системах обработки и отображения информации, в буквенно-цифровых индикаторах (электронные часы, микрокалькуляторы, дисплеи и т. п.), оптических затворах и других светоклапанных устройствах. Преимущества этих приборов – низкая потребляемая мощность (порядка $0,1 \text{ мВт/см}^2$), низкое напряжение питания (несколько В), что позволяет, например, сочетать жидкокристаллические дисплеи с интегральными схемами и тем самым обеспечивать миниатюризацию индикаторных приборов (плоские телевизионные экраны).

Спиральная структура холестериков определяет их высокую оптическую активность (которая на несколько порядков выше, чем у обычных органических жидкостей и твердых кристаллов) и способность селективно отражать циркулярно поляризованный свет видимого, ИК и УФ диапазонов. При изменении температуры, состава среды, напряженности электромагнитного поля изменяется шаг спирали, что сопровождается изменением оптических свойств, в частности цвета. Это позволяет измерять температуру тела по изменению цвета жидкого кристалла, контактирующего с поверхностью тела.

Жидкокристаллическая термография используется в технике для визуализации ИК, СВЧ излучений, в качестве неразрушающих методов контроля в микроэлектронике и др., в медицине – для диагностики ряда сосудистых и острых воспалительных заболеваний.

Особое место среди жидкокристаллических веществ занимают полимеры. Термотропные полимерные жидкие кристаллы получают "химическим включением" мезогенных групп в состав линейных и гребнеобразных макромолекул.

Это позволяет значительно увеличить количество жидкокристаллических веществ. На основе полимеров можно получать жидкокристаллические стекла, пленки, волокна и покрытия с заданными анизотропными свойствами. Мезогенные группы макромолекул легко ориентируются в мезофазе под действием внешних полей, а при послед. охлаждении полимера ниже температуры стеклования полученная анизотропная структура фиксируется в твердом состоянии.

Использование лиотропного жидкокристаллического состояния на стадии переработки жесткоцепных полимеров - новый путь получения высокопрочных высокомолекулярных полимерных материалов. Число описанных жидких кристаллов превышает десятки тысяч и непрерывно увеличивается. Наблюдаемая на практике фазовая диаграмма представлена на рис. 4.10.

В простейшем виде такого рода фазовые диаграммы могут иметь по крайней мере две тройные точки O_1 и O_2 . Пограничные кривые этих превращений можно трактовать как полиморфные превращения и описывать привычными термодинамическими соотношениями. При наличии нескольких мезофаз возможны как положительные, так и отрицательные значения разности молярных объемов низкотемпературной и высокотемпературной фаз, соответственно наклон фазовых границ может быть и положительным и отрицательным.

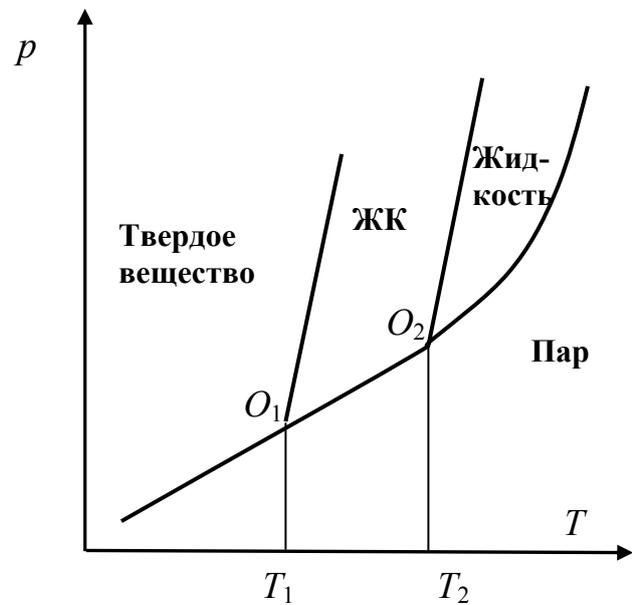


Рис. 4.10. Диаграмма состояния системы с возможностью существования жидких кристаллов

4.2. Фазовое равновесие в многокомпонентных системах

Контрольные вопросы и задания

1. Какими уравнениями можно записать условия фазового равновесия в случае паро-жидкостной двухкомпонентной системы?
2. Какой должна быть диаграмма состояния двухкомпонентной системы? Каким образом можно придти к ее «плоскому» варианту?
3. Выведите закон Рауля.
4. Как можно графически проиллюстрировать закон Рауля?
5. Для каких систем справедлив закон Рауля? Какие бывают отклонения от закона Рауля?
6. Приведите формулировку закона Генри.
7. Когда нельзя не учитывать процессы растворимости газов в жидкостях?
8. Как можно определить константы Генри и коэффициенты активности?
9. Что такое диаграмма «давление-состав»? Какими уравнениями описываются линии на этой диаграмме?
10. Будет ли изменяться состав паровой и жидкой фаз, если систему какого-либо выбранного состава переводят от более высокого давления к низкому?
11. Что позволяет определить правило рычага?
12. Какой вид имеет диаграмма «давление-состав» в случае неидеального поведения жидкого раствора?
13. Сформулируйте законы Коновалова Гиббса.
14. Что такое и как можно получить диаграмму кипения?
15. Приведите несколько графических примеров с различными диаграммами кипения.
16. Покажите, как можно получить уравнения линий кипения и конденсации для диаграмм кипения.
17. Что такое коллигативные свойства растворов? Почему они возникают?
18. Как зависит температура кипения растворов от его состава?
19. Какую форму имеет закон повышения температуры кипения?

20. Как зависит температура кристаллизации раствора от его состава? Какую форму имеет уравнение Шредера для идеального раствора? Что изменится в этом уравнении, если раствор будет неидеальным?

21. Получите выражение закона понижения температуры кристаллизации.

22. Расскажите о диаграммах плавкости. Какие основные элементы этих диаграмм?

23. Что такое кривые охлаждения?

24. Какой вид имеет диаграмма плавкости с простой эвтектикой?

25. Какой вид имеет диаграмма плавкости с образованием устойчивого химического соединения?

26. Каков вид диаграммы с образованием неустойчивого химического соединения?

27. Бывают ли диаграммы плавления с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии?

28. Какой вид имеют диаграммы плавкости систем с ограниченной растворимостью веществ в твердом состоянии?

29. От каких факторов зависит растворимость жидкостей в жидкостях? Что такое критическая точка растворения?

Краткие ответы

1. *Физико-химический анализ* – изучение зависимости физико-химических свойств системы от ее состава.

Условия фазового равновесия «жидкость-пар» в двухкомпонентной системе с присутствием каждого компонента в каждой фазе

$$T^{\text{п}} = T^{\text{ж}}; \quad p^{\text{п}} = p^{\text{ж}}; \quad \mu_1^{\text{п}} = \mu_1^{\text{ж}}; \quad \mu_2^{\text{п}} = \mu_2^{\text{ж}}.$$

2. Если объектом исследования является двухкомпонентная система $k = 2$, то в общем виде вариантность системы будет равна $\omega = 2 - f + 2 = 4 - f$.

Диаграмма состояния в этом случае является трехмерной, что неудобно для построения и анализа, поэтому часто используют условную вариантность

$\omega_p = 2 - f + 1 = 3 - f$ или $\omega_T = 2 - f + 1 = 3 - f$, т.е. проводят опыт в условиях постоянства одного из параметров: давления или температуры.

3. Исследуя смеси близких по свойствам жидкостей (в частности, бензола и толуола) французский химик Франсуа Мари Рауль обнаружил связь между парциальным давлением пара растворителя над раствором и его мольной долей в жидкой фазе.

Закон Рауля хорошо выполняется для многих растворов, особенно если они образованы структурно подобными компонентами. Смеси, которые подчиняются закону Рауля во всей области составов от чистого A до чистого B называются идеальными растворами.

Выведем закон Рауля из условий фазового равновесия. Для этого запишем выражения для химических потенциалов компонентов парообразной и жидкой фаз. Считаем, что пар – идеальный газовый раствор. Для идеального газового раствора

$$\mu_k^{\text{п}} = \mu_k^{\text{о,ид}}(p, T) + RT \ln N_k^{\text{п}} = \mu_k^{\text{х}}(T) + RT \ln \frac{p_k}{[p]}.$$

Предположим, что жидкая фаза – идеальный совершенный раствор

$$\mu_k^{\text{ж}} = \mu_k^{\text{ст}}(p, T) + RT \ln \frac{a_k}{[a]} = \mu_k^{\text{о,ж}}(p, T) + RT \ln N_k^{\text{ж}}.$$

По условию фазового равновесия:

$$\mu_k^{\text{п}} = \mu_k^{\text{ж}};$$

$$\mu_k^{\text{х}}(T) + RT \ln \frac{p_k}{[p]} = \mu_k^{\text{о,ж}}(p, T) + RT \ln N_k^{\text{ж}};$$

$$\ln \frac{p_k}{[p]N_k^{\text{ж}}} = \frac{\mu_k^{\text{о,ж}}(p, T) - \mu_k^{\text{х}}(T)}{RT}. \quad (4.5)$$

Анализируем выражение (4.5): в правой половине этого выражения при постоянной температуре стандартный химический потенциал компонента в газовой фазе – величина постоянная, не зависящая от давления или состава раствора. Если мы рассматриваем случай, когда раствор является идеальным, то стандартный химический потенциал компонента идеального раствора, вообще говоря, является функцией и температуры и давления. И зависимость стандартного

мольного химического потенциала компонента идеального раствора от давления найдется как

$$\left(\frac{\partial \mu_k^{\text{о,ид}}}{\partial p} \right)_T = v_k^{\text{о,ид}}.$$

Но мольный объем жидкости невелик, поэтому можно утверждать, что правая часть уравнения при постоянной температуре тоже постоянна, т.к. она не зависит от давления.

$$\frac{\mu_k^{\text{о,ж}}(p, T) - \mu_k^{\text{x}}(T)}{RT} = f(p).$$

Следовательно, можно записать

$$p_k = K N_k^{\text{ж}}, \quad (4.6)$$

где $K = [p] \exp\left(\frac{\mu_k^{\text{о,ж}}(p, T) - \mu_k^{\text{x}}(T)}{RT}\right)$.

Это важное уравнение связывает парциальное давление компонента k в паровой фазе с его мольной долей в жидкой фазе – то есть это уравнение равновесия. Найдем коэффициент пропорциональности. Если $N_k^{\text{ж}} = 1$, тогда $K = p_k$. Но если мольная доля компонента равна единице – это значит, что у нас крайний случай раствора – чистое вещество k . А давление пара над чистым веществом равно $p_k = p_k^{\text{о}}$. Следовательно: $K = p_k^{\text{о}}$.

$$p_k = p_k^{\text{о}} N_k^{\text{ж}}. \quad (4.7)$$

Парциальное давление пара компонента над раствором пропорционально мольной доле его в жидкой фазе.

В случае идеальных растворов закон выполняется для всех компонентов и для всех концентраций

Существует также иная формулировка закона Рауля. Она связывает понижение давления пара над раствором с мольной долей растворенного вещества.

Запишем закон Рауля с учетом соотношения между мольными долями в бинарном растворе:

$$p_1 = p_1^{\text{о}} N_1^{\text{ж}} = p_1^{\text{о}} (1 - N_2^{\text{ж}});$$

$$p_1 - p_1^{\text{о}} = -p_1^{\text{о}} N_2^{\text{ж}};$$

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = N_2^{\text{ж}}. \quad (4.8)$$

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе.

4. Закон Рауля представляет собой прямолинейную зависимость давления пара любого компонента раствора от его мольной доли. Изобразим эту зависимость графически для каждого компонента раствора, выразив парциальные давления и первого и второго компонента относительно какой-то одной мольной доли, например, мольной доли второго компонента (рис. 4.11). На этот же рисунок нанесем линию, отвечающую общему давлению пара над раствором, которое равно сумме парциальных давлений компонентов

$$p = p_1 + p_2 = p_1^0(1 - N_2^{\text{ж}}) + p_2^0 N_2^{\text{ж}} = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0)N_2^{\text{ж}}. \quad (4.9)$$

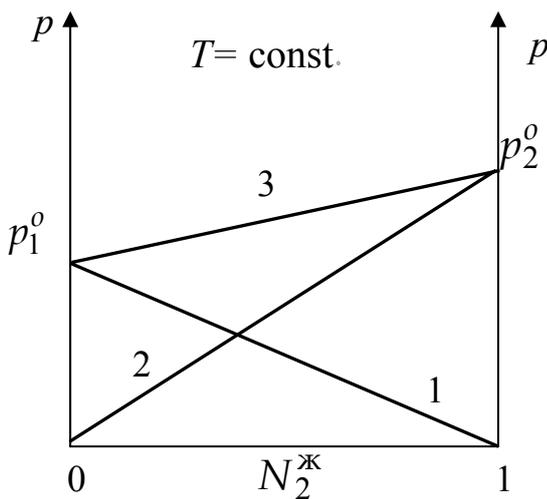


Рис. 4.11. Зависимости парциальных давлений компонентов и общего давления от состава раствора:

$$1 - p_1 = f(N_2^{\text{ж}});$$

$$2 - p_2 = f(N_2^{\text{ж}});$$

$$3 - p = f(N_2^{\text{ж}})$$

Из закона Рауля следуют уравнения этих линий:

$$\text{Линия 1: } p_1 = p_1^0 N_1^{\text{ж}} = p_1^0(1 - N_2^{\text{ж}});$$

$$\text{Линия 2: } p_2 = p_2^0 N_2^{\text{ж}};$$

$$\text{Линия 3: } p = p_1 + p_2 = p_1^0(1 - N_2^{\text{ж}}) + p_2^0 N_2^{\text{ж}} = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0)N_2^{\text{ж}}.$$

5. Закон Рауля справедлив во всех концентрационных пределах для идеальных растворов. Поведение некоторых растворов отклоняется от закона Рауля. Однако даже в этих растворах закон выполняется для растворителя с ростом разбавления, т.е. к приближению к чистому растворителю. Можно сказать, что закон Рауля

справедлив для растворителя в любых разбавленных растворах (идеальных и реальных). В тех областях, где реальный раствор ведет себя как идеальный, парциальное давление пара над реальным раствором будет таким же, как и парциальное давление пара над идеальным раствором такого же состава. Но в общем случае парциальное давление пара компонента над реальным раствором может быть больше или меньше, чем парциальное давление пара компонента над идеальным раствором такого же состава. При рассмотрении реальных растворов необходимо в выражении для химического потенциала учитывать коэффициенты активности. То есть закон Рауля для реальных систем будет записан:

$$p_k = p_k^o a_k^{\text{ж}} = p_k^o N_k^{\text{ж}} \gamma_k^{\text{ж}} \quad \text{или} \quad p_k^{\text{неид}} = p_k^{\text{ид}} \gamma_k^{\text{ж}}. \quad (4.10)$$

Коэффициент активности является функцией концентрации, то есть зависит от состава раствора, то зависимость парциальных давлений компонентов от состава раствора не будет линейной. Она может немного отличаться от линейного хода зависимости в идеальном растворе, а может отличаться существенно. Точно также и общее давление пара над реальным раствором не будет линейным.

Уравнение (4.10) является основой для определения активности компонентов и коэффициентов активности по давлению пара над раствором. Измерив реально наблюдаемое давление пара, например растворителя над раствором и, зная, каким должно быть давление пара в случае идеального раствора, легко определить и величину коэффициента активности

$$\gamma_k^{\text{ж}} = \frac{p_k^{\text{неид}}}{p_k^{\text{ид}}}.$$

Известны как положительные, так и отрицательные отклонения от закона Рауля (рис. 4.12). Если давление пара над реальным раствором больше, чем над идеальным раствором такого же состава, то отклонения называются положительными (рис.4.12 а). Если наоборот, то отклонения отрицательные (рис.4.12 б). Вообще говоря, принято еще подразделять на отклонения незначительные и значительные. Знак и величина отклонения зависят от природы растворителя и растворенного вещества. Отклонения от идеальности обусловлены как физическими, так и химическими причинами (дипольное взаимодействие, поляризация, образование водородных связей, ассоциация, диссоциация и т.д.).

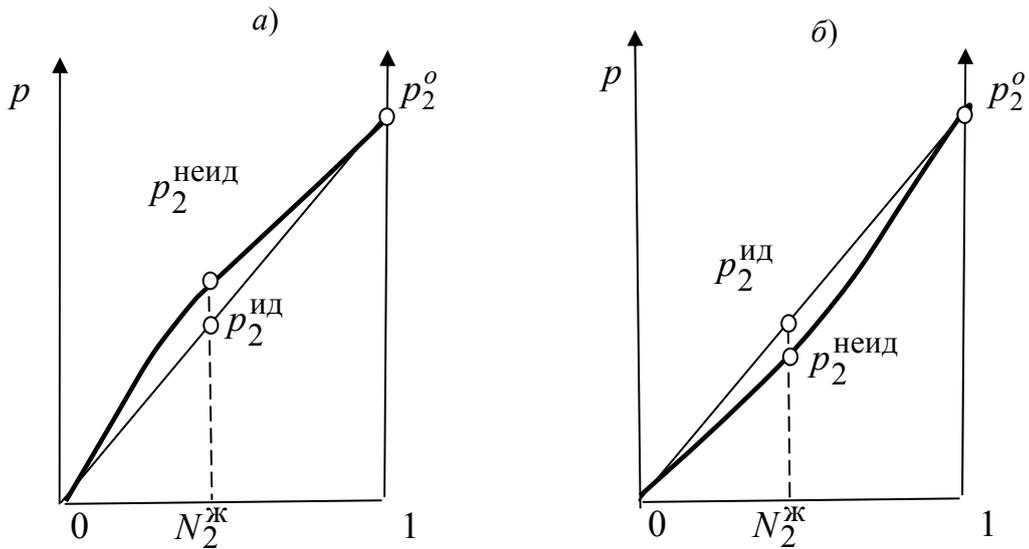


Рис. 4.12. Незначительные отклонения от закона Рауля:
а – положительные; б – отрицательные

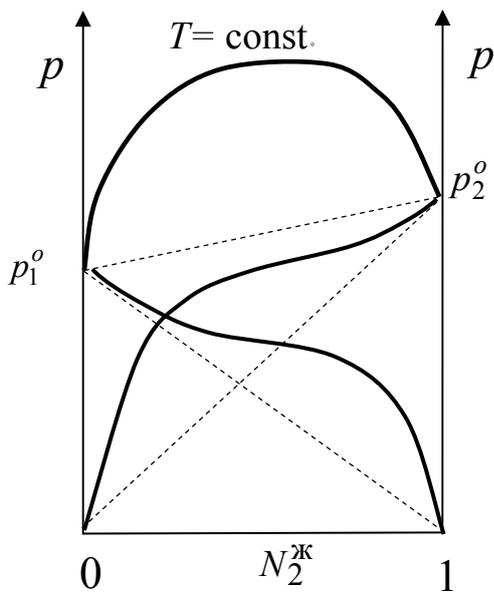


Рис. 4.13. Значительные отклонения от закона Рауля

Значительные отклонения от закона Рауля в системе сероуглерод (1) – ацетон (2) представлена на рис.4.13.

В таких системах на диаграммах кипения возникнут особые точки – азеотропные точки.

6. Английский химик Уильям Генри (1803 г) экспериментально обнаружил, что в реальных растворах при низкой концентрации давление пара растворенного вещества также пропорционально его мольной доле, но коэффициент пропорциональности не равен давлению пара чистого вещества. Закон Генри гласит:

Весовое количество газа, растворенного в некоторой жидкости, пропорционально его давлению над раствором.

$$p_2 = K_2 N_2^{\text{ж}} \gamma_2^{\text{ж}},$$

где K_2 – константа Генри.

В области малых концентраций $K_2 \neq p_2^0$, т.к. $N_2^{\text{ж}} \rightarrow 0$ и $N_2^{\text{ж}} \neq 1$.

$$p_2 = K_2 N_2^{\text{ж}} .$$

K_2 – эмпирическая константа, имеющая размерность давления, определяемая как тангенс угла наклона касательной к экспериментальной кривой зависимости давления пара от состава раствора при мольной доле растворенного вещества $N_2^{\text{ж}} \rightarrow 0$. Смеси, в которых растворенное вещество подчиняется закону Генри, а растворитель закону Рауля называются *предельно разбавленными растворами*.

Закон Генри часто используют для расчета растворимости газов. Растворимость газов зависит от температуры и от природы растворителя. В воде растворимость O_2 с увеличением температуры уменьшается. Так при физиологической температуре 37 С, растворимость кислорода в крови на 20 % меньше, чем при 25 С. В жидком ПФБ (перфтороктилбромиде или перфторблоне) растворимость O_2 в 30 раз больше, чем в воде. ПФБ используется как жидкая дыхательная среда для младенцев и взрослых при легочной недостаточности и как временный заменитель крови при операциях на сердце.

7. Учитывать константы Генри для газов, растворенных в жирах и липидах, необходимо при рассмотрении процесса дыхания, особенно при аномальных парциальных давлениях кислорода, а также при использовании газообразных анестезирующих средств. Аномальные парциальные давления наблюдаются при поднятии в горы, или, наоборот, при погружении на большую глубину.

При поднятии в горы, давление уменьшается и становится труднее дышать именно вследствие уменьшения растворимости кислорода в крови.

С увеличением давления (погружение на глубину) растворимость воздуха в крови возрастает. Поэтому нельзя быстро поднимать водолазов, работавших на больших глубинах продолжительное время: в результате резкого снижения давления будет уменьшаться растворимость газов и в кровяном потоке будут образовываться пузырьки, что может привести к летальному исходу.

Вспенивание шампанского при открывании бутылки – это тоже эффект уменьшения растворимости газа при уменьшении давления. Т.е. кессонную болезнь и шампанское объединяет закон Генри.

При нормальном давлении в 100 мл крови растворено около 1 мл азота а при давлении 3 атм- 3 мл. Повышенное содержание азота в крови является причиной кессонной болезни. Она нередко возникает у водолазов после глубоководного погружения и у летчиков при перегрузках. В период пребывания в зоне повышенного давления происходит пересыщение азотом крови и тканей организма. При попадании в зону обычного давления(пониженного в первоначальным) происходит выделение пузырьков азота из крови и тканей.

Непосредственно причиной кессонной болезни является закупорка мелких кровеносных сосудов азотом и невозможность его быстрого выделения из организма через кровь и легкие. Кесонная болезнь наблюдается и у рыб. Если рыба из глубины внезапно оказывается на поверхности, то в результате резкого снижения давления происходит выделение избытка растворенного азота и наступает кессонная болезнь. Это бывает в случае, когда рыба преодолевает высокие плотины. Болезнь проявляется во вспучивании глаз.

Содержимое бутылки с шампанским находится под давлением и там наблюдается повышенная концентрация растворенного углекислого газа. Стоит открыть бутылку, давление падает до атмосферного, и концентрация растворимого углекислого газа падает, поэтому шампанское пенится. То есть обычно при увеличении температуры растворимость веществ увеличивается, в а случае газов, наоборот. Растворимость газов уменьшается при нагревании. Так холодная водопроводная вода при нагреве в стеклянном стакане характеризуется наличием пузырьков воздуха на внутренней стенке. Если в пиво добавить щепотку соли, то оно начнет активно пениться. То есть происходит снижение растворимости газа вследствие добавки электролита.

8. На рис. 4.14 приведено графическое построение, показывающее, как можно определить константы Генри и коэффициенты активности в различных системах сравнения.

На этом рисунке плавные линии соответствуют парциальным давлениям компонентов бинарного раствора. По ходу этих линий можно заключить, что данный раствор не идеальный, потому как если бы было идеальное поведение, то на рисунке была бы прямолинейная зависимость. На рис. 4.14 эта воображаемая зависимость представлена пунктирными линиями. К начальным участкам кривых, т.е. к таким участкам, на которых концентрация растворенного

вещества мала, проведены касательные (штрихпунктирные линии). Точки пересечения этих линий с осями координат позволяют определить величины констант Генри для первого и второго компонента раствора.

Справедливы соотношения:

в симметричной системе сравнения

$$\gamma_2^o = p_b / p_c ;$$

в несимметричной системе сравнения

$$\gamma_2^o = p_b / p_a .$$

10. Диаграмма «давление-состав» — это диаграмма состояния двухкомпонентной системы, в которой имеется равновесие жидкость-пар.

Для того чтобы описать состояние парожидкостной двухкомпонентной системы нужно использовать следующие переменные: давление, температуру и мольную долю одного из компонентов, например, второго, в жидкой и в парообразной фазе, т.е. $p, T, N_2^{\text{II}}, N_2^{\text{ж}}$. Это должна быть объемная диаграмма, но обычно используют плоское сечение такой пространственной диаграммы, например, изотермическое сечение при $T = \text{const}$. Уравнение зависимости общего давления пара над идеальным совершенным раствором в предположении, что пар — это идеальный газовый раствор, от состава жидкой фазы, т.е. $p(N_2^{\text{ж}})$, имеет вид

$$p = p_1^o + N_2^{\text{ж}}(p_2^o - p_1^o). \quad (4.9)$$

Зависимость общего давления от состава жидкой фазы, если жидкая фаза идеальный раствор, линейна. Изобразим эту зависимость графически в координатах «общее давление — состав жидкости» рис. 4.15.

Вообще говоря, это уже диаграмма состояния, показывающая находящиеся в равновесии две фазы жидкость и пар. Все точки, расположенные выше линии равновесия относятся к системе, где стабильна жидкость, точки ниже линии соответствуют стабильному со-

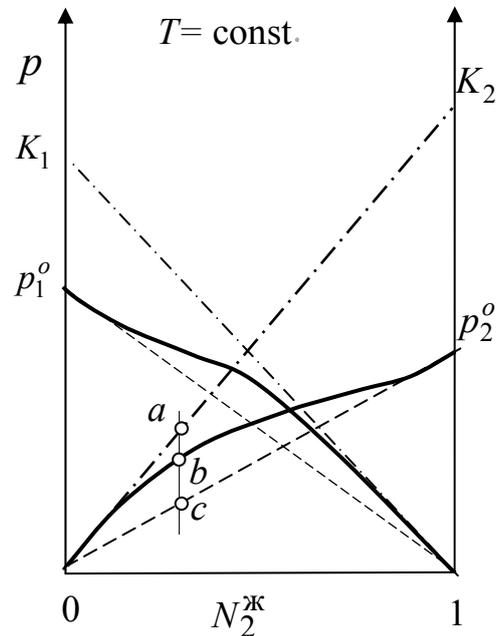


Рис. 4.14. Определение констант Генри

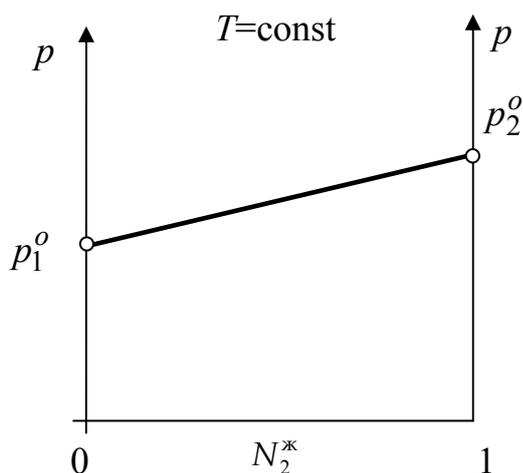


Рис. 4.15. Зависимость общего давления пара над бинарным раствором от состава жидкой фазы

стоянию пара. На линии, которая называется линией жидкости, находятся в равновесии и пар и жидкость. Уравнение линии жидкости – это уравнение (4.9).

Представим теперь зависимость общего давления в системе от состава паровой фазы $p(N_2^п)$. Выразим парциальное давление второго компонента по закону Дальтона, как произведение мольной доли этого компонента в

паре на общее давление

$$p_2 = pN_2^п.$$

Это же парциальное давление можно выразить и по закону Рауля:

$$p_2 = p_2^o N_2^ж.$$

После несложных преобразований получим:

$$pN_2^п = p_2^o N_2^ж;$$

$$N_2^ж = \frac{p}{p_2^o} N_2^п. \quad (4.11)$$

Подставив это выражение в уравнение (4.9):

$$p = p_1^o + \frac{p}{p_2^o} (p_2^o - p_1^o) N_2^п.$$

Теперь это выражение преобразуем для получения в явном виде зависимости общего давления пара от состава паровой фазы $p(N_2^п)$:

$$p = \frac{p_1^o p_2^o}{p_2^o - N_2^п (p_2^o - p_1^o)}. \quad (4.12)$$

Видно, что это уже не линейная зависимость, а гиперболическая. Если это уравнение изобразить в координатах «общее давление – состав пара», то получим несколько иного вида диаграмму состояния (рис. 4.16). Линия $p_1^o p_2^o$ в таких координатах – это линия

равновесия между жидкой и паровой фазами в зависимости от состава пара (уравнение (4.12)).

Уравнение (4.11) показывает, что, раз существует функциональная связь между мольными долями каждого компонента в жидкой и паровой фазе, то мы свободны в выборе переменных: можем рассмотреть давление пара как функцию состава жидкой фазы, можем рассмотреть давление пара как функцию состава паровой фазы. Но так как нас интересует часто и то и другое, то ось абсцисс можно рассматривать как общий состав системы, совмещая оба рисунка (4.15) и (4.16) на одном (рис. 4.17). По оси ординат такой диаграммы будет отмечаться давление. По оси абсцисс – состав, который в зависимости от того, какая фаза нас интересует, мы будем считывать с разных линий: с линии 1 будем находить N_2^* , с линии 2 – N_2^{II} . При этом нужно проводить горизонтальную линию (её принято называть *нодой* или *коннодой*) при том давлении, при котором нужно определить состав равновесных фаз. И из точек пересечения с линиями жидкости и пара опустить перпендикуляр на ось состава и определить состав жидкой и паровой фаз.

Диаграмма делится двумя линиями равновесия на три части, или на три области. В области I – в равновесии находится жидкость. В области II – в равновесии находится пар. Внутри двухфазной области III – находится в равновесии и жидкость и пар.

10. Рассмотрим, что будет происходить с системой, состав которой соответствует точке *a*

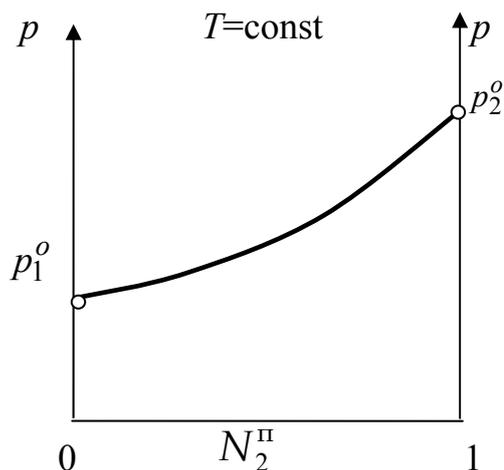


Рис. 4.16. Зависимость общего давления пара над бинарным раствором от состава паровой фазы

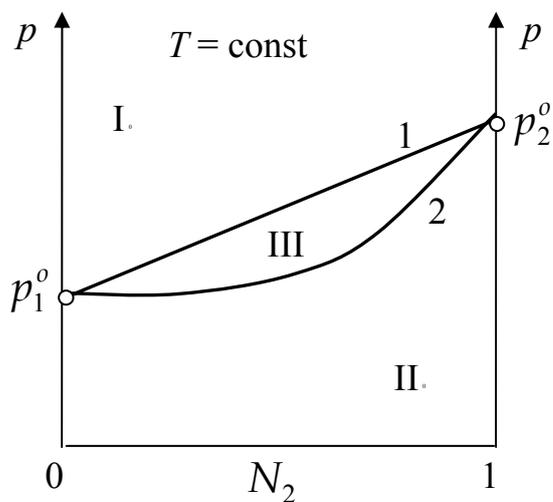


Рис. 4.17. Изотермическая диаграмма парожидкостного равновесия

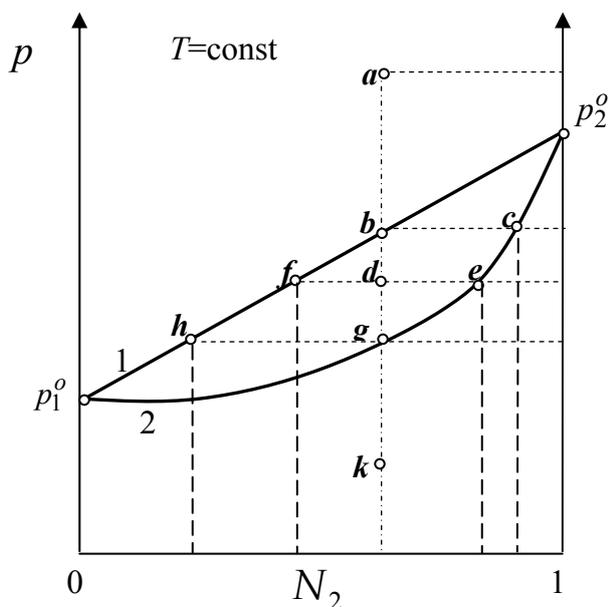


Рис. 4.18. Диаграмма «давление-состав»

(рис. 4.18), при переводе ее из этого состояния в состояние, характеризуемое точкой k . Удобно проводить такой анализ, используя табл. 4.2. При ее заполнении указывается число и природа фаз; условная вариантность системы, рассчитываемая по формуле $\omega_T = 2 - f + 1 = 3 - f$; составы жидкой и парообразной фаз.

Анализ диаграммы «давление-состав»

Таблица 2

Давление	Фазы	Вариантность	Состав жидкой фазы	Состав пара
p_a	$f = 1$; жидкость	2	$(N_2)_a$	Нет в системе
p_b	$f = 2$; жидкость + пар	1	$(N_2)_b$	$(N_2)_c$
p_d	$f = 2$; жидкость + пар	1	$(N_2)_f$	$(N_2)_e$
p_g	$f = 2$; жидкость + пар	1	$(N_2)_h$	$(N_2)_g$
p_k	$f = 1$; пар	2	Нет в системе	$(N_2)_k$

Можно пройти этот путь в обратном направлении: от точки k до точки a . При повышении давления по вертикали от точки k система гомогенна, это пар. При давлении точки g в системе появятся первые капли жидкости, их состав будет определяться по точке h . В диапазоне давлений от точки g до точки b , система будет гетерогенной. Последнее количество пара будет иметь состав точки c .

11. Правило рычага позволяет определить относительные количества пара и жидкости. Правило рычага может быть сформулировано следующим образом: количество фаз, находящихся в равно-

весии (масса или число молей) обратно пропорционально отрезкам, на которые точка, отвечающая составу системы делит ноду, соединяющую данные фазы.

Это правило нетрудно доказать. Для этого выразим число молей одного из компонентов, например, второго двумя разными способами:

$$n_2 = nN_2 = (n^{\text{ж}} + n^{\text{п}})N_2 = n^{\text{ж}}N_2 + n^{\text{п}}N_2 ;$$

$$n_2 = n_2^{\text{ж}} + n_2^{\text{п}} = n^{\text{ж}}N_2^{\text{ж}} + n^{\text{п}}N_2^{\text{п}} .$$

Приравняем эти уравнения:

$$n^{\text{ж}}(N_2 - N_2^{\text{ж}}) = n^{\text{п}}(N_2^{\text{п}} - N_2) .$$

Отсюда

$$\frac{n^{\text{ж}}}{n^{\text{п}}} = \frac{N_2^{\text{п}} - N_2}{N_2 - N_2^{\text{ж}}} .$$

12. Изотермические диаграммы бывают разных типов. Следует отметить, что приведенная на рис.4.16 диаграмма соответствует идеальному поведению жидкого раствора (линия жидкости – прямая линия), а в случае реальных растворов наблюдаются отклонения от идеальности, и линия жидкости не будет прямой линией. На рис.4.17. приведены изотермические диаграммы с незначительными отклонениями свойств жидкой фазы от закона Рауля.

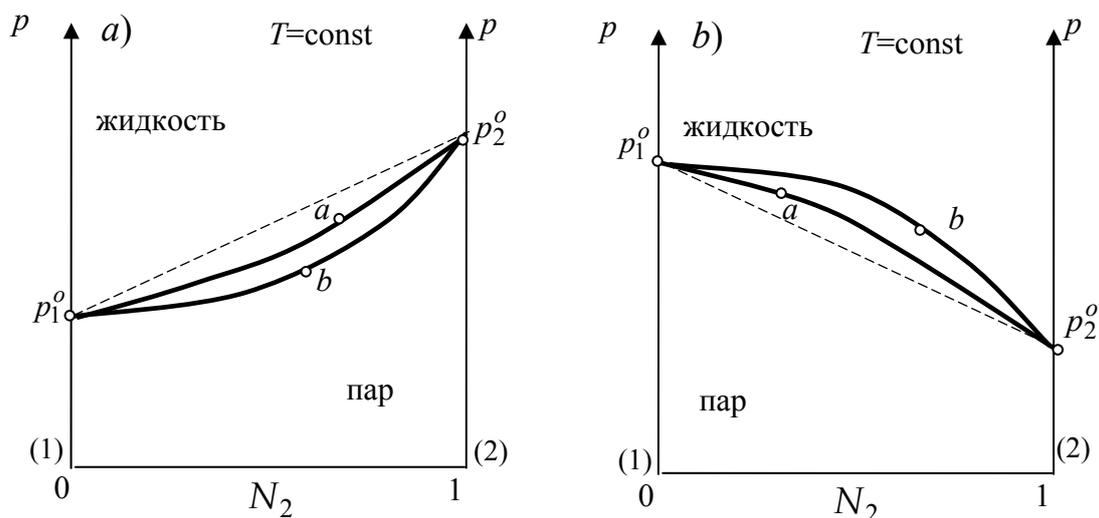


Рис. 4.19. Изотермические диаграммы с отклонениями от закона Рауля:
а) – отрицательными; б) – положительными

Пунктиром на рис. 4.19 показана гипотетическая линия жидкости, если бы раствор был идеальным. Рис. 4.19 *a* соответствует такой системе, в которой для жидкого раствора наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля, а рис. 4.19 *b* – системе, в которой наблюдаются положительные отклонения от закона Рауля. Линии жидкости в этих диаграммах – это линии $p_1^o a p_2^o$, а линии пара – это линии $p_1^o b p_2^o$.

13. Приведенные диаграммы иллюстрируют выведенные теоретически Д.Гиббсом и экспериментально Д.Коноваловым законы парожидкостного равновесия – *законы Коновалова-Гиббса*.

1 закон. Пар по сравнению с жидкостью обогащается тем компонентом, добавление которого к жидкости увеличивает общее давление пара над ней.

2 закон. Точкам экстремума на кривых кипения и конденсации (кривых жидкости и пара) отвечает такое равновесие между жидкостью и паром, когда составы этих фаз одинаковы.

Этим положениям могут быть сопоставлены эквивалентные математические формулировки, которые легко доказываются:

$$\text{Если } \left(\frac{\partial p}{\partial N_2^{\text{ж}}} \right)_T > 0, \text{ то } N_2^{\text{II}} > N_2^{\text{ж}}.$$

$$\text{Если } \left(\frac{\partial p}{\partial N_2^{\text{ж}}} \right)_T = 0, \text{ то } N_2^{\text{II}} = N_2^{\text{ж}}.$$

Запишем уравнение Гиббса–Дюгема для случая бинарного жидкого раствора :

$$n_1^{\text{ж}} d\mu_1^{\text{ж}} + n_2^{\text{ж}} d\mu_2^{\text{ж}} = 0.$$

Разделим это уравнение на $n^{\text{ж}}$

$$\frac{n_1^{\text{ж}}}{n^{\text{ж}}} d\mu_1^{\text{ж}} + \frac{n_2^{\text{ж}}}{n^{\text{ж}}} d\mu_2^{\text{ж}} = 0.$$

$$N_1^{\text{ж}} d\mu_1^{\text{ж}} + N_2^{\text{ж}} d\mu_2^{\text{ж}} = 0.$$

Из условий равновесия между жидкостью и паром можно записать следующие равенства:

$$\mu_1^{\text{ж}} = \mu_1^{\text{II}}; \quad \mu_2^{\text{ж}} = \mu_2^{\text{II}}.$$

Тогда справедливо утверждение

$$d\mu_1^{\text{ж}} = d\mu_1^{\text{II}}; \quad d\mu_2^{\text{ж}} = d\mu_2^{\text{II}}.$$

Пусть пар представляет собой смесь идеальных газов, тогда выражения для химических потенциалов каждого из компонентов идеального газового раствора имеют вид

$$\mu_1^{\Pi} = \mu_1^x(T) + RT \ln \frac{p_1}{[p]},$$

$$\mu_2^{\Pi} = \mu_2^x(T) + RT \ln \frac{p_2}{[p]},$$

где μ_1^x и μ_2^x – стандартные химические потенциалы, p_1 и p_2 – парциальные давления в парах 1-го и 2-го компонентов соответственно, $[p]$ – единица измерения давления).

Изменения химических потенциалов компонентов равны

$$d\mu_1^{\Pi} = RT \frac{dp_1}{p_1}; \quad d\mu_2^{\Pi} = RT \frac{dp_2}{p_2}.$$

Следовательно, можно записать

$$d\mu_1^{\text{ж}} = d\mu_1^{\Pi} = RT \frac{dp_1}{p_1},$$

$$d\mu_2^{\text{ж}} = d\mu_2^{\Pi} = RT \frac{dp_2}{p_2}.$$

Подставив их в уравнение Гиббса–Дюгема, получим

$$\frac{dp_1}{p_1} N_1^{\text{ж}} = -\frac{dp_2}{p_2} N_2^{\text{ж}}. \quad (4.13)$$

Теперь учтя, что $p = p_1 + p_2$, а $dp_1 = dp - dp_2$, преобразуем (4.13):

$$dp = \frac{N_2^{\Pi} - N_2^{\text{ж}}}{N_2^{\Pi} (1 - N_2^{\text{ж}})} dp_2. \quad (4.14)$$

Разделив обе части равенства (4.14) на $dN_2^{\text{ж}}$ и наложив условие $T = \text{const}$, придем к форме, удобной для обоснования законов Коновалова:

$$\left(\frac{dp}{dN_2^{\text{ж}}} \right)_T = \frac{N_2^{\Pi} - N_2^{\text{ж}}}{N_2^{\Pi} (1 - N_2^{\text{ж}})} \left(\frac{dp_2}{dN_2^{\text{ж}}} \right)_T. \quad (4.15)$$

Поскольку $\left(\frac{dp_2}{dN_2^{\text{ж}}} \right) > 0$; $N_2^{\text{ж}} > 0$; $1 - N_2^{\text{ж}} > 0$, то оба закона Д.П. Коновалова справедливы. Из них вытекает, что на диа-

граммах « p -состав» линия кипения везде расположена выше линии конденсации (на диаграммах « T -состав» – наоборот), а линии кипения и конденсации в точках экстремума касаются друг друга и т.д. Точки экстремума на диаграммах называются азеотропными точками (или просто азеотропами). Поскольку состав пара над азеотропами тождествен составу жидкости, то изменить состав последней в результате дистилляции не удастся.

Второй закон Коновалова-Гиббса относится к таким системам, в которых в поведении жидких растворов наблюдаются значительные отклонения от закона Рауля. Вид подобных изотермических диаграмм следующий (рис.4.20). Рис. 4.20 *a* соответствует такой системе, в которой для жидкого раствора наблюдаются положительные отклонения от закона Рауля, а рис. 4.20*b* – системе, в которой наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля. Линии жидкости в этих диаграммах – это линии $p_1^o a A b p_2^o$, а линии пара – это линии $p_1^o c A d p_2^o$. Точки A – точки азеотропа. Азеотропные смеси (иначе нераздельно кипящие) характеризуются тем, что в процессе дистилляции образующийся конденсат имеет тот же состав, что и кубовый раствор. Это делает невозможным разделение смеси на составляющие компонент: в этом случае можно получить лишь один чистый компонент и азеотропную смесь.

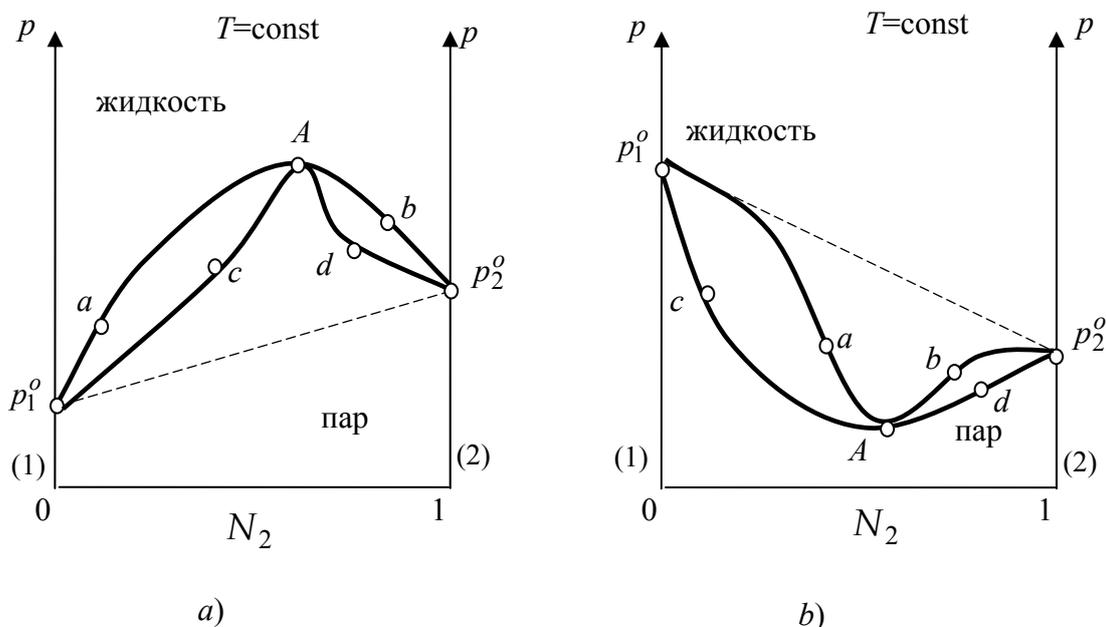


Рис. 4.20. Вид изотермических диаграмм с азеотропными точками:
a) – верхний азеотроп; *b*) – нижний азеотроп

Считается, что максимум на фазовых диаграммах возникает в тех случаях, когда в результате ассоциации молекул компонентов давление пара над раствором становится ниже соответствующей идеальной величины: т.е. взаимодействие компонентов стабилизирует жидкость. Наличие минимума на фазовой диаграмме свидетельствует о дестабилизации смеси относительно идеального раствора в случае, когда преобладает отталкивание частиц компонентов друг от друга.

14. Кроме рассмотренных изотермических диаграмм широко применяются изобарические диаграммы, или диаграммы кипения. Эти диаграммы можно получить экспериментально, а также можно построить по серии изотермических диаграмм. На рис. 4.21 показано такое построение. Смысл построения заключается в том, что исследуют бинарную систему, строя несколько диаграмм давление-состав при разных температурах, например, T_1, T_2, T_3 . Эти диаграммы можно нанести на один график, можно их анализировать по отдельности, главное определить составы жидкой и паровой фаз при том давлении, при котором нужно получить диаграмму кипения.

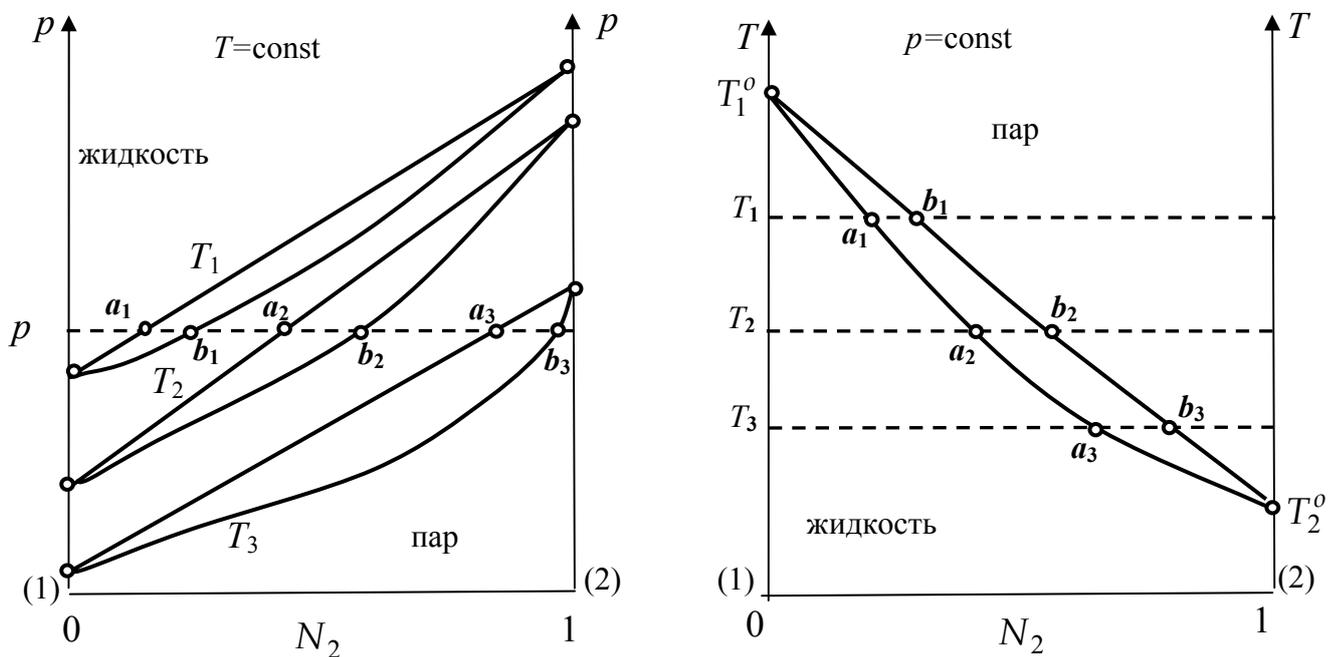


Рис.4.21. Построение диаграммы кипения по серии изотермических диаграмм

На рис. 4.21 это давление p . При этом давлении на диаграммах наблюдаются следующие составы фаз: составы жидкой фазы a_1, a_2, a_3 , составы паровой фазы b_1, b_2, b_3 при температурах T_1, T_2, T_3 , соответственно. Располагая этими данными, и дополнив их табличными значениями температур кипения чистых компонентов T_1^o и T_2^o , теперь можно построить диаграмму кипения. Рассмотрим, какие бывают типы диаграмм кипения. На рис. 4.22 приведена диаграмма кипения системы, в которой первый компонент более летуч, чем второй. Линия составов пара – это линия $T_1^o a T_2^o$. Выше этой линии термодинамически стабилен пар. Линия составов жидкой фазы – линия $T_1^o b T_2^o$. Ниже этой линии термодинамически стабильна жидкая фаза. Область между этими двумя линиями является двухфазной областью: здесь одновременно сосуществуют и паровая и жидкая фазы. Составы этих фаз находятся в точках пересечения интересующей нас изотермы с линиями жидкости и пара. В этих диаграммах также справедливы законы Коновалова-Гиббса и правило рычага. Следует отметить, что если по диаграмме давление-состав можно судить о идеальном поведении жидкой фазы в некоторых системах (линия жидкости будет прямой линией), то по диаграмме кипения такой вывод сделать затруднительно, потому что прямая линия жидкости даже при идеальном жидком растворе получается не всегда.

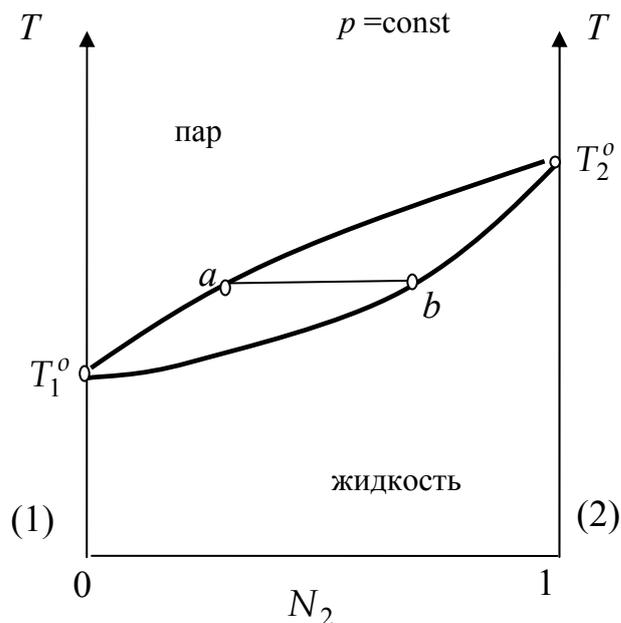


Рис. 4.22. Общий вид диаграммы кипения

15. Кроме рассмотренного бывают еще другие типы диаграмм кипения (рис. 4.23). На этих рис. 4.23а и 4.23б линии пара и линии жидкости обозначены $T_1^o a T_2^o$ и $T_1^o b T_2^o$, соответственно. На рис. 4.23в и 4.23г наблюдается образование азеотропа в точке А. В этой точке составы жидкой и паровой фаз одинаковы.

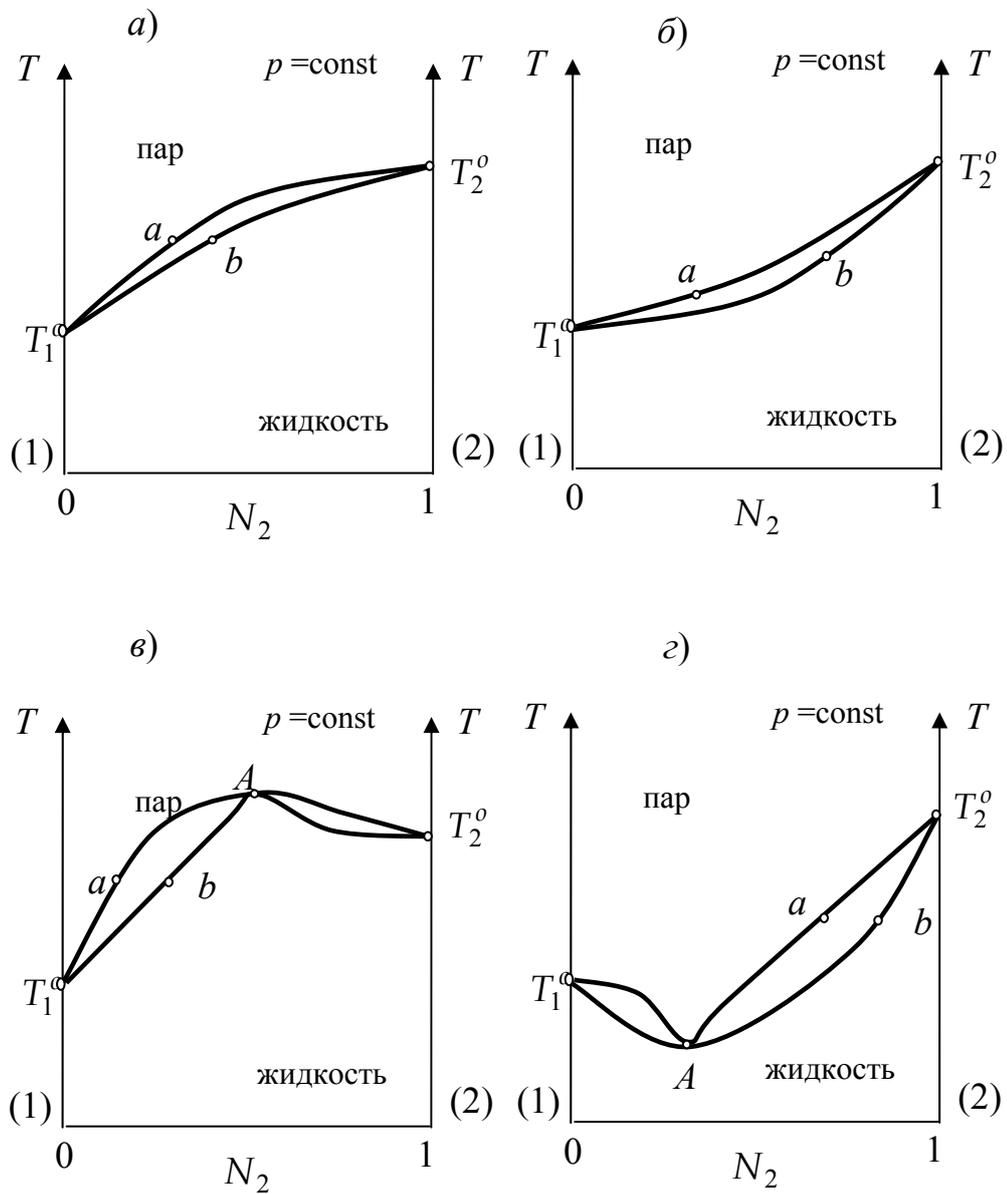


Рис. 4.23. Различные виды диаграмм кипения

15. Кроме рассмотренного бывают еще другие типы диаграмм кипения (рис. 4.23). На этих рис. 4.23а и 4.23б линии пара и линии жидкости обозначены $T_1^o a T_2^o$ и $T_1^o b T_2^o$, соответственно. На рис. 4.23в и 4.23г наблюдается образование азеотропа в точке А. В этой точке составы жидкой и паровой фаз одинаковы.

16. При рассмотрении смещения равновесия в гетерогенных системах авторами [7] было получено уравнение, характеризующее этот процесс:

$$d \ln \left(\frac{N_k^\Gamma \gamma_k^\Gamma}{N_k^{\text{ж}} \gamma_k^{\text{ж}}} \right) = \frac{\Delta h_k^{o, \text{исп}}}{RT^2} dT - \frac{\Delta v_k^o}{RT} dp, \quad (4.16)$$

где $N_k^\Gamma, N_k^{\text{ж}}$ – мольные доли компонента k в газообразной и жидкой фазах;

$\gamma_k^\Gamma, \gamma_k^{\text{ж}}$ – коэффициенты активности компонента k в газовой и жидкой фазах;

$\Delta h_k^{o, \text{исп}}$ – мольная теплота испарения компонента k ;

Δv_k^o – разность мольного объема чистого компонента в жидкой и паровой фазах;

T^* – температура кипения чистого компонента k при фиксированном давлении p^* .

Для взятия интегралов в правой части уравнения (4.16) необходимо располагать данными о зависимости мольной теплоты испарения от температуры при заданном давлении p^* , а также о зависимости Δv_k^o от давления при любой температуре. В общем виде интегральное уравнение, характеризующее равновесие в многокомпонентной системе жидкость-пар:

$$\ln \left(\frac{N_k^\Gamma \gamma_k^\Gamma}{N_k^{\text{ж}} \gamma_k^{\text{ж}}} \right) = \int_{T^*}^T \frac{\Delta h_k^{o, \text{исп}}}{RT^2} dT - \frac{1}{RT} \int_{p^*}^p \Delta v_k^o dp. \quad (4.17)$$

Уравнение (4.17) существенно упрощается в некоторых частных случаях: при изобарическом смещении оно имеет вид

$$\ln \left(\frac{N_k^\Gamma \gamma_k^\Gamma}{N_k^{\text{ж}} \gamma_k^{\text{ж}}} \right) = \int_{T^*}^T \frac{\Delta h_k^{o, \text{исп}}}{RT^2} dT,$$

а при изотермическом смещении

$$\ln \left(\frac{N_k^\Gamma \gamma_k^\Gamma}{N_k^{\text{ж}} \gamma_k^{\text{ж}}} \right) = - \frac{1}{RT} \int_{p^*}^p \Delta v_k^o dp.$$

Если рассмотреть случай, когда активности компонентов в сосуществующих фазах постоянны, т.е.

$$N_k^\Gamma \gamma_k^\Gamma = \text{const} \quad \text{и} \quad N_k^{\text{ж}} \gamma_k^{\text{ж}} = \text{const},$$

то уравнение (4.17) трансформируется в

$$0 = \int_{T^*}^T \frac{\Delta h_k^{o, \text{исп}}}{RT^2} dT - \frac{1}{RT} \int_{p^*}^p \Delta v_k^o dp.$$

Нами уже получены уравнения линий равновесия в изотермических диаграммах исходя из закона Рауля. Рассмотрим теперь иной подход и выведем уравнения линий парожидкостного равновесия в двухкомпонентной системе исходя из общего уравнения закона смещения фазового равновесия (4.17).

Если равновесная смесь находится при постоянном давлении ($dp = 0$), то уравнение (4.17) записанное относительно каждого из компонентов преобразуются к виду

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{N_1^{\Gamma} \gamma_1^{\Gamma}}{N_1^{\text{ж}} \gamma_1^{\text{ж}}} \right) &= \int_{T_1^*}^T \frac{\Delta h_1^{o, \text{исп}}}{RT^2} dT, \\ \ln \left(\frac{N_2^{\Gamma} \gamma_2^{\Gamma}}{N_2^{\text{ж}} \gamma_2^{\text{ж}}} \right) &= \int_{T_2^*}^T \frac{\Delta h_2^{o, \text{исп}}}{RT^2} dT. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Учтем уравнение связи между мольными долями компонентов в двухкомпонентной системе

$$\begin{aligned} N_1 &= 1 - N_2, \\ \ln \left(\frac{(1 - N_2^{\Gamma}) \gamma_1^{\Gamma}}{(1 - N_2^{\text{ж}}) \gamma_1^{\text{ж}}} \right) &= \int_{T_1^*}^T \frac{\Delta h_1^{o, \text{исп}}}{RT^2} dT. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Предположим, что обе фазы идеальны, т.е. $\gamma_k^{\Gamma} = 1$; $\gamma_k^{\text{ж}} = 1$.

Сделаем также допущение о том, что мольная теплота испарения не зависит от температуры, а равновесие мы рассматриваем при некотором произвольном давлении p^* , например, 1 атм.

Введем обозначения:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{\Delta h_1^{o, \text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^o} \right); \\ -\lambda_2 &= \frac{\Delta h_2^{o, \text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^o} \right), \end{aligned}$$

где T_1^o – температура сосуществования двух фаз чистого компонента 1, отвечающая давлению p^* ;

T_2^o – температура сосуществования двух фаз чистого компонента 2 при давлении p^* .

Далее, используя эти введенные обозначения из уравнений (4.18) и (4.19), получим

$$1 - N_2^\Gamma = (1 - N_2^{\text{ж}})e^{-\lambda_1}, \quad N_2^\Gamma = N_2^{\text{ж}}e^{\lambda_2}$$

или

$$N_2^\Gamma = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1} - e^{-\lambda_2}}, \quad (4.20)$$

$$N_2^{\text{ж}} = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1 + \lambda_2} - 1}. \quad (4.21)$$

Соотношения (4.20) и (4.21) были получены Я. Ван Лааром.

Они могут быть применены для расчета кривых испарения и конденсации бинарных растворов.

В общем случае, когда не делают допущения об идеальности фаз, получаются уравнения вида

$$N_2^\Gamma = \frac{e^{\lambda_1} \gamma_2^{\text{ж}} - \gamma_1^{\text{ж}} \gamma_2^{\text{ж}}}{e^{\lambda_1} \gamma_2^{\text{ж}} - e^{-\lambda_2} \gamma_1^{\text{ж}}},$$

$$N_2^{\text{ж}} = \frac{e^{\lambda_1} - \gamma_1^{\text{ж}}}{e^{\lambda_1 + \lambda_2} \gamma_2^{\text{ж}} - \gamma_1^{\text{ж}}}. \quad (4.22)$$

Следует отметить, что тут зависимости лишь неявно определяют кривые кипения и конденсации, т.к. коэффициенты активности компонентов зависят от состава.

Применим уравнения законов смещения фазового равновесия к азеотропным смесям. Для азеотропной смеси, находящейся в равновесии со своим паром, составы жидкой и паровой фаз одинаковы и при фиксированном давлении жидкая смесь азеотропна при определенном составе, который называется азеотропным. Под азеотропным превращением понимают такое превращение, при котором обмен веществом между фазами происходит без изменения состава.

Рассмотрим двухкомпонентную азеотропную смесь. Химические потенциалы компонентов можно записать в виде

$$\mu_k(T, p, N_k) = \mu_k^{\text{ст}}(T, p) + RT \ln \gamma_k N_k.$$

Известно, что коэффициент активности служит мерой отклонения от идеальности. Для азеотропной смеси можно записать уравнение:

$$\ln\left(\frac{\gamma_k^\Gamma}{\gamma_k^{\text{ж}}}\right) = \int_{T^*}^T \frac{\Delta h_k^{o, \text{исп}}}{RT^2} dT - \frac{1}{RT} \int_{p^*}^p \Delta v_k^o dp.$$

Если азеотропная смесь находится при фиксированном давлении (например, $p^* = 1$ атм), то при неизменности мольной теплоты испарения от температуры, получаем

$$\ln\left(\frac{\gamma_k^\Gamma}{\gamma_k^{\text{ж}}}\right) = -\frac{\Delta h_k^{o, \text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right).$$

В приближении идеального газа коэффициент активности паровой фазы равен единице. Это позволяет получить явное выражение для коэффициента активности жидкой фазы:

$$\ln \gamma_k^{\text{ж}} = \frac{\Delta h_k^{o, \text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right).$$

Полученное выражение позволяет вычислить коэффициент активности для любого компонента азеотропной смеси.

17. Некоторые свойства, присущие разбавленным растворам, а именно повышение температуры кипения, или понижение температуры замерзания раствора по сравнению с этими же характеристиками для чистого растворителя, зависят только от числа частиц растворенного вещества, но не от его природы. Поэтому эти свойства называют *коллигативными* (в том смысле, что они зависят от количества).

При описании коллигативных свойств делаются допущения:

1. Считается, что растворенное вещество нелетучее, т.е. оно не дает вклада в паровую фазу.

2. Предполагается, что растворенное вещество не образует твердого раствора с растворителем, т.е. при замерзании кристаллизуется чистый растворитель.

Это жесткое допущение, но для очень многих смесей оно справедливо. Причиной появления у растворов коллигативных свойств является уменьшение химического потенциала жидкости в присутствии растворенного вещества. Химический потенциал чистой жид-

кости вида k равен μ_k^o . При добавлении второго компонента химический потенциал жидкости вида k становится равным химическому потенциалу компонента раствора, т.е.

$$\mu_k = \mu_k^o + RT \ln N_k.$$

Он уменьшается, т.к. мольная доля становится меньше единицы и $\ln N_k < 0$.

На значение химического потенциала растворителя в паровой и твердой фазах наличие растворенного вещества не влияет, т.к. там растворенного вещества нет. Как видно из рис. 4.24 уменьшение химического потенциала растворителя приводит к тому, что равновесие жидкость-пар устанавливается при более высокой температуре, а равновесие жидкость-твердое вещество – при более низкой температуре.

Из-за различия в величине углов, под которыми пересекаются линии на рис. 4.24 (а эти наклоны определяются, как мы знаем величиной энтропии, т.к. $\frac{\partial g}{\partial T} = -s$) уменьшение химического потенциала сильнее сказывается на изменении температуры замерзания раствора, чем на изменении температуры кипения раствора.

Уменьшение химического потенциала растворителя в растворе нельзя объяснить разницей в энергиях взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества, т.к. такой эффект наблюдается и в идеальных растворах, а там при смешении энтальпия смешения равна нулю. Значит, раз это не энтальпийный эффект, то это энтропийный эффект. Энтропия чистого жидкого растворителя отражает степень упорядоченности его молекул. Давление пара отражает

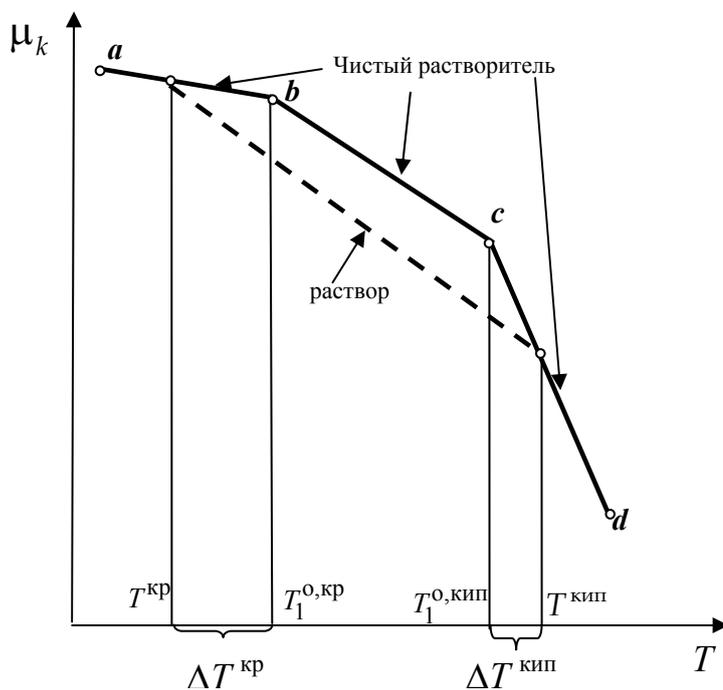


Рис. 4.24. Температурная зависимость химического потенциала компонента k

стремление молекул раствора перейти в состояние с большей энтропией (газовая фаза менее упорядочена). Температура кипения- это температура равновесия, между жидкой и парообразной фазами при определенном давлении. При растворении вещества появляется дополнительный положительный вклад в энтропию жидкой фазы: энтропия смешения $\Delta s^m \neq 0$ даже для идеального раствора.

Энтропия жидкости стала больше, чем в случае чистого растворителя, поэтому тенденция молекул жидкости переходить в паровую фазу, которая повышает неупорядоченность системы, уменьшится. И для достижения равновесия между жидкой и парообразной фазами (если рассматриваем раствор, требуется более высокая температура, чем для такого равновесия в чистом растворителе.

Аналогично, некоторая избыточная неупорядоченность молекул в растворе по сравнению с чистым растворителем, будет препятствовать процессу замерзания. Равновесие между твердой и жидкой фазами в растворе будет достигаться при более низких температурах, чем это наблюдалось в чистом растворителе.

18. Рассмотрим такие растворы, в которых растворенное вещество нелетуче, то есть его в парах над раствором нет. Какие переменные мы возьмем для описания равновесия? Давление, температура и число молей компонентов. Причем в жидкой фазе у нас компоненты 1 и 2, а в паровой – только первый компонент, так как растворенное вещество нелетуче.

Условия фазового равновесия в такой системе могут быть описаны соотношениями:

$$T^{\text{пар}} = T^{\text{ж}}; \quad p^{\text{пар}} = p^{\text{ж}}; \quad \mu_1^{\text{пар}} = \mu_1^{\text{ж}}.$$

Рассмотрим предельный случай, когда пар – это идеальный газ, а жидкость – это идеальный совершенный раствор. Запишем выражения для химических потенциалов компонента k , находящегося в паровой и жидкой фазах и приравняем их:

$$\mu_1^{\text{п}} = \mu_1^{\text{ж}}(T) + RT \ln \frac{p_1}{[p]} = \mu_1^{\text{ж}} = \mu_1^{o,\text{ж}}(p, T) + RT \ln N_1^{\text{ж}}.$$

Преобразуем выражение:

$$\frac{\mu_1^{\text{ж}}(T) - \mu_1^{o,\text{ж}}(p, T)}{RT} = \ln N_1^{\text{ж}} - \ln \frac{p_1}{[p]}. \quad (4.23)$$

Разность стандартных химических потенциалов в левой части уравнения (4.23) есть изменение, соответствующее процессу испарения: пар— конечное состояние, жидкость— начальное.

Обозначим

$$\mu_1^x(T) - \mu_1^{o,ж}(p, T) = \Delta\mu_1^{o,исп}.$$

Так как второй компонент нелетуч, то мы можем парциальное давление растворителя приравнять общему давлению пара над раствором.

$$p_1 \gg p_2; \quad p_1 \cong p.$$

Возьмем производную по температуре от (4.23) при $p = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial \ln N_1^{ж}}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial (\Delta\mu_1^{o,исп} / T)}{\partial T} \right)_p.$$

Привлекая уравнение Гиббса-Гельмгольца, получим

$$\left(\frac{\partial \ln N_1^{ж}}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta h_1^{o,исп}}{RT^2}. \quad (4.24)$$

Уравнение (4.24) в дифференциальной форме выражает зависимость между составом раствора, находящегося в равновесии с паром от температуры. Причем, естественно, что раз речь идет о равновесии жидкость-пар, то это равновесие не что иное, как кипение, то есть температура, стоящая в (4.24) – это температура равновесия или температура кипения.

Чтобы получить явно выраженную зависимость, надо уравнение (4.24) проинтегрировать. Для перехода от дифференциальной формы к интегральной, возьмем определенный интеграл

$$\int_{N_1^{ж}=1}^{N_1^{ж}} d \ln N_1^{ж} = -\frac{\Delta h_1^{o,исп}}{R} \int_{T_1^o}^T \frac{dT}{T^2};$$

$$\ln N_1^{ж} = \frac{\Delta h_1^{o,исп}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^o} \right). \quad (4.25)$$

Уравнение (4.25) выражает зависимость между составом идеального раствора и его температурой кипения. Анализируя это уравнение можно ответить на вопрос, температура кипения раствора по сравнению температурой кипения чистого растворителя будет больше или меньше?

Для этого надо из уравнения (4.25) в явном виде выразить отношение $\frac{T}{T_1^o}$. После некоторых арифметических преобразований можно получить

$$\begin{aligned} \frac{RT \ln N_1^{\text{ж}}}{\Delta h_1^{o, \text{исп}}} - 1 &= -\frac{T}{T_1^o}; \\ \frac{T}{T_1^o} &= \frac{\Delta h_1^{o, \text{исп}} - RT \ln N_1^{\text{ж}}}{\Delta h_1^{o, \text{исп}}}. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Из анализа уравнения (4.26) можно заключить, что раз мольная доля компонента в растворе будет всегда меньше единицы, и логарифм её будет отрицательным, следовательно температура кипения двухкомпонентного раствора нелетучего вещества всегда больше температуры кипения чистого растворителя.

Отметим, что в случае неидеального раствора выражение зависимости температуры кипения от состава раствора будет следующим:

$$\ln N_1^{\text{ж}} \gamma_1^{\text{ж}} = \frac{\Delta h_1^{o, \text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^o} \right).$$

19. Если рассмотреть идеальный предельно-разбавленный раствор, то можно количественно оценить разницу в температурах кипения растворителя и раствора.

Обозначим $\Delta T^{\text{кип}} = T - T_1^o$. Выразим $\Delta T^{\text{кип}}$ из (4.25)

$$\begin{aligned} \frac{RT_1^o T \ln N_1^{\text{ж}}}{\Delta h_1^{o, \text{исп}}} &= T_1^o - T; \\ \Delta T^{\text{кип}} &= -\frac{RT_1^o T \ln N_1^{\text{ж}}}{\Delta h_1^{o, \text{исп}}}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Для разбавленных растворов $N_2^{\text{ж}} \rightarrow 0$, и можно воспользоваться первым слагаемым разложения в ряд:

$$\ln(1 - N_2^{\text{ж}}) = -N_2^{\text{ж}}.$$

Учтем, что $T_1^o \cong T$, т.е. $T_1^o T \cong (T_1^o)^2$.

$$\Delta T^{\text{кип}} = \frac{R(T_1^o)^2 N_2^{\text{ж}}}{\Delta h_1^{o, \text{исп}}}. \quad (4.28)$$

Из выражения (4.28) легко получается закон повышения температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя. Если выразить концентрацию раствора в шкале моляльностей:

$$d_2 = \frac{n_2^{\text{ж}}}{m_1^{\text{ж}}} = \frac{n_2^{\text{ж}}}{n_1^{\text{ж}} M_1} = \frac{n_2^{\text{ж}}}{(n^{\text{ж}} - n_2^{\text{ж}}) M_1} \cong \frac{n_2^{\text{ж}}}{n^{\text{ж}} M_1} = \frac{N_2^{\text{ж}}}{M_1},$$

и учесть полученное выражение в уравнении (4.28), то получим

$$\Delta T^{\text{кип}} = \frac{R(T_1^0)^2 M_1}{\Delta h_1^{\text{о,исп}}} d_2. \quad (4.29)$$

Коэффициент пропорциональности в уравнении (4.29) принято называть эбуллиоскопической постоянной и обозначать

$$\frac{R(T_1^0)^2 M_1}{\Delta h_1^{\text{о,исп}}} = \varepsilon_1.$$

Теперь уравнение (4.29) принимает лаконичную форму

$$\Delta T^{\text{кип}} = \varepsilon_1 d_2. \quad (4.30)$$

Уравнение (4.30) – закон повышения температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя. Такую простую линейную форму закон принимает только для разбавленных растворов и если концентрация выражена в d -шкале.

Эбуллиоскопическая постоянная обычно указывается с нижним индексом «1». Это связано с тем, что она зависит только от свойств растворителя.

20. Раствор в отличие от чистой жидкости не отвердевает целиком при постоянной температуре; при некоторой температуре, называемой температурой начала кристаллизации, начинают выделяться кристаллы растворителя и по мере кристаллизации температура раствора понижается (поэтому под температурой замерзания раствора всегда понимают именно температуру начала кристаллизации). Рассмотрим случай, когда при охлаждении идеального совершенного раствора кристаллизуется только один компонент – тот компонент которого больше, то есть растворитель.

Уравнения, характеризующие это равновесие, имеют вид

$$T^{\text{кр}} = T^{\text{ж}}; \quad p^{\text{кр}} = p^{\text{ж}}; \quad \mu_1^{\text{кр}} = \mu_1^{\text{ж}}.$$

В твердой фазе нет второго компонента.

$$\mu_1^{o, \text{кр}}(p, T) + RT \ln N_1^{\text{кр}} = \mu_1^{o, \text{ж}}(p, T) + RT \ln N_1^{\text{ж}}.$$

Последнее слагаемое справа равно нулю, так как мольная доля кристаллов первого вещества естественно равна единице, так как кристаллизуется чистое вещество.

Обозначим

$$\mu_1^{o, \text{ж}}(p, T) - \mu_1^{o, \text{кр}} = \Delta\mu_1^{o, \text{пл}},$$

где $\Delta\mu_1^{o, \text{пл}}$ – мольный химический потенциал плавления первого компонента.

Делая преобразования аналогичные тем, что осуществляли в ответе на вопрос 17, получим

$$\left(\frac{\partial \ln N_1^{\text{ж}}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta h_1^{o, \text{пл}}}{RT^2}. \quad (4.31)$$

Это уравнение называется уравнением Шредера, оно применимо для идеальных совершенных растворов. Оно описывает равновесие жидкость – кристаллы растворителя. Температуру, наблюдаемую при этом, называют температурой кристаллизации, соответственно, температурой кристаллизации чистого растворителя и температурой кристаллизации раствора.

Переведем зависимость состава жидкого раствора, находящегося в равновесии с кристаллами растворителя из дифференциальной формы в интегральную форму, проинтегрировав уравнение (4.31)

$$\ln N_1^{\text{ж}} = \frac{\Delta h_1^{o, \text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_1^o} - \frac{1}{T} \right). \quad (4.32)$$

Уравнение (4.32) справедливо для идеальных растворов. Для неидеального раствора уравнение Шредера будет иметь вид:

$$\ln N_1^{\text{ж}} \gamma_1^{\text{ж}} = \frac{\Delta h_1^{o, \text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_1^o} - \frac{1}{T} \right).$$

Поступая аналогично рассмотренному ранее материалу (ответ на вопрос 17), найдем отношение температуры кристаллизации чистого растворителя к температуре кристаллизации раствора

Из (4.32):

$$\frac{T_1^o}{T} = \frac{\Delta h_1^{o, \text{пл}} - RT_1^o \ln N_1^{\text{ж}}}{\Delta h_1^{o, \text{пл}}}. \quad (4.33)$$

Температура кристаллизации двухкомпонентного раствора всегда меньше температуры кристаллизации чистого растворителя.

21. Закон понижения температуры кристаллизации выводится аналогично закону повышения температуры кипения.

Введем обозначение: $\Delta T^{\text{кр}} = T - T_1^o$

$$\text{Из (4.32): } \frac{RT_1^o T \ln N_1^{\text{ж}}}{\Delta h_1^{o,\text{пл}}} = T - T_1^o = \Delta T^{\text{кр}}.$$

Для разбавленных растворов $N_2^{\text{ж}} \rightarrow 0$; $\ln(1 - N_2^{\text{ж}}) = -N_2^{\text{ж}}$; $T_1^o \cong T$; т.е. $T_1^o T \cong (T_1^o)^2$. Отсюда уравнение (4.32) приобретает вид:

$$\Delta T^{\text{кр}} = -\frac{R(T_1^o)^2 N_2^{\text{ж}}}{\Delta h_1^{o,\text{пл}}}$$

$$\Delta T^{\text{кр}} = -\frac{R(T_1^o)^2 M_1}{\Delta h_1^{o,\text{пл}}} d_2,$$

где $\frac{R(T_1^o)^2 M_1}{\Delta h_1^{o,\text{пл}}} = K_1$ называется криоскопической постоянной.

Получим уравнение закона понижения температуры кристаллизации

$$\Delta T^{\text{кр}} = -K_1 d_2. \quad (4.34)$$

Уравнение (4.34) – закон понижения температуры кристаллизации растворов по сравнению с температурой кристаллизации чистого растворителя.

Зависимость температуры кипения растворов и температуры кристаллизации растворов от их состава можно представить графически (рис.4.25). На этом рисунке линия ОА– кривая испарения, а линия ОВ– кривая конденсации пара в твердое состояние для чистого растворителя. Кривая О'А'– линия испарения раствора. Из построений на рис. 4.25 видно как образуются величины $\Delta T^{\text{кр}}$ и $\Delta T^{\text{кип}}$.

Иногда законы повышения температуры кипения и понижения температуры кристаллизации объединяют в одной формулировке: понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения разбавленного раствора нелетучего вещества прямо пропорционально моляльной концентрации раствора и не зависит от природы растворенного вещества.

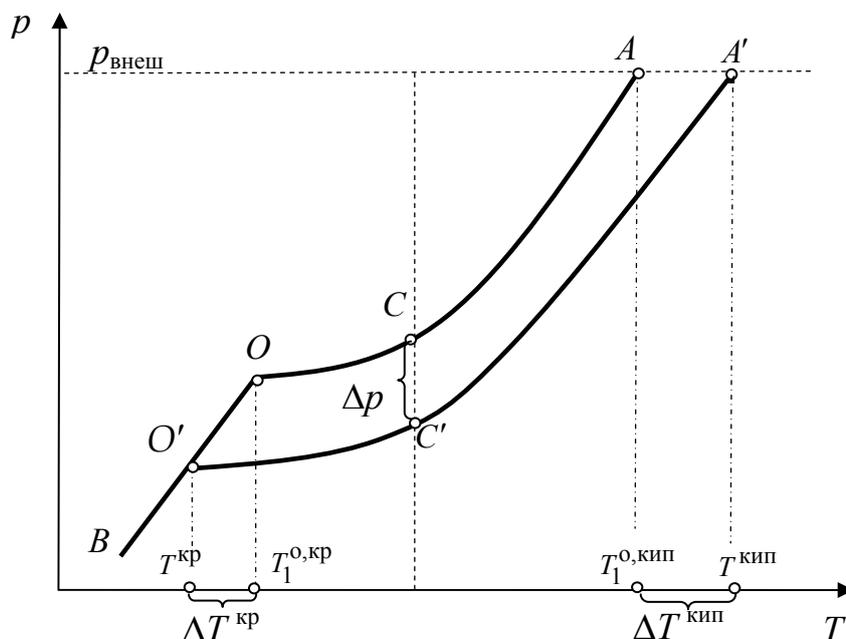


Рис. 4.25. Повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации разбавленных растворов

Законы повышения температуры кипения и понижения температуры кристаллизации справедливы только для бесконечно разбавленных растворов. Коэффициенты пропорциональности в уравнениях – эбулиоскопическая и криоскопическая константы – имеют физический смысл соответственно повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания растворов с моляльной концентрацией, равной 1 моль/кг. Однако, поскольку такие растворы не являются бесконечно разбавленными, эбулиоскопическая и криоскопическая константы не могут быть непосредственно определены и относятся поэтому к числу так называемых экстраполяционных констант.

22. В случае рассмотрения равновесия «жидкость-твердое» давление, как мало влияющий фактор, считается постоянным, поэтому в качестве переменных выступают температура и состав. Такие диаграммы состояния называют диаграммами плавкости.

К основным элементам строения бинарных диаграмм плавкости относятся: координатные оси, вертикали составов, изотермы, кривые ликвидуса и солидуса, особые точки (точки составов химических соединений, точки эвтектики и перитектики), изотермы полиморфных превращений. В зависимости от взаимной растворимости компонентов в твердом виде и от возможности образования хи-

мических соединений между компонентами существует большое количество видов диаграмм плавкости. Любую даже самую сложную на вид диаграмму можно рассматривать как сочетание нескольких простых, каждая из которых существует в определенном диапазоне концентраций.

Любая диаграмма плавкости представляет собой графический образ в координатах «температура (ось ординат) – состав (ось абсцисс)». Концентрационная шкала может быть различной: мольные или массовые доли, мольное или массовое содержание (в %). Так как в бинарной системы существуют простые соотношения между концентрациями обоих компонентов (типа: $N_A + N_B = 1$), то цифры на оси абсцисс указывают содержание какого-либо одного компонента (чаще всего, B). Очевидно, что левая ось концентраций соответствует чистому компоненту A , а правая – чистому компоненту B .

Все поле диаграммы разделяется на ряд областей, соответствующих равновесному существованию определенных фаз. Обозначение этих фаз обычно пишется в соответствующей области диаграммы. Для удобства работы с диаграммами примем следующие обозначения: жидкую систему будем обозначать буквой L (от лат. liquidus – жидкий), например, расплав, содержащий компоненты A и B – L_{AB} . Твердую фазу будем обозначать заглавной буквой S (от лат. solidus – твердый), например, кристаллы чистого компонента A – S_A , кристаллы твердого раствора, содержащего компоненты A и B – S_{AB} , если на диаграмма образуется не один твердый раствор, то будем обозначать твердый раствор, в котором компонент A является растворителем через α , а твердый раствор, в котором растворителем является компонент B через β .

Вертикалью состава называется перпендикуляр, опущенный из любой точки диаграммы на ось концентраций или восстановленный к ней из какой либо точки этой оси. Изотермами (нодами, коннодами) на двухкомпонентных диаграммах состояния являются прямые, проведенные параллельно оси концентраций.

Линии ликвидуса (от лат. liquor – жидкость) – это линии, выше которых существует только жидкая фаза. Можно также сказать, что линии ликвидуса графически отображают температуру начала кристаллизации от состава расплава, то есть это зависимость температуры равновесной системы от состава жидкой фазы.

Точки кривых ликвидуса показывают также температуру начала кристаллизации расплава при его охлаждении или температуру конца плавления твердого вещества при его нагревании.

Линии солидуса – это линии, ниже которых на диаграмме жидкая фаза существовать не может (1 определение). Точки на кривых солидуса показывают температуру начала плавления твердой фазы при ее нагревании или конца кристаллизации при охлаждении расплава. Поскольку вдоль кривых ликвидуса и солидуса в равновесии находятся две фазы — жидкая и одна твердая, по правилу фаз все точки этих кривых (кроме тройных точек и точек, отвечающих составам индивидуальных химических соединений) выражают моновариантное состояние системы. Однофазная область жидкой фазы над кривыми ликвидуса является бивариантной.

Следует отметить, что иногда линией солидуса называют линию, показывающую зависимость состава твердой фазы от температуры равновесной системы (2 определение). В случае образования в системе твердых растворов такое определение линии солидуса совпадает с приведенным ранее. Однако для систем с нерастворимостью веществ в твердом виде линия зависимости состава твердой фазы от температуры будет совпадать с осью ординат, а линия, ниже которой в системе не может быть жидкости, пройдет горизонтально через точку эвтектики. В этих системах данные два определения линии солидуса не совпадают.

К особым точкам на диаграммах плавкости относятся точки эвтектики, точки перитектики, точки, характеризующие состав образующихся химических соединений и т.д.

23. Кривая охлаждения – это графический образ зависимости температуры системы от времени. Пусть q – количество тепла, которое отводится из системы при ее естественном охлаждении; τ – время; $C_p(T)$ – полная изобарная теплоемкость системы, являющаяся функцией температуры.

$$\text{С одной стороны } \delta Q = C_p(T)dT,$$

$$\text{с другой } \delta Q = q d\tau.$$

Следовательно, скорость изменения температуры

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{q}{C_p(T)}.$$

Если количество тепла, отводимого из системы в единицу времени постоянно и при охлаждении системы не происходит никаких превращений, сопровождающихся выделением или поглощением теплоты, то температура системы по мере охлаждения с постоянной скоростью будет непрерывно и плавно понижаться.

$$\frac{dT}{d\tau} = \text{const.}$$

Чему будет равно число степеней свободы на таком участке кривой охлаждения? Это зависит от числа компонентов в системе. Рассмотрим, например, систему, в которой находится один компонент A , он нагрет до более высокой температуры, чем его температура кипения и постепенно охлаждается.

Вариантность такой системы $\omega_p = k - f + 1 = 1$. Если температура системы достигнет температуры кристаллизации вещества A , то начнут выделяться первые кристаллы чистого A , но при этом некоторое время в системе будет находиться и жидкое вещество A , т.е. будет равновесная система, содержащая две фазы: твердую и жидкую. Жидкая фаза – это чистое вещество A , твердая фаза – кристаллы чистого A . Вариантность такой системы будет равна

$$\omega_p = k - f + 1 = 0.$$

Нулевая вариантность системы на кривой охлаждения будет изображаться прямой горизонтальной линией, ее продолжительность зависит от количества вещества. Как только жидкое вещество все будет исчерпано, горизонтальный участок прекратится.

Почему температура при фазовом переходе не изменяется?

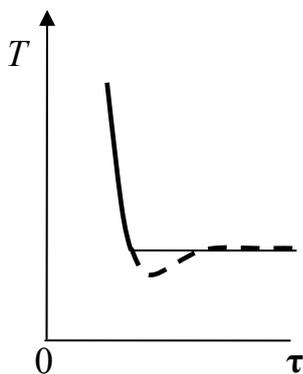


Рис. 4.26. Вид кривой охлаждения

Ведь при охлаждении от системы с постоянной скоростью отводится тепло (q)? В этом случае при кристаллизации вещества выделяется теплота кристаллизации и отводящее тепло полностью возмещается возникающим в данном превращении теплом. Поэтому пока происходит превращение, несмотря на постоянный отвод тепла температура системы остается постоянной и на кривой охлаждения появляется горизонтальный участок (рис. 4.26). Величина этого участка тем больше, чем больше масса системы. Причем часто

для начала превращения необходимо некоторое переохлаждение, поэтому реальные кривые получаются примерно такими, как изображено пунктирной линией (рис. 4.26).

23. Диаграмма плавкости – это диаграмма в координатах «температура – состав» при постоянной величине давления.

Состав может быть выражен в мольных долях, в массовых долях, и соответственно в мольных или массовых процентах. На рис. 4.27 приведены координатные оси диаграммы плавкости и та информация, которая обычно известна:

температуры плавления чистых веществ (они могут быть расположены по-другому).

Ось AT – ось чистого вещества A .

Ось BT – ось чистого вещества B .

Совершенно очевидно, что в верхней части диаграммы при высоких температурах будет находиться расплав L_{AB} (внутри диаграммы), содержащий *оба компонента*. Это будет раствор – гомогенная система, т.е. число компонентов 2, а число фаз – 1. Вариантность системы в любой точке этого расплава равна $\omega_p = k - f + 1 = 2$.

В общем случае больше ничего сказать нельзя, т.к. в зависимости от того, что образуется в твердом виде, возможны совершенно разные виды диаграмм плавкости и естественно им будут соответствовать разные типы кривых охлаждения.

Каждое из веществ, образующих диаграмму плавкости, в твердом виде может существовать в двух видах: в виде индивидуального (чистого) вещества S_A , S_B или в виде компонента твердого раствора со вторым веществом S_{AB} .

Если каждое из веществ, образующих диаграмму плавкости в твердом виде существует в виде индивидуального (чистого) вещества, то говорят, что *образуется диаграмма плавкости с неограниченной растворимостью в жидком и полной нерастворимостью в твердом состоянии*

В нижней части такой диаграммы (когда жидкой фазы в системе уже не будет) в любой точке (кроме осей) в системе будут на-

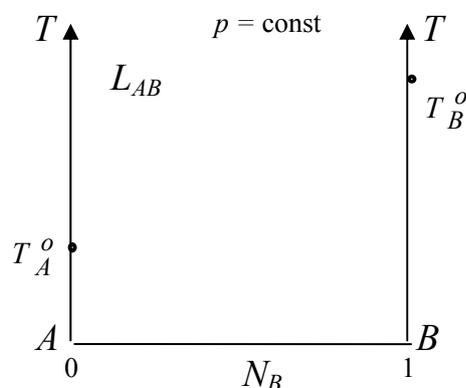


Рис. 4.27. Области стабильного существования фаз

ходиться два типа кристаллов: кристаллы A и кристаллы B . Обозначение S_A и S_B (или S_A+S_B).

Если вещества A и B в твердом виде образуют твердый раствор, то говорят, что это диаграмма плавкости системы с неограниченной растворимостью и в жидком и в твердом состоянии.

В нижней части диаграммы будет находиться одна фаза – твердая, представляющая собой *твердый раствор* веществ A и B . Обозначение S_{AB} . Но бывают случаи, когда в некотором диапазоне составов возможно образование твердого раствора, а в другом диапазоне этой же диаграммы – твердый раствор не образуется. Тогда говорят, что такая диаграмма плавкости относится к типу диаграмм с *ограниченной растворимостью веществ в твердом виде*.

24. Рассмотрим диаграмму плавкости системы, образованной компонентами, которые неограниченно растворимы в жидком состоянии и полностью нерастворимы в твердом состоянии. Эту диаграмму также называют диаграммой плавкости с простой эвтектикой.

В верхней части диаграммы при высоких температурах система будет представлять собой расплав (жидкий раствор), содержащий компонент A и компонент B . В нижней части диаграммы при низких температурах, когда жидкости нет, система будет представлять собой механическую смесь кристаллов A и кристаллов B , S_A+S_B

Между этими двумя областями будут существовать переходные области, в которых одновременно будут находиться и жидкий раствор (расплав), содержащий оба компонента и кристаллы A (в одной части диаграммы) и кристаллы B (в другой части).

Запишем зависимость температуры начала кристаллизации (T) системы, состоящей из двух компонентов, при условии, что кристаллизуется чистый растворитель, т.е. уравнение Шредера для идеальных растворов

В разных частях диаграммы в качестве растворителя выступают разные компоненты:

Для левой части диаграммы растворителем является компонент A .

Запишем уравнение Шредера для левой части диаграммы

$$\ln N_A^{\text{ж}} = \frac{\Delta h_A^{o, \text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_A^o} - \frac{1}{T} \right);$$

$$\text{или } \ln(1 - N_B^{\text{ж}}) = \frac{\Delta h_A^{o, \text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_A^o} - \frac{1}{T} \right).$$

Выразим в явном виде зависимость $T = f(N_B^{\text{ж}})$, т.е. температуру равновесной системы «насыщенный раствор – кристаллы твердого вещества» при разных составах раствора

$$T = \frac{T_A^{o, \text{кр}} \Delta h_A^{o, \text{пл}}}{\Delta h_A^{o, \text{пл}} - RT_A^{o, \text{кр}} \ln N_A^{\text{ж}}} = \frac{T_A^{o, \text{кр}} \Delta h_A^{o, \text{пл}}}{\Delta h_A^{o, \text{пл}} - RT_A^{o, \text{кр}} \ln(1 - N_B^{\text{ж}})}. \quad (4.24)$$

Уравнение (4.24) – это уравнение $T = f(N_B^{\text{ж}})$ – левая ветвь линии ликвидуса. Для правой части диаграммы растворителем является компонент B .

Запишем уравнение Шредера для правой части диаграммы

$$T = \frac{T_B^{o, \text{кр}} \Delta h_B^{o, \text{пл}}}{\Delta h_B^{o, \text{пл}} - RT_B^{o, \text{кр}} \ln N_B^{\text{ж}}}. \quad (4.25)$$

Линии зависимости температуры начала кристаллизации расплава *от состава жидкой фазы* называются линиями ликвидуса.

Линии зависимости температуры системы *от состава твердой фазы* называются линиями солидуса. Точка пересечения двух ветвей линий ликвидуса называется *точкой эвтектики*. Точка пересечения ветвей ликвидуса показывает температуру и состав расплава, который одновременно находится в равновесии с кристаллами одного и другого чистого вещества. Расплав, соответствующий точке E называется эвтектическим, а температура – эвтектической температурой.

Смесь кристаллов A и B , которые одновременно выпадают при эвтектической температуре из расплава называется *твердой эвтектикой*. Твердая эвтектика состоит из двух разных по природе твердых фаз: кристаллов A и кристаллов B .

Графическое изображение зависимостей (4.24) и (4.25) приводит к диаграмме плавкости, общий вид которой приведен на рис. 4.28.

Проанализируем процессы, происходящие в разных областях диаграммы плавкости более подробно. Такая диаграмма часто изображается с расположенными справа кривыми охлаждения некоторых составов этой диаграммы. Первая из приведенных кривых охлаждения – это кривая охлаждения чистого вещества A .

Далее расположена кривая охлаждения расплава точки a . В точке a система представляет собой жидкий раствор, содержащий два компонента. Принято высокотемпературный раствор называть *расплавом*. Кстати, жидкое чистое вещество тоже иногда называется *расплав* чистого вещества (это связано с тем, что температуры жидкого чистого вещества довольно велики и жидкое состояние более естественно назвать расплавом, чем раствором).

Участок ab : происходит охлаждение жидкого расплава;
 $k = 2$; $f = 1$; $\omega_p = 2$.

Участок bce : первые кристаллы чистого вещества A образуются в системе при температуре точки b .

$k = 2$; $f = 2$; $\omega_p = 1$. В точке b из системы выпало некоторое количество кристаллов A , при этом состав жидкой фазы почти не изменился. Далее по мере охлаждения, из расплава будут продолжаться выделяться кристаллы вещества A , а уже выпавшие кристаллы

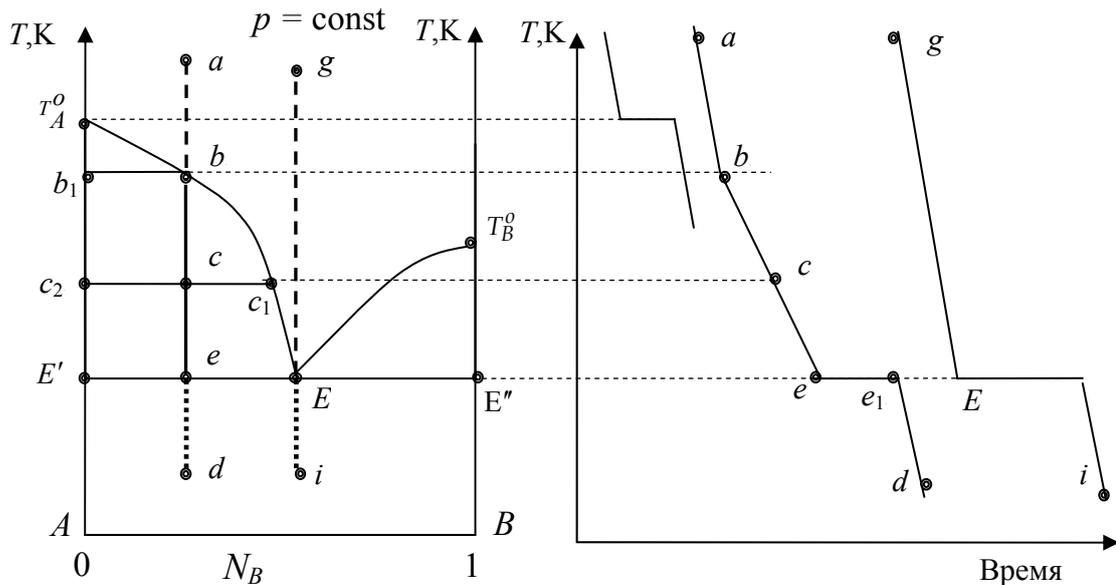


Рис. 4.28. Диаграмма плавкости и кривые охлаждения

будут расти. Так как, чистое вещество A в виде кристаллов будет уходить из расплава, то расплав обедняется веществом A (обогащаться веществом B) и его состав будет изменяться по линии bE вплоть до того момента, когда состав станет эвтектическим.

Состав жидкой фазы при охлаждении меняется от точки b до E , при этом состав твердой фазы не меняется, это кристаллы чистого вещества A ; последние капли жидкости имеют состав точки E .

Участок ee_1 : при достижении системой температуры эвтектики в равновесии будут находиться три фазы: кристаллы вещества A , кристаллы вещества B , а также расплав эвтектического состава;

$k = 2; f = 3; \omega_p = 0$. При эвтектической температуре в системе существуют последние порции расплава – жидкой фазы, эвтектического состава. В течение некоторого времени происходит кристаллизация этого эвтектического расплава в виде твердой эвтектики (мелкокристаллической смеси кристаллов A и B). При этом система безвариантна. На кривых охлаждения наблюдается горизонтальный участок.

Участок e_1d : дальнейшее охлаждение кристаллов A и кристаллов B ;

$$k = 2; f = 2; \omega_p = 1.$$

При охлаждении расплава точки g (так называемого *эвтектического расплава*) кривая охлаждения имеет вид, похожий на кривую охлаждения чистого вещества. Но кристаллизующаяся из этого расплава *эвтектика* – это не однородная твердая фаза, а механическая смесь кристаллов A и B . Такая смесь обладает особыми свойствами, она имеет наиболее низкую во всей системе температуру плавления. При наступлении эвтектического превращения жидкость становится одновременно насыщенной обоими компонентами. При кристаллизации одного из них в какой-то точке объема системы происходит обогащение окружающего этот кристаллик объема вторым компонентом, что создает благоприятные условия для кристаллизации второго компонента, т. е. в непосредственной близости от кристалла первого компонента появляется кристалл второго, что препятствует их дальнейшему росту. Появляется *мелкодисперсная смесь* кристаллов – эвтектика. Ниже температуры эвтектики в системе нет жидкой фазы. Часто такую диаграмму называют *диаграммой с простой эвтектикой*. Обычно диаграммы плавкости строят по кривым охлаждения, снятым вручную или на приборах – дериватографах, а сам метод называется термическим анализом – термографией. При снятии кривых охлаждения вручную исследователь фиксирует значение температуры охлаждающейся смеси (состав извест-

тен) в разные моменты времени, затем точки перегибов разных по составу смесей переносятся на диаграмму температура-состав и диаграмма разбивается на соответствующие области.

Дифференциальный термический анализ основан на автоматической записи дифференциальной термопарой разности температур между исследуемым веществом и эталоном, нагреваемых или охлаждаемых в одинаковых условиях. Эталонем служит вещество, не имеющее в исследуемом интервале температур фазовых превращений. По полученным термограммам, анализируя максимумы на кривых, строят диаграмму плавкости.

25. Рассмотрим, как изображается диаграмма плавкости системы, образованной компонентами неограниченно растворимыми в жидком состоянии и полностью нерастворимыми в твердом состоянии с образованием устойчивого химического соединения (соединения, плавящегося конгруэнтно).

Существуют такие системы, в которых вещества A и B могут образовывать в определенных соотношениях *химическое соединение*. Твердое химическое соединение постоянного состава – это одна фаза, одна кристаллическая решетка, в которой частицы компонентов правильно чередуются, причем соотношение между компонентами в кристаллической решетке повсюду одно и то же. Линия ликвидуса образует максимум в некоторой точке C (*сингулярная точка*). В этой точке состав жидкой фазы и состав твердой фазы совпадают. По обе стороны от точки C находятся эвтектики E_1 и E_2 . Такого типа диаграммы называются диаграммами с образованием *конгруэнтно плавящегося соединения* (рис. 4.29). Эту диаграмму можно рассматривать в виде сочетания двух диаграмм плавкости с простой эвтектикой. Первая: вещество A и устойчивое химическое соединение A_xB_y с эвтектикой в точке E_1 . Вторая: устойчивое химическое соединение A_xB_y и вещество B с эвтектикой в точке E_2 .

Система, отвечающая составу, характеризуемому *сингулярной* точкой (точка C) можно рассматривать как однокомпонентную – это устойчивое химическое соединение. На кривой охлаждения этого состава появится горизонтальный участок. Если вертикальную линию, соответствующую составу этого соединения принять за ось чистого вещества, и рассматривать только часть полной диаграммы плавкости, то вариантность системы равна $k = 1$; $f = 2$; $\omega_p = 0$.

Если вертикальную линию, соответствующую составу этого соединения рассматривать как часть всей диаграммы плавкости, то

$k = 2$; $f = 2$, но при таком рассмотрении системы появляется уравнение связи: это реакция образования химического соединения

$xA + yB = A_xB_y$, значит вариантность системы равна

$$\omega_p = k - f + 1 - 1 = 0.$$

Для того, чтобы найти

состав устойчивого химического соединения (точка C) определим мольную (массовую) долю компонента B в соединении по диаграмме. В кристаллах устойчивого химического соединения (A_xB_y) отношение масс, приходящихся на каждый вид частиц, следующее:

$$\frac{x}{y} = \frac{N_A}{N_B} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{m_A/M_A}{m_B/M_B} = \frac{\varphi_A M_B}{\varphi_B M_A}.$$

26. Диаграмма плавкости системы, образованной компонентами неограниченно растворимыми в жидком состоянии, полностью нерастворимыми в твердом состоянии с образованием неустойчивого химического соединения (соединения, плавящегося инконгруэнтно) приведена на рис. 4.30. Бывают такие системы, которые при определенном соотношении веществ тоже образуют химическое соединение, но оно до какой-то температуры устойчиво, а далее разлагается. Говорят, что такое соединение плавится *инконгруэнтно*, т.е. с разложением. Если мы выделим это соединение из системы, и начнем его нагревать, то оно начнет разлагаться ниже своей температуры плавления, и состояния, когда это чистое твердое соединение находится в равновесии с чистым жидким соединением наблюдаться не будет. Кристаллы неустойчивого химического соединения – это то-

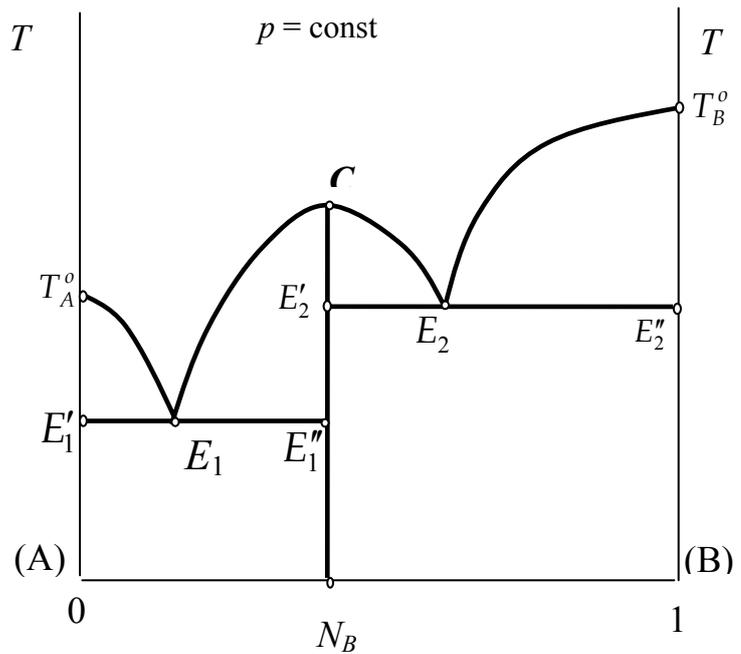


Рис. 4.29. Диаграмма плавкости с образованием устойчивого химического соединения

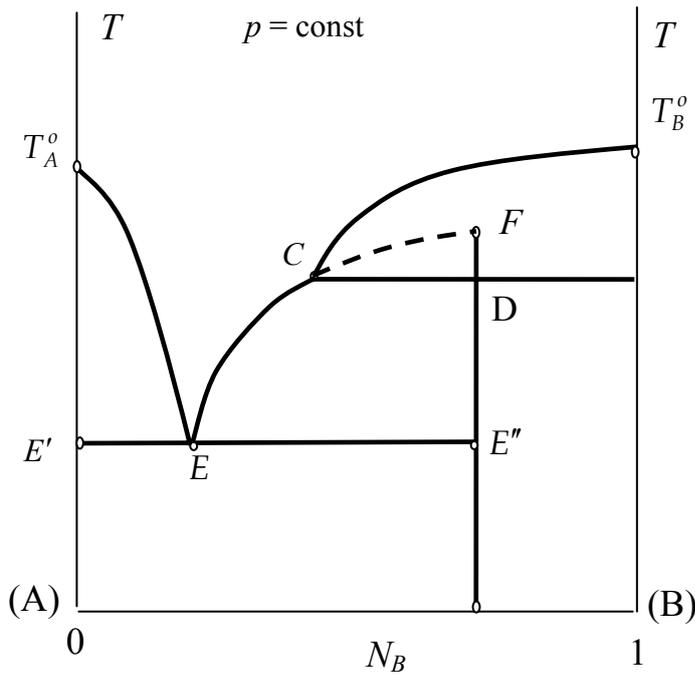


Рис. 4.30. Диаграмма плавкости системы с образованием неустойчивого химического соединения

же правильно сформированные кристаллы. Состав соединения находится аналогично составу устойчивого химического соединения. Диаграммы плавкости таких систем не имеют максимума, их называют диаграммами со скрытым максимумом. Проанализируем диаграмму плавкости с инконгруэнтно плавящимся соединением.

При температуре точки C в системе находятся в равновесии

три фазы: расплав, содержащий оба компонента (состава точки C), кристаллы чистого вещества B и первые кристаллы неустойчивого химического соединения $k = 2; f = 3; \omega_p = 0$.

Получается, что для того, чтобы при этой температуре состав расплава был постоянным (безвариантная система), и смогли бы выпадать кристаллы химического соединения, ранее выпавшие кристаллы B должны раствориться. Точка C называется переходной или *перитектической*, температура – перитектической, а расплав перитектическим. Здесь также как и в эвтектике находятся в равновесии три фазы: одна жидкая (расплав) и две твердые. Но есть отличие. В эвтектике две твердые фазы одновременно выпадают, в а перитектике одна твердая фаза выпадает, а другая растворяется.

27. Бывают такие диаграммы плавкости, в которых в нижней части диаграммы наблюдается существование твердых растворов (рис.4.30). Такие диаграммы называются также диаграммы плавкости системы, с неограниченной растворимостью веществ в жидком и твердом состояниях. На рис. 4.31 обозначены L_{AB} – область жидкого раствора веществ A и B ; S_{AB} – область твердого раствора веществ A и B ; $L_{AB} + S_{AB}$ – двухфазная область, включающая в себя жидкий

раствор и твердый раствор обоих веществ. Общий подход к определению состава различных фаз в двухфазной области (например, состав в точке a): через интересующую нас точку проводим горизонтальную прямую (*конноду* или *ноду*) до пересечения с линиями границ раздела двухфазной и однофазных областей. В точке a система двухфазна: это жидкая фаза – раствор содержащий два компонента, и твердая фаза – твердый раствор, содержащий два компонента.

Составы сосуществующих в равновесии фаз определяются по диаграмме:

точка b – пересечение с линией ликвидуса – определяет состав жидкой фазы; точка c – пересечение с линией солидуса – определяет состав твердой фазы.

Выведем уравнения линий ликвидуса $T = f(N_B^*)$ и солидуса $T = f(N_B^{**})$ теоретически.

Уравнение Шредера, выведенное ранее, нам не подходит, т.к. там выкристаллизовывался только один компонент – тот который в данной области выступает растворителем, т.е. его больше. Выведем уравнение Шредера для случая, когда выкристаллизовывается из жидкого расплава не чистый растворитель, а твердый раствор, содержащий оба компонента.

Условия равновесия такой системы: жидкий раствор - твердый раствор $T^{кр} = T^ж$; $p^{кр} = p^ж$; $\mu_k^{кр} = \mu_k^ж$.

Следовательно, можно записать:

$$\mu_k^{o,кр}(p, T) + RT \ln N_k^{кр} \gamma_k^{кр} = \mu_k^{o,ж}(p, T) + RT \ln N_k^ж \gamma_k^ж. \quad (4.26)$$

Обозначим

$$\mu_k^{o,ж}(p, T) - \mu_k^{o,кр} = \Delta\mu_k^{o,пл}.$$

Тогда из (4.26)

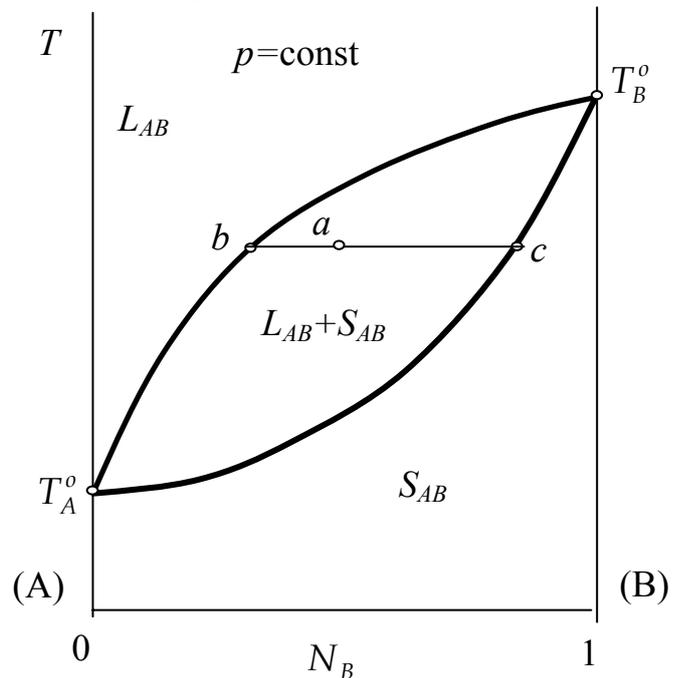


Рис. 4.31. Диаграмма плавкости системы, образующей твердые растворы

$$\ln \frac{N_k^{кр} \gamma_k^{кр}}{N_k^{ж} \gamma_k^{ж}} = \frac{\Delta \mu_k^{o,пл}}{RT}. \quad (4.27)$$

Возьмем производную от (4.27) по температуре

$$\frac{\partial \left(\ln \frac{N_k^{кр} \gamma_k^{кр}}{N_k^{ж} \gamma_k^{ж}} \right)}{\partial T} = \frac{\partial \left(\frac{\Delta \mu_k^{o,пл}}{RT} \right)}{\partial T},$$

воспользуемся уравнением Гиббса-Гельмгольца

$$\frac{\partial \left(\frac{\Delta \mu_k^{o,пл}}{RT} \right)}{\partial T} = - \frac{\Delta h_k^{o,пл}}{RT^2}$$

и тогда получим следующее выражение

$$\frac{\partial \left(\ln \frac{N_k^{кр} \gamma_k^{кр}}{N_k^{ж} \gamma_k^{ж}} \right)}{\partial T} = - \frac{\Delta h_k^{o,пл}}{RT^2}. \quad (4.28)$$

Это уравнение Шредера для системы, в которой выкристаллизовывается твердый раствор (а не чистый растворитель).

Интегральная форма этого уравнения имеет вид:

$$\ln \frac{N_k^{кр} \gamma_k^{кр}}{N_k^{ж} \gamma_k^{ж}} = \frac{\Delta h_k^{o,пл}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_k^o} \right).$$

Приняв, что и жидкий и твердый растворы ведут себя как идеальные, получим:

$$\ln \frac{N_k^{кр}}{N_k^{ж}} = \frac{\Delta h_k^{o,пл}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_k^o} \right). \quad (4.29)$$

Запишем это уравнение для каждого компонента

$$\ln \frac{N_A^{кр}}{N_A^{ж}} = \frac{\Delta h_A^{o,пл}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A^o} \right);$$

$$\ln \frac{N_B^{кр}}{N_B^{ж}} = \frac{\Delta h_B^{o,пл}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B^o} \right).$$

Чтобы получить уравнения линий ликвидуса и солидуса, преобразуем эти выражения. Обозначим, стоящие справа выражения как

$$\frac{\Delta h_A^{o,пл}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A^o} \right) = b_A;$$

$$\frac{\Delta h_B^{o,пл}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B^o} \right) = b_B.$$

Получим:

$$\ln \frac{N_A^{кр}}{N_A^{ж}} = b_A \quad \ln \frac{N_B^{кр}}{N_B^{ж}} = b_B.$$

После преобразований получим:

$$N_A^{кр} = N_A^{ж} e^{b_A} = (1 - N_B^{ж}) e^{b_A}.$$

$$N_B^{кр} = N_B^{ж} e^{b_B}.$$

Но $N_B^{кр} + N_A^{кр} = 1$, т.е. $(1 - N_B^{ж}) e^{b_A} + N_B^{ж} e^{b_B} = 1$.

В результате уравнение линии ликвидуса имеет вид:

$$N_B^{ж} = \frac{1 - e^{b_A}}{e^{b_B} - e^{b_A}}.$$

а уравнение линии солидуса

$$N_B^{кр} = N_B^{ж} e^{b_B} = \frac{e^{b_B} (1 - e^{b_A})}{e^{b_B} - e^{b_A}}.$$

При построении диаграммы сначала по некоторым, известным значениям температуры (задаваемым в диапазоне температур кристаллизации чистых веществ) определяют величины b_A и b_B , а затем при этих температурах вычисляют значения $N_B^{ж}$ и $N_B^{кр}$.

Различают три типа твердых растворов: замещения, внедрения и вычитания. В твердых растворах замещения атомы растворенного вещества (веществ) располагаются по узлам кристаллической решетки, замещая атомы растворителя. При растворении одного металла в другом всегда образуются твердые растворы замещения.

Замещение атомов никеля атомами меди в решетке никеля — пример такого раствора, причем никель способен растворять медь в любых пропорциях, т.е. давать непрерывный ряд твердых растворов (полная растворимость в твердом состоянии). Это возможно, если размеры атомов элементов отличаются не более чем на 15%.

При образовании твердого раствора внедрения атомы растворенного элемента малого радиуса располагаются в междоузлиях кристаллической решетки растворите-

ля. Твердый раствор углерода в γ -Fe (аустенит) – классический пример данного типа; атомы железа располагаются в узлах пространственной решетки, а атомы углерода занимают промежуточные позиции. По типу внедрения растворяются чаще всего неметаллы с малым атомным радиусом (H, B, C, N, O) в переходных металлах с недостроенными внутренними электронными оболочками. Если происходит растворение по типу внедрения, всегда увеличивается объем элементарной ячейки. В частности, к твердым растворам внедрения относятся аустенит и мартенсит. В многокомпонентных системах часть атомов может растворяться по типу замещения, другая – по типу внедрения. Например, в марганцовистой стали, где атомы марганца замещают атомы железа в узлах пространственной решетки, а атомы углерода занимают междоузлия. Твердые растворы вычитания образуются лишь на основе химических соединений. В таких растворах избыточные атомы растворенного элемента занимают нормальные позиции, некоторые же позиции атомов второго компонента оказываются пустыми. Твердые растворы вычитания образуются при растворении металлических компонентов в карбидах Ti, V, Zr, Nb, Ta и при растворении ионов неметаллического компонента в соединениях CoS, FeS, CoSe, CoTe, FeSe, FeTe. По типу вычитания растворяется тот компонент, частицы которого (атомы или ионы) имеют большие размеры, чем частицы второго компонента; незаполненными же оказываются позиции компонента с меньшим атомным (ионным) радиусом.

Следует отметить, что в системах с образованием твердых растворов при температурах, находящихся выше линии ликвидуса, нет твердой фазы, а при температурах ниже линии солидуса – нет жидкой. В данной системе, не имеющей разрывов непрерывности в составах твердого раствора, образуется всегда один и тот же твердый раствор переменного состава, т. е. твердый раствор одного и того же структурного типа, причем все двухкомпонентные составы кристаллизуются только в виде твердого раствора S_{AB} , а в чистом виде компоненты A и B из таких составов не выпадают.

В ходе кристаллизации при разных температурах из расплава выпадают кристаллы твердого раствора разного состава, может создаться впечатление, что полностью затвердевший расплав должен представлять собой смесь кристаллов твердого раствора разного состава. Однако при равновесных условиях (а диаграммы состояния

выражают только равновесные состояния вещества) этого не произойдет. Окончательно затвердевший расплав будет состоять только из одних однородных кристаллов твердого раствора, состав которого совпадает с составом исходного расплава. Это произойдет именно потому, что точки кривой солидуса выражают состояние равновесия системы, т. е. такое состояние, когда процесс диффузии прошел до конца. Поскольку на кривой солидуса данной температуре соответствует в равновесных условиях только один какой-то определенный состав твердого раствора, ранее выпавшие кристаллы другого состава должны исчезнуть: в результате диффузии произойдет перераспределение вещества между жидкостью и ранее выпавшими кристаллами и образуются только кристаллы состава, определяемого соответствующей температурой.

28. Диаграммы плавкости системы с ограниченной растворимостью веществ в твердом виде бывают двух видов: диаграмма с простой эвтектикой и диаграмма с перитектикой. Такого типа диаграммы имеют область или несколько областей образования твердых растворов (на предлагаемом рисунке это твердый раствор α вблизи оси чистого вещества A и твердый раствор β вблизи оси чистого вещества B (рис. 4.32). Линия ликвидуса на этой диаграмме – это линия $T_A^{\circ}ET_B^{\circ}$. Линия солидуса состоит из двух частей. Это $T_A^{\circ}E'D$ и $T_B^{\circ}E''D_1$. Эвтектическая горизонталь: $E'EE''$.

Такого типа диаграммы имеют область или несколько областей образования твердых растворов (на предлагаемом рисунке это твердый раствор α вблизи оси чистого вещества A и твердый раствор β вблизи оси чистого вещества B

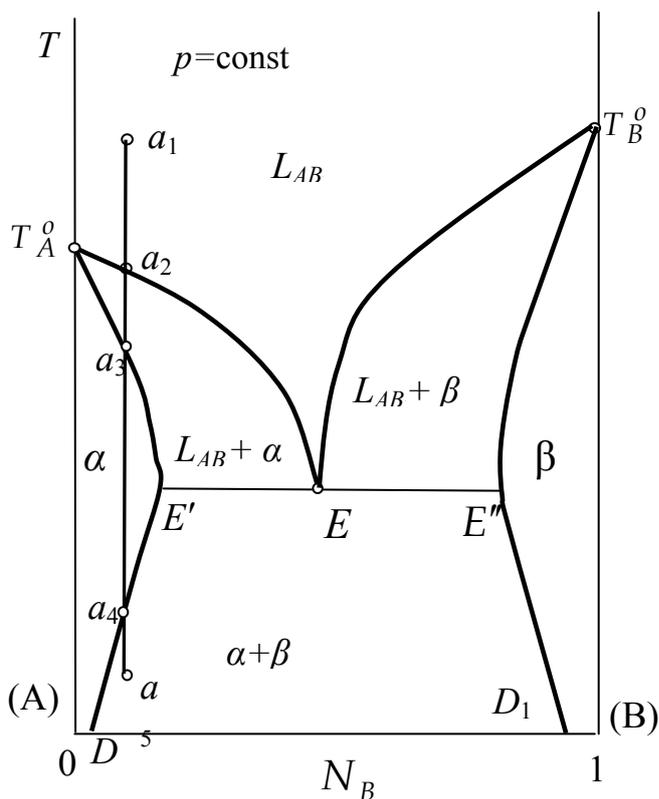


Рис. 4.32. Диаграмма плавкости системы с ограниченной растворимостью веществ в твердом виде

(рис. 4.32). Линия ликвидуса на этой диаграмме – это линия $T_A^oET_B^o$. Линия солидуса состоит из двух частей. Это $T_A^oE'D$ и $T_B^oE''D_1$. Эвтектическая горизонталь: $E'EE''$.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, характеризуемого точкой a_1 .

Участок a_1a_2 : охлаждение расплава, содержащего оба компонента.

Участок a_2a_3 : кристаллизация твердого раствора α . Двухфазная область: кристаллы твердого раствора α + расплав.

Участок a_3a_4 : расплава в системе нет, происходит охлаждение кристаллов твердого раствора.

Участок a_4a_5 : двухфазная область: кристаллы твердого раствора α + кристаллы твердого раствора β .

Иногда твердые растворы образуются не на основе чистых

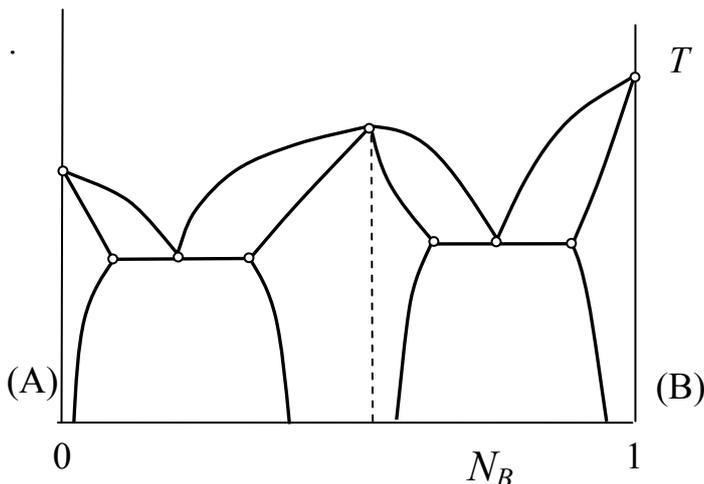


Рис. 4.33. Диаграмма плавкости с образованием дальтони́дов

компонентов, а на основе химических соединений. Если на диаграмме плавкости имеется максимум и сингулярная точка C , отвечающая одному и тому же составу при различных условиях, то такой твердый раствор образован химическим соединением, плавящимся конгруэнтно и называется *дальтони́дом* (рис. 4.33).

Примеры систем с образованием дальтони́дов

Mg–Ag; Mg–Au; Au–Zn.

Если на диаграмме плавкости имеется максимум, но он не отвечает какому-либо простому стехиометрическому соотношению компонентов системы и смещается при измерении внешних параметров, например, давления, то такие твердые растворы называются *бертоллидами* (рис.4.34).

Считается, что это твердые растворы на основе мнимых химических соединений, т.е. таких состав которых лежит за пределами границ однофазной фазы. Пример таких диаграмм системы Pb–Na; Pb–Tl; Al–Fe.

В диаграмме с перитектикой (рис.4.35) существуют две однофазные области твердых растворов: раствор α (ограничен линией $T_A^o b_3 C' b_4 D$), раствор β (ограничен линией $T_B^o C'' D_1$). Эти же линии можно считать линиями солидуса. Линия ликвидуса: $T_A^o C b_1 T_B^o$.

На рис. 4.35 показано, что находится в каждой области диаграммы.

Перитектическая горизонталь – это $CC'C''$. В каждой точке на ней в равновесии находятся три фазы: расплав состава, определяемого проекцией точки C на ось абсцисс, твердый раствор α , состава, определяемого проекцией точки C' на ось абсцисс и твердый раствор β , состава, определяемого проекцией точки C'' на ось абсцисс.

Рассмотрим охлаждение системы состава точки b . Участок bb_1 : охлаждение расплава, содержащего оба компонента A и B .

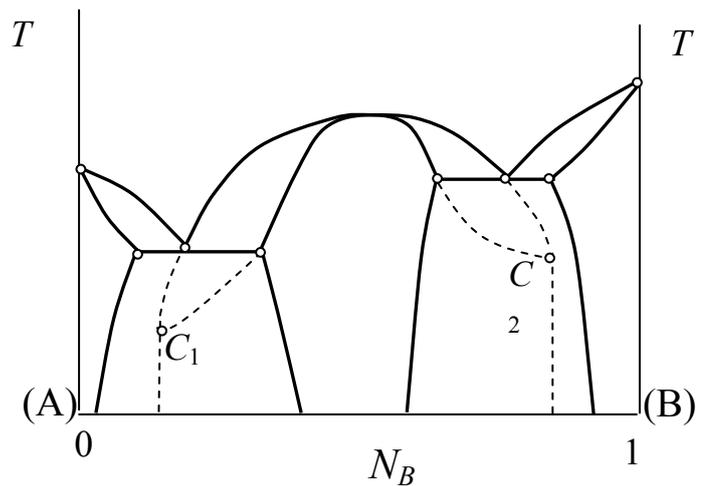


Рис.4.34. Диаграмма плавкости с образованием бертоллидов

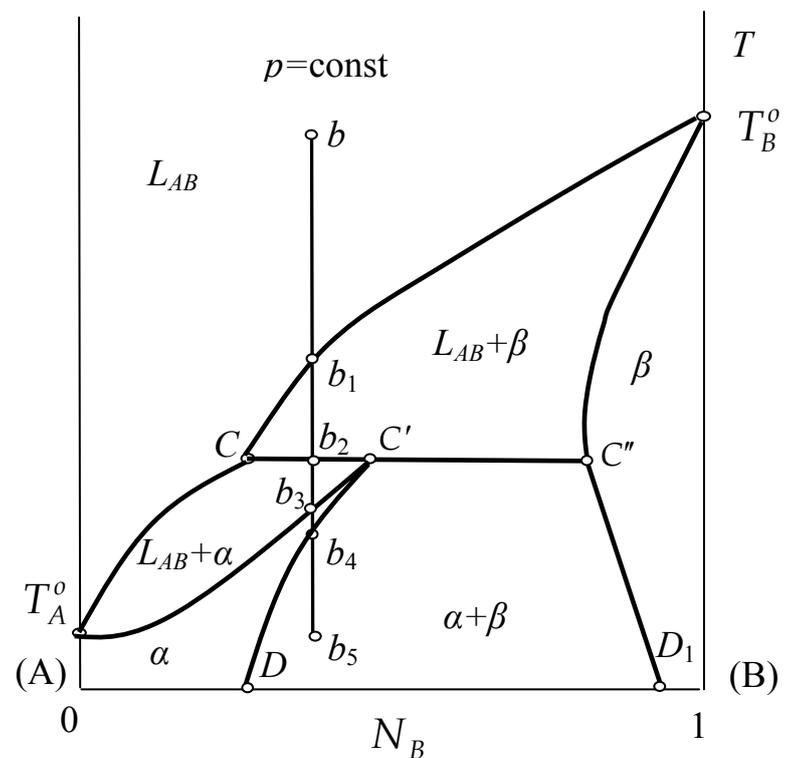


Рис. 4.35. Диаграмма плавкости с перитектикой

Участок b_1b_2 : двухфазная система: расплав + кристаллы твердого раствора β .

Температура точки b_2 : в системы три фазы: расплав, содержащий оба компонента; твердый раствор α и твердый раствор β .

При этой температуре все выпавшие ранее кристаллы твердого раствора β растворятся.

Участок b_2b_3 : продолжают образовываться и растут кристаллы твердого раствора α . Область на диаграмме гетерогенная: расплав + твердый раствор α .

Участок b_3b_4 : охлаждение твердого раствора α .

Участок b_4b_5 : система снова переходит в двухфазную область: кристаллы твердого раствора α и кристаллы твердого раствора β .

29. Растворимость жидкостей в жидкостях зависит от природы растворителя и растворенного вещества, температуры, присутствия в растворе посторонних веществ. Есть системы с неограниченной растворимостью, ограниченной растворимостью и полной взаимной нерастворимостью жидкостей.

Ограниченная растворимость жидкостей в жидкостях наблюдается при значительных отклонениях поведения растворов от идеальности. *Критическая точка растворения (критическая температура растворения)* – это температура, при которой составы двух равновесных жидких фаз одинаковы. Кривая расслоения делит диаграмму на две области: гомогенную и гетерогенную. Гомогенная область – это раствор двух жидкостей.

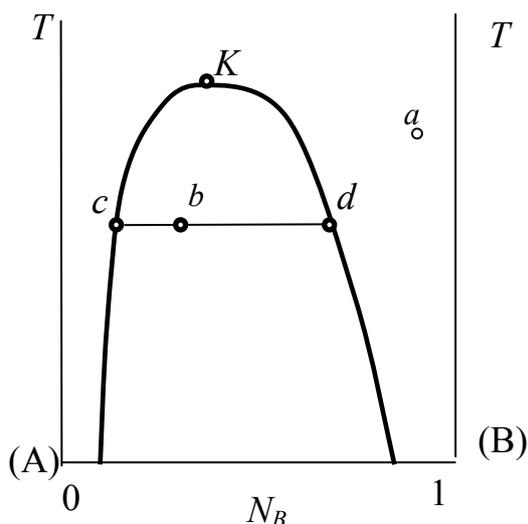


Рис. 4.36. Диаграмма растворимости жидкостей с верхней критической точкой

Гетерогенная область – это смесь (не раствор!) двух растворов, составы которых определяются по *ноде*, проведенной через интересующую нас точку. Относительное количество фаз, находящихся в равновесии в гетерогенной области, определяется по правилу рычага.

На рис. 4.36 приведена диаграмма состояния в системе вода (A) – фенол (B). Эта диаграмма с верхней критической точкой. Как найти составы фаз в разных точ-

ках диаграммы? В точке a система гомогенна – это раствор. Состав можно найти, опуская перпендикуляр на ось состава.

В точке b система гетерогенна: это смесь двух жидкостей. Причем это не чистые вещества A и B , а два раствора, каждый из которых содержит и A и B в разных количествах. Состав этих растворов можно определить по диаграмме. Состав одного будет соответствовать составу точки c ; состав другого раствора будет соответствовать составу точки d .

На рис. 4.37 показана диаграмма с нижней критической точкой. Эта диаграмма наблюдается в системе вода (A) – триметилпиридин (B). А на рис. 4.38 приведена диаграмма с двумя критическими точками: верхней и нижней. Эта диаграмма соответствует системе вода (A) – никотин (B). При нагревании такой системы, первоначальное состояние которой соответствует точке a будут происходить следующие процессы: при температуре точки b гомогенная система раствор воды и никотина перейдет в гетерогенную и будет состоять из двух жидких растворов. Один раствор воды и никотина будет иметь состав точки b , второй – точки b_1 . При температуре точки c система продолжает оставаться гетерогенной, но составы жидких фаз будут другими: состав одной жидкой фазы соответствует точке c_1 ; состав другой жидкой фазы будет соответствовать составу точки c_2 . Система будет продолжать оставаться ге-

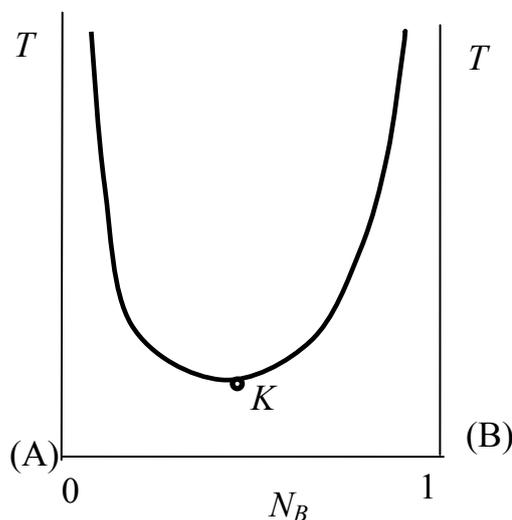


Рис. 4.37. Диаграмма растворимости жидкостей с нижней критической точкой

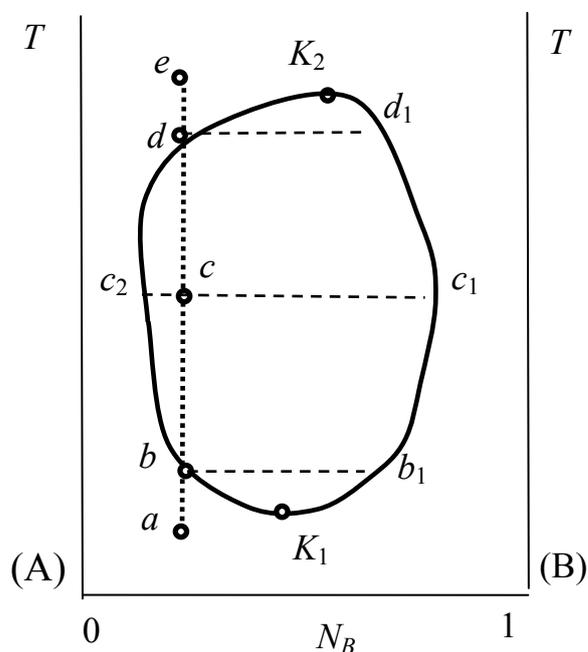


Рис. 4.38. Диаграмма растворимости жидкостей с двумя критическими точками

терогенной вплоть до температуры точки d . Выше температуры точки d система будет гомогенной, это будет раствор воды и никотина. Состав этого раствора будет соответствовать точке e , т.е. будет такой же, как и в точке a .

В общем случае фазовые диаграммы двух ограниченно смешивающихся жидкостей должны иметь обе критические точки (критические температуры растворения). Но в реальных условиях отсутствие нижней критической точки растворения связано с тем, что она лежит ниже температуры замерзания одного из компонентов отсутствие верхней критической температуры растворения связано с тем, что она лежит выше температуры кипения одного из компонентов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кузнецова Е. М. Физическая химия в вопросах и ответах / Е. М. Кузнецова [и др.]; под ред. проф. К.В. Топчиевой и проф. Н.В. Федорович. –М.: Издательство МГУ, 1981. – 264 с.
2. Еремин В. В. Основы физической химии: учебн. пособие: в 2 ч. Ч.1: Теория / В.В.Еремин [и др.] . – 2-е изд., перераб. и доп.– М.:БИНОМ. Лаборатория знаний. 2013. –320 с.
3. Еремин В. В. Основы физической химии: учебн. пособие: в 2 ч. Ч.1: Задачи / В.В.Еремин [и др.] . – 2-е изд., перераб. и доп.– М.:БИНОМ. Лаборатория знаний. 2013. –263 с.
4. Кудряшева Н. С. Физическая химия: учебник для бакалавров/ Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. –М.:Издательство Юрайт, 2012.–340 с.– Серия : Бакалавр. Базовый курс.
5. Стромберг А. Г. Физическая химия: учебник для хим. спец. вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко; [под ред. А. Г. Стромберга]. 6-е изд., – М. Высшая школа, 2006. – 527 с.: ил. –Рек. М-вом образования РФ. Библиогр. : с. 511-515. (а также ранние издания).
6. Основы физической химии /Горшков В. И., Кузнецов И. А. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2006. – 407 с.
7. Пригожин И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефей; пер.с англ.–2-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.–533 с.

8. Эткинс П., Дж. Де Паула Физическая химия В 3-х ч. Ч.1: Равновесная термодинамика / пер. с англ. И. А. Успенской, В. А. Иванова.- М.: Мир, 2007.-494 с.

9. Практикум по физической химии. Термодинамика: учеб. Пособие для студ. Учреждений высш. Проф. Образования / [Е. П. Агеев и др.]; под ред. Е. П. Агеева, В. В. Лунина.- М.: Издательский центр «Академия», 2010. – 224 с.

10. Михайлов В. А. Химическое равновесие: учебное пособие / В. А. Михайлов, О. В. Сорокина, Е. В. Савинкова, М. Н. Давыдова; под ред. Академика РАН А. Ю. Цивадзе. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 197 с.

11. Лундин А. Б. Стехиометрия сложных химических превращений: учеб. пособие/ А. Б. Лундин. Екатеринбург: УрФУ, 2010. 141 с.

12. Физическая химия. Кн. 1, Строение вещества. Термодинамика : Учеб. Пособие для вузов: В 2-х кн. / Ред. К.С. Краснов. – 3-е изд., испр. – М. : Высшая школа, 2001. – 512 с. : ил. – Рек. М-вом образования РФ.

13. Краткий справочник физико-химических величин. /под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой СПб.: «Иван Федоров», 2003. –240 с.

14. Ипполитов Е. Г., Артемов А. В., Батраков В. В. Физическая химия. М.: изд. Центр «Академия», 2005. – 448 с.

15. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. И.: Мир, 2002. – 461 с.

16. Зимон, А.Д. Физическая химия: Учебник для вузов.- М.: Агар, 2003, –320 с

17. Карякин, Н. В. Основы химической термодинамики: Учеб.пособие для вузов. М.: Издательский центр «Академия», 2003. -464 с.

18. Салем, Р.Р. Физическая химия. Термодинамика : учеб. Пособие для вузов / Р. Р. Салем. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 352 с.

19. Основы физической химии. Теория и задачи: Учеб. пособие для вузов / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунина.-М.: Издательство «Экзамен», 2005. - 480 с

20. Термодинамика для химиков / Н. М. Бажин, В. А. Иванченко, В. Н. Пармон. – М. Химия. КолосС, 2004. – 416 с
21. Шершавина, А. А. Физическая и коллоидная химия. Методы физико-химического анализа: учеб.пособие / А. А. Шершавина. – М.: Новое знание, 2005. – 800 с.
22. Тиноко И. Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках / И. Тиноко, К. Зауэр, Дж. Вэнг, Дж. Паглиси; пер. с англ. М.: Техносфера, 2005. – 744 с.
23. Практикум по физической химии: Учебное пособие под ред. М. И. Гельфмана.– СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.
24. Белик В. В. Физическая и коллоидная химия: Учебник / В.В. Белик, К. И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2005.– 288 с.
25. Глазов, В.М. Основы физической химии: Учеб.пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1981. – 456 с.
26. Булатов, Н. К. Термодинамическое описание растворов и парожидкостных равновесий: учебно-методическое пособие / Н. К. Булатов, Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013.–66 с.

Оглавление	Стр.
Введение	3
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	
1.1. Первое начало термодинамики. Теплоемкость	4
1.2. Второй закон термодинамики. Расчет изменений энтропии в системах без химического превращения	14
1.3. Характеристические функции. Соотношение Максвелла	25
2. ГОМОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ	
2.1. Гомогенные однокомпонентные системы	42
2.2. Гомогенные многокомпонентные системы	56
3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ	
3.1. Расчет изменений экстенсивных свойств системы в ходе химической реакции	78
3.2. Химическое равновесие	91
3.3. Описание многокомпонентных систем с одновременно протекающими реакциями	113
4. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ	
4.1. Фазовое равновесие в однокомпонентных системах	134
4.2. Фазовое равновесие в многокомпонентных системах	164
Библиографический список	214

Учебное издание

**Химическая термодинамика
в вопросах и ответах**

Составители: **Степановских** Елена Ивановна
Брусницына Людмила Александровна
Маскаева Лариса Николаевна

Редактор А.В.Назарова

Компьютерный набор *Е. И. Степановских*
Компьютерная верстка *Н.С. Филипповой*

Подписано в печать 25.10.2013 Формат 60x90 1/16.
Офсетная печать. Усл. печ. л. 13,0
Тираж 50 экз. Заказ № 529.

Типография «Уральский центр академического обслуживания»
620028, Екатеринбург, ул.Крылова, 27