



А. Ю. Зуев
Д. С. Цветков

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Учебник



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА



А. Ю. Зуев, Д. С. Цветков

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Учебник

Рекомендовано методическим советом УрФУ
в качестве учебника для студентов вуза,
обучающихся по направлениям подготовки
04.03.01 «Химия», 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов»
и по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2020

УДК 544.3(075.8)
ББК 24.53я73
3-93

Серия «Учебник УрФУ» основана в 2017 году

Редакционная коллегия серии:
кандидат технических наук *Е. В. Вострецова*,
кандидат химических наук *Е. С. Буянова*,
И. Ю. Плотникова (ответственный секретарь серии)

Р е ц е н з е н т ы:
лаборатория химической термодинамики химического факультета
Московского государственного университета
(заведующий лабораторией доктор химических наук, профессор *И. А. Успенская*);
И. А. Леонидов, кандидат химических наук, старший научный сотрудник,
ведущий научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН

Зуев, А. Ю.

3-93 Химическая термодинамика : учебник / А. Ю. Зуев, Д. С. Цветков ;
Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Ураль-
ский федеральный университет. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2020. –
183 с. – Библиогр.: с. 182. – 150 экз. – ISBN 978-5-7996-3029-4. – Текст :
непосредственный.

ISBN 978-5-7996-3029-4

В учебнике последовательно и подробно излагаются основы равновесной химической термодинамики в полном соответствии с ее современным состоянием.

Для студентов химических направлений подготовки, а также для всех, кто хочет самостоятельно познакомиться с аппаратом равновесной химической термодинамики и заинтересован в приобретении навыков по применению этого аппарата для решения химических и материаловедческих задач.

УДК 544.3(075.8)
ББК 24.53я73

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
1. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ	6
1.1. Основные понятия и определения	6
1.2. Математическое описание функций состояния в термодинамике	10
1.3. Первое начало термодинамики и его приложения	12
1.4. Законы термохимии	22
2. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ	26
2.1. Направленность процессов. Энтропия. Цикл Карно	26
2.2. Калорические выражения второго начала термодинамики. Связь энтропии с другими термодинамическими свойствами	32
2.3. Изменение энтропии в простейших процессах с участием идеального газа	35
2.4. Изменение энтропии при смешении идеальных газов	38
2.5. Изменение энтропии в процессах с участием реального газа	39
2.6. Изменение энтропии в процессах нагревания и фазовых переходов индивидуальных веществ	40
2.7. Вычисление абсолютных значений энтропии	41
2.8. Статистический смысл энтропии	43
2.9. Изменение энтропии при протекании химических реакций	46
3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ В ТЕРМОДИНАМИКЕ	48
3.1. Критерии направленности самопроизвольных процессов в закрытых системах без протекания химических реакций. Характеристические функции	48
3.2. Критерии направленности самопроизвольных процессов в открытых и закрытых системах	57
3.2.1. Изменение состава без протекания химической реакции в открытой системе	58
3.2.2. Изменение состава закрытой системы при протекании химической реакции	63
3.3. Термодинамические потенциалы	65
3.4. Изменение функции Гиббса в химической реакции	66
4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	71
4.1. Условия равновесия химической реакции	71
4.2. Равновесие гомогенной химической реакции. Уравнение, изотермы. Константа равновесия	71
4.3. Равновесие гетерогенной химической реакции. Уравнение изотермы. Константа равновесия	76

4.4. Влияние температуры на положение равновесия химической реакции. Уравнение изобары Вант–Гоффа	77
4.5. Влияние общего давления на положение равновесия химической реакции	80
4.6. Влияние добавки инертного газа на положение равновесия химической реакции	81
4.7. Расчет равновесия химической реакции по ее константе равновесия	82
4.8. Расчет равновесия химической реакции посредством минимизации функции Гиббса реакционной системы	85
5. ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ	89
5.1. Основные понятия и определения	89
5.2. Условие равновесия в гетерогенной системе	90
5.3. Правило фаз Гиббса	93
5.4. Термодинамическая классификация фазовых переходов	94
5.5. Уравнение Клаузиуса–Клапейрона для фазовых переходов первого рода в однокомпонентной системе	97
5.6. Термодинамическое обоснование диаграмм состояния гетерогенных систем ...	98
5.6.1. Диаграммы состояния однокомпонентных систем	98
5.6.2. Диаграммы состояния двухкомпонентной системы	104
5.7. Построение и анализ диаграмм состояния	113
6. РАСТВОРЫ	117
6.1. Основные понятия и определения	117
6.2. Парциальные мольные величины экстенсивных свойств растворов. Уравнение Гиббса–Дюгема	118
6.3. Термодинамика образования идеальных растворов	120
6.4. Методы определения парциальных мольных величин	124
6.5. Давления пара компонента над раствором. Законы Рауля и Генри	126
6.6. Зависимость идеальной растворимости газов в жидкости от температуры ...	130
6.7. Зависимость идеальной растворимости твердых тел в жидкости от температуры	131
6.8. Повышение температуры кипения раствора: явление эбулиоскопии	133
6.9. Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем: явление криоскопии	136
6.10. Осмотическое давление раствора	139
6.11. Реальные растворы. Активность и коэффициент активности. Стандартное состояние	143
6.12. Реальные растворы. Состав раствора и равновесного с ним пара. Законы Гиббса–Коновалова	148
Приложение 1	155
Приложение 2	156
Приложение 3	165
Библиографический список	182

ПРЕДИСЛОВИЕ

Физическая химия, возникшая на стыке двух фундаментальных разделов естествознания – физики и химии, устанавливает взаимосвязь между протеканием химических реакций и изменением энергии, занимается проблемами строения вещества и его свойствами в различных состояниях. В процессе становления физической химии такие ее разделы, как химическая термодинамика, кинетика и катализ, квантовая химия, электрохимия, кристаллохимия, химия твердого состояния, радиохимия и др., выделились в самостоятельные научные направления. Будучи вполне самостоятельными, каждое из этих направлений связано с другими областями химического знания и входит в определенную иерархическую систему химических наук, которая и образует современную химию. Единой универсальной связкой этих наук являются методы физической химии.

Подготовка специалистов-химиков включает освоение ими всех основных разделов физической химии, в том числе аппарата термодинамики и различных модельных подходов, а также приобретение навыков и умений по применению этих методов на практике для решения химических и материаловедческих задач.

Предлагаемый учебник написан на основе материалов лекций, читаемых одним из авторов на протяжении более чем десяти лет студентам сначала химического факультета Уральского госуниверситета (до 2011 г.), а затем студентам химических направлений подготовки Института естественных наук и математики. В учебнике обобщается многолетний опыт работы кафедры физической и неорганической химии (до 2016 г. – физической химии), он является теоретическим руководством для освоения курса «Химическая термодинамика и равновесие» модуля «Физическая химия» при подготовке к коллоквиумам и экзамену, а также другим мероприятиям текущей и промежуточной аттестаций. Содержание учебника полностью соответствует программе дисциплины «Химическая термодинамика и равновесие».

При подготовке к коллоквиумам, контрольным работам, а также к другим практическим мероприятиям текущей и промежуточной аттестации рекомендуется дополнительно использовать книги «Физическая химия: руководство для самостоятельной работы студентов» (Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017) и «Физическая химия: практикум» (Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018). В состав авторских коллективов этих учебных изданий входят также авторы предлагаемого учебника.

Учебник дополнен приложениями, в которых приведены исходные коды программ, написанных в среде компьютерной математики Maple и предназначенных для расчета химического равновесия в случае независимого протекания нескольких химических реакций, а также необходимая справочная термодинамическая информация.

1. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ

Теория производит тем сильнее впечатление, чем проще ее исходные постулаты, чем разнообразнее факты, которые она объясняет, и чем шире область ее применения. Именно поэтому классическая термодинамика произвела на меня сильное впечатление. Это единственная физическая теория общего содержания, которая никогда не будет опровергнута в рамках применимости ее основных постулатов.

А. Эйнштейн

1.1. Основные понятия и определения

В основе классической термодинамики лежит небольшое число постулатов, полученных в результате обобщения огромного опыта человечества. В частности, появление закона сохранения энергии для термодинамических систем (первого начала (закона) термодинамики) связано с безуспешными, но продолжительными попытками построения вечного двигателя первого рода – совершающего работу без затраты энергии извне. Закон, определяющий направление рассеяния энергии (второе начало (закон) термодинамики), постулирует критерии самопроизвольного развития систем и достижения конечного (равновесного) состояния. Важно понимать, что эти законы носят наиболее общий характер и, следовательно, не могут быть выведены из других положений, а их справедливость доказывается тем, что в рамках их применимости все наблюдаемые факты и явления не противоречат им. На основе этих двух постулатов логическим и математическим путем устанавливается множество частных следствий, позволяющих предсказать (рассчитать) возможные направления химических и физических процессов, равновесные состояния и свойства систем (веществ).

Термодинамическая система – совокупность материальных тел, содержащихся внутри заданных границ, которые могут быть либо реальными, либо воображаемыми.

Системы классифицируются по свойствам:

- *изолированные системы* – не обмениваются со средой ни веществом, ни энергией;
- *закрытые системы* – не обмениваются со средой веществом, но обмениваются энергией;
- *открытые системы* – обмениваются со средой и веществом, и энергией.

Закрытые системы, в свою очередь, часто подразделяют на адиабатические и замкнутые. *Адиабатические системы* не обмениваются со средой веществом, но обмениваются энергией только в форме работы. *Замкнутые системы* не обмениваются со средой веществом, но обмениваются энергией только в форме теплоты.

Энергия – общая количественная мера различных форм движения материи.

Внутренняя энергия системы, U – часть полной энергии системы, включающая энергию всех видов движения и взаимодействия частиц, составляющих систему.

Энергия системы может изменяться либо в форме теплоты, либо в форме работы.

Теплота, Q – изменение энергии, осуществляемое через хаотическое (неупорядоченное) движение частиц.

Работа, W (от англ. *work*) – изменение энергии, которое осуществляется в виде упорядоченного движения:

$$\delta W = p dV \pm \sum_i F_i dx_i,$$

где первое слагаемое представляет собой механическую работу против внешнего давления ($\delta W = F dl = p s dl = p dV$; F , l , p и s – сила, перемещение под действием силы, давление и площадь соответственно), а второе – коллективное слагаемое, где F_i – обобщенная сила, вызывающая изменение x_i (обобщенной координаты), представляет собой сумму всех полезных видов работы, в том числе электрической ($\delta W = \varphi dq$; φ и q – электрический потенциал и заряд), магнитного поля ($\delta W = H dB$; H и B – напряженность магнитного поля и вектор магнитной индукции), сил поверхностного натяжения ($\delta W = \sigma ds$; σ и s – поверхностное натяжение и площадь создаваемой поверхности) и т. д.

Выбор знаков. В термодинамике положительным считается такое изменение энергии, которое отвечает увеличению U в системе, т. е. $dU > 0$. Отсюда подводимая к системе извне теплота также положительна ($\delta Q > 0$). Знак любой полезной работы определяется аналогично (если $dU > 0$, то $\delta W > 0$). В то же время механическая работа считается положительной, если система совершает работу над окружающей средой, т. е. $\delta W > 0$, если $dV > 0$ и $dU < 0$.

Параметры системы – ее свойства, выраженные количественно. Важно, что эти свойства характеризуют всю систему как единое целое, состоящее из огромного числа составляющих микрочастиц. Параметры делятся на интенсивные, т. е. не зависящие от размера системы, и экстенсивные, которые зависят от ее размера. Немецкий философ Георг Вильгельм Фридрих Гегель ввел в 1813 г. эти понятия в труде «Наука логики».

Экстенсивные свойства обладают свойством аддитивности, т. е. величина экстенсивного свойства системы складывается из значений этого

свойства для отдельных подсистем, из которых составлена эта система (по Гегелю, экстенсивные свойства определяются через самих себя). Примеры: объем (V), масса (m), число молей (n).

Интенсивные свойства не обладают свойством аддитивности, а определяются в окрестностях некоторой точки в системе. Важно, что в состоянии равновесия значение интенсивного свойства одно и то же для всей системы. Примеры: давление (p), температура (T), теплоемкость (c), плотность (ρ).

Остановимся подробнее на температуре. Температура определяет степень нагретости физического тела. Нетривиальность понятия «температура» отметил (1690) еще английский мыслитель и философ Джон Локк в своем труде «Опыт о человеческом разумении», где описал эксперимент с тремя чашками, наполненными водой – холодной, теплой и горячей. Если поместить левую руку в холодную воду, а правую – в горячую, то человеческий мозг адекватно обрабатывает сенсорные сигналы, идущие от кожи рук, воспроизводя понятия холодного и горячего. Однако если обе руки после этого поместить в чашку с теплой водой, то мозг воспринимает сигналы от рук по-разному: от левой руки – что вода горячая, от правой – что она холодная.

Первый прибор для визуальной оценки температуры, термоскоп, предложил еще в 1592 г. великий итальянский астроном, математик и основатель экспериментальной физики Галилео Галилей. Несмотря на это, термометрия – определение температуры с помощью специального устройства, термометра, – была обоснована относительно недавно (1931) английским физиком-теоретиком Ральфом Говардом Фаулером в сформулированном им принципе (постулате) *транзитивности термического равновесия*: если два тела независимо друг от друга находятся в термическом равновесии с третьим телом, то они находятся в термическом равновесии друг с другом. В силу основополагающего значения этого принципа его еще иногда называют нулевым началом термодинамики.

С помощью термоскопа был продемонстрирован основной прием, лежащий в основе измерения, – изменение объема или давления термометрического тела при изменении температуры. Термоскоп представлял собой круглую колбу с узким длинным горлом, помещенную в чашку, наполненную водой. Вода за счет капиллярных сил поднималась в горло, и мениск устанавливался на определенной высоте, соответствующей данной температуре окружающей среды. При нагревании колбы объем воздуха, заключенного в ней, увеличивается при постоянном внешнем давлении в соответствии с уравнением состояния идеального газа, следовательно, мениск (визуально определяемая граница раздела жидкости и воздуха) опускается вниз. При охлаждении объем воздуха уменьшается и мениск поднимается вверх.

У термоскопа был единственный, но принципиальный недостаток – отсутствие шкалы, что не позволяло проводить количественные измерения. Позже (середина XVII в.) термоскоп Галилея был усовершенствован во Фло-

рентийской академии наук. Флорентийский термометр внешне напоминал современные жидкостные термометры (запаянная узкая трубочка, имеющая внизу шароподобное расширение и заполненная окрашенной жидкостью), но страдал недостатком своего предшественника – отсутствием шкалы. Первая шкала была предложена (1701) великим английским физиком, математиком и алхимиком Исааком Ньютоном для проведения теплофизических исследований. В качестве термометрической жидкости было выбрано льняное масло. За ноль градусов Ньютон взял температуру замерзания пресной (чистой) воды, а температуру человеческого тела он в своей шкале принял за 12 градусов. Таким образом, нормальная температура кипения воды по шкале Ньютона равняется 33 градусам ($^{\circ}\text{N}$).

Дальнейшее развитие температурной шкалы связано с немецким ученым Габриелем Фаренгейтом, который предложил (1724) свою шкалу, в которой за ноль была принята температура смеси воды, льда и хлорида аммония (соответствует примерно -17.8°C), а температура тела здорового человека, измеренная во рту, равнялась $+96$ градусам Фаренгейта ($^{\circ}\text{F}$). Таким образом, в шкале Фаренгейта нормальная температура таяния льда равна $+32^{\circ}\text{F}$, а нормальная температура кипения воды $+212^{\circ}\text{F}$.

Шведский астроном, геолог и метеоролог Андерс Цельсий разработал (1742) новую температурную шкалу. Первоначально в ней за ноль была принята точка кипения воды, а за 100°C – нормальная температура замерзания воды (точка плавления льда). Однако стараниями шведского ботаника Карла Линнея и астронома Мортена Штремера шкала стала использоваться в перевернутом виде (за 0°C была принята нормальная температура замерзания воды (таяния льда), а за 100°C – кипения воды). В таком виде шкала, названная в честь Цельсия, используется в настоящее время. Стоит отметить, что она была «узаконена» относительно недавно (1948) на IX Генеральной конференции по мерам и весам. Помимо перечисленных шкал использовались в разное время шкалы Реомюра, Ранкина, Ремера и Делиля. В термодинамике используется абсолютная шкала температур, где температура измеряется в градусах Кельвина (К), существование которой вытекает из второго начала термодинамики и которая по этой причине будет обсуждаться позже.

Температуру можно определить по температурной зависимости давления газа, которая при постоянном объеме является линейной. Поэтому давление газа при $V = \text{const}$ можно принять в качестве количественной меры температуры. Соединив сосуд, в котором находится газ, с манометром и проградуировав прибор, можно измерять температуру по показаниям манометра. Такое устройство называется газовым термометром. В широких пределах температур и при не очень высоких давлениях различные газы ведут себя как идеальный газ, следовательно, температурный коэффициент давления разных газов примерно совпадает, поэтому такой способ измерения температуры с помощью газового термометра применяется независимо от свойств конкретного газа,

используемого в термометре в качестве рабочего тела. По этой причине шкала температур газового термометра совпадает с абсолютной шкалой температур. Газовыми термометрами обычно пользуются только для установления эталонных значений температуры, таких как тройная точка воды, температуры плавления некоторых чистых металлов и др.

Состояние системы определяется заданием набора параметров с известными значениями.

Термодинамический процесс – изменение значений параметров в заданном наборе при переходе системы из начального состояния в конечное. Если начальное и конечное состояния совпадают, то такой процесс называется *циклическим*.

Состояние равновесия системы – состояние, в котором значения параметров в течение времени остаются неизменными и это не вызвано протеканием компенсирующего процесса между системой и окружающей средой.

Обратимый процесс – процесс, протекающий через последовательность бесконечно близко примыкающих друг к другу состояний равновесия.

Самопроизвольный процесс – процесс, протекающий в системе в отсутствие внешнего воздействия.

Если свойство системы не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы, то оно называется свойством или функцией состояния.

1.2. Математическое описание функций состояния в термодинамике

В термодинамике функцией состояния называется функция, бесконечно малое изменение которой является полным дифференциалом. Если $z = f(x, y)$, то

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy, \quad (1.1)$$

где частные производные не обязательно являются функциями состояния.

Отметим, что если бесконечно малое изменение некоторого свойства z не является полным дифференциалом, то оно обозначается с использованием строчной греческой буквы δ как δz .

В конечном процессе изменение функции состояния z определяется формулой Ньютона–Лейбница

$$\Delta z = \int_{z_1}^{z_2} f(z) dz = F(z_2) - F(z_1), \quad (1.2)$$

где $F(z)$ – первообразная, определяемая как $F'(z) = f(z)$.

Если $f(z) = z^n$, то $F(z) = \frac{z^{n+1}}{n+1}$, так как $F'(z) = \frac{n+1}{n+1} z^n = f(z)$.

Согласно теореме Коши вторые смешанные производные функции состояния, взятые в различном порядке, равны

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \right) = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \right). \quad (1.3)$$

Согласно цепочному соотношению Эйлера произведение производных, взятых по кругу, определяется как

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = -1. \quad (1.4)$$

Уравнение состояния – уравнение математической связи термодинамических параметров в состоянии равновесия системы.

Различают два типа уравнений состояния – *термические* и *калорические*. Первые связывают температуру с другими параметрами системы, а вторые – внутреннюю энергию, энтальпию или теплоемкость (свойства, исторически определяемые в калориях) с температурой. Для такой простейшей системы, как *идеальный газ*, термическим уравнением состояния является известное уравнение Менделеева – Клапейрона, $pV = nRT$, а калорическим является линейное по отношению к температуре выражение для внутренней энергии $U = U_0 + c_V T$.

Примечательно, что для формулирования уравнения Менделеева – Клапейрона понадобилось более двухсот лет. Англичанин Роберт Бойль (1662) и независимо от него француз Эдмон Мариотт (1676) установили, что при постоянной температуре $(pV)_T = \text{const}$. Более чем через сто лет француз Жак Александр Сезар Шарль (1787) и независимо от него, чуть позже, француз Жозеф

Луи Гей-Люссак установили, что при постоянном давлении $\left(\frac{V}{T} \right)_p = \text{const}'$.

Объединив оба закона, можно получить $\left(\frac{pV}{T} \right) = \text{const}''$. В принципе это уже уравнение состояния идеального газа в неявной форме. Далее Бенуа Поль Эмиль Клапейрон установил, что const'' зависит от количества вещества и поэтому $\left(\frac{pV}{T} \right) = \text{const}''' n$. Позже Дмитрий Иванович Менделеев определил, что

$\text{const}''' = R$, где R – универсальная газовая постоянная, что позволило окончательно сформулировать вышеупомянутое уравнение Менделеева – Клапейрона.

Первым уравнением реального газа, т. е. такого газа, между частицами которого есть взаимодействие, а сами частицы имеют ненулевой объем, было уравнение Клаузиуса $p(V - nb) = nRT$. Голландский ученый Йоханнес Дидерик Ван-дер-Ваальс в своей диссертационной работе предложил (1873) уравнение с учетом реального размера молекул и межмолекулярного взаимодей-

ствия $\left(p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right) (V - nb) = nRT$, где a и b – параметры Ван-дер-Ваальса, определяющие силы межмолекулярного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса) и собственный объем молекул соответственно.

Известны другие уравнения состояния, например, уравнение Бертло:

$\left(p + \frac{a}{T} \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right) (V - nb) = nRT$, предложенное (1899) французским ученым Даниелем Бертло как модификация уравнения Ван-дер-Ваальса; уравнение Ди-

теричи: $p = \frac{e^{-\frac{a \cdot n}{RTV}}}{(V - nb)} nRT$, предложенное немецким физиком Конрадом Ди-

теричи; вириальное уравнение $pV = nRT \left(1 + \frac{c}{V} + \frac{d}{V^2} + \frac{g}{V^3} + \dots \right)$, где параметры (вириальные коэффициенты) c , d и другие зависят только от температуры (впервые оно предложено (1885) П. А. Тиссенем, но получило основное развитие (1901) в работах голландского физика Хейке Камерлинг-Оннеса) и др.

1.3. Первое начало термодинамики и его приложения

Первый закон термодинамики выражает универсальный закон сохранения энергии в применении к термодинамическим системам. Еще в античные времена существовала максима, согласно которой окружающий людей мир не создан никем из людей и никем из богов, «а есть, был и будет вечным огнем, мерами затухающим и мерами возгорающимся».

Великий греческий математик и механик Герон Александрийский в своем трактате «Пневматика» описал (примерно I в. н. э.) эолипил (ветряной шар), представлявший собой первую паровую турбину – шар, приводимый во вращение силой струи водяного пара, образующегося при нагревании на костре водяного котла. Эолипил дает наглядное представление об эквивалентности теплоты (горения дров) и работы (вращения шара). Однако такой вывод был сделан только спустя почти две тысячи лет, практически одновременно и независимо друг от друга немецким судовым врачом Юлиусом Робертом фон Майером (1842) и английским физиком Джеймсом Прескоттом Джоулем (1843).

Джоуль искал подтверждение закона сохранения энергии путем определения механического эквивалента теплоты. В его опыте посредством термометра определялся нагрев хорошо очищенной воды, в которую погружен соленоид с железным сердечником, приводимым в действие грузом известной массы, опускающимся через систему блоков. Сопоставив механическую работу, совершенную грузом под действием силы тяжести, с вызванным этой работой повышением температуры воды, Джоуль определил искомую связь – количество теплоты, которое необходимо для нагревания 1 английского фунта воды на 1 градус по Фаренгейту и которое равно может быть превращено в механическую силу, способную совершить механическую работу по подъему 838 фунтов массы на вертикальную высоту в 1 фут. Этот вывод был представлен (1843) Джоулем в работе «Об электрической природе химического тепла», опубликованной в английском «Философском журнале».

В переводе в международную систему единиц СИ работа в 4.51 Дж эквивалентна 1 кал теплоты. Стоит отметить, что это соотношение Джоулем пересматривалось неоднократно, согласно его последнему уточнению (1850) 1 кал теплоты эквивалентна 4.159 Дж работы при пересчете в системе СИ. Согласно современным представлениям 1 кал теплоты (количество теплоты, необходимое для нагрева 1 г чистой воды от 14.5 до 15.5 °С при внешнем давлении в 1 атм) эквивалентна 4.184 Дж.

В качестве судового врача Майер совершил путешествие на остров Яву. В процессе лечения матросов кровопусканием он обратил внимание на то, что венозная кровь на Экваторе была светлее, чем она обычно бывает в северных широтах, приближаясь по яркости к артериальной крови. На основании этого он предположил, что температурная разница между собственным теплом организма и теплом окружающей среды должна находиться в количественном соотношении с разницей в цвете обоих видов крови, т. е. артериальной и венозной. Эта разница в цвете является выражением размера потребления кислорода или силы процесса сгорания, происходящего в организме. Майер представил свои наблюдения и выводы в работе «Замечания о силах неживой природы», опубликованной (1842) в журнале «Анналы химии и фармации», в которой обосновал эквивалентность теплоты и работы, приблизительно оценив их эквивалент. Однако работа Майера оставалась незамеченной до тех пор, пока Рудольф Клаузиус не обратил (1862) на нее внимание и не привлек к ней внимание научной общественности. С этого времени был установлен паритет Джоуля и Майера в формулировке первого начала термодинамики.

Интересно отметить, что великий русский ученый Михаил Васильевич Ломоносов в письме к Л. Эйлеру еще в 1748 г. сформулировал всеобщий принцип сохранения материи и движения, тесно связанный с представлениями Ломоносова о кинетической природе теплоты. Поэтому можно сказать, что ломоносовский принцип, по существу, является предтечей всех последующих формулировок первого начала термодинамики.

В современном виде первый закон или первое начало термодинамики постулируется в виде нескольких формулировок, каждая из которых выражает суть закона сохранения энергии в применении к термодинамическим системам:

- вечный двигатель первого рода (совершающий работу без затрат энергии извне) невозможен (М. Планк);
- энергия изолированной системы постоянна: $dU = 0$;
- количество теплоты, подводимое к системе из окружающей среды, расходуется эквивалентно на увеличение внутренней энергии и совершение работы (Д. П. Джоуль и Ю. Р. Майер):

$$\delta Q = dU + p dV \pm \sum_i F_i dx_i, \quad (1.5)$$

где произведение i -й силы на вызванное ею изменение i -й координаты представляет i -ю полезную работу. Если другие виды работы (полезной), кроме работы расширения, отсутствуют (простая система), то аналитическое выражение первого начала термодинамики имеет простейший вид:

$$\delta Q = dU + p dV \quad (1.6)$$

или в условиях $p = \text{const}$

$$\delta Q = d(U + pV)_p = dH, \quad (1.7)$$

где H – новая функция, стоящая под знаком полного дифференциала и поэтому являющаяся функцией состояния, которая называется энтальпией.

Для конечного процесса в открытой системе можно записать

$$\Delta U = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta W = Q - W = U_2 - U_1. \quad (1.8)$$

Величина W в равенстве (1.8) является суммой работ, выполняемых системой против всех сил (внешнее давление, электрическое поле, магнитное поле и т. п.), поэтому

$$\delta W = p dV + \sum_i \delta W'.$$

Аналитические выражения первого закона термодинамики (1.5)–(1.7) справедливы для *любых* процессов (обратимых и необратимых). Только следует помнить, что внутренняя энергия, теплота и работа являются экстенсивными свойствами и зависят от количества вещества в системе. Поэтому, если другое не оговорено, принятые обозначения U , Q , W будем относить к 1 молью вещества, т. е. иметь дело с мольными величинами.

Внутренняя энергия термодинамической системы, в которой отсутствует химическое взаимодействие, выражается *калорическим* уравнением состояния

в виде $U=f(T, V)$ или $U=f(T, p)$. Если между веществами в термодинамической системе протекает химическая реакция по уравнению $\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j A_j$,

где ν_i , A_i и ν_j , A_j – стехиометрический коэффициент i -исходного вещества; i -исходное вещество (реагент) и стехиометрический коэффициент j -продукта; j – продукт соответственно, то внутренняя энергия такой системы выражается калорическим уравнением состояния в виде $U=f(T, V, \xi)$ или $U=f(T, p, \xi)$, где ξ – химическая переменная или, другими словами, координата химической реакции, которая определяется через изменение числа молей i -реагента и j -продукта как

$$dn_i = -\nu_i d\xi \quad \text{и} \quad dn_j = +\nu_j d\xi \quad (1.9)$$

соответственно.

Проанализируем калорическое уравнение сначала в переменных T , V и ξ , а затем – T , p и ξ .

Переменные T , V и ξ . Полный дифференциал внутренней энергии будет иметь вид

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} d\xi. \quad (1.10)$$

Подставим это соотношение в выражение первого закона термодинамики $\delta Q = dU + p dV$ и получим

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} + p \right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} d\xi. \quad (1.11)$$

Обозначив коэффициенты при дифференциалах независимых переменных как

$$c_{V, \xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi}, \quad l_{T, \xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} + p, \quad u_{T, V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V}, \quad (1.12)$$

получим

$$\delta Q = c_{V, \xi} dT + l_{T, \xi} dV + u_{T, V} d\xi, \quad (1.13)$$

где $c_{V, \xi}$, $l_{T, \xi}$ и $u_{T, V}$ – калорические коэффициенты, физическая сущность которых определяется теплотой, которой система обменивается с окружающей средой при различных условиях. Например, для однокомпонентной системы ($d\xi = 0$), содержащей 1 моль вещества, c_V есть *молярная теплоемкость при постоянном объеме*; l_T – *скрытая изотермическая теплота* изменения

объема системы, которая состоит из двух слагаемых: первое $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi}$ отражает

изменение потенциальной энергии взаимодействия частиц и может быть названо внутренним давлением, а второе p – внешнее давление.

Если между компонентами системы происходит химическое взаимодействие ($d\xi \neq 0$), то при постоянных температуре T и объеме V calorический коэффициент $u_{T,V}$ интерпретируется как *тепловой эффект химической реакции при $V = \text{const}$* , т. е. теплота, которая выделяется или поглощается системой при полном (на один шаг) прохождении реакции слева направо ($\xi = 1$) согласно ее уравнению.

Переменные T, p и ξ . Теперь в качестве независимых параметров выберем температуру T , давление p и химическую переменную ξ . Тогда из уравнения (1.7) следует, что $dH = dU + pdV + Vdp$, вместе с равенством (1.5) это приводит к другой аналитической записи первого начала термодинамики:

$$\delta Q = dH - Vdp \pm \sum F_i dx_i. \quad (1.14)$$

Для энтальпии $H = f(T, p, \xi)$ полный дифференциал записывается как

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, \xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p} d\xi. \quad (1.15)$$

Теперь уравнение (1.14) в записи для простой системы с учетом (1.15) можно переписать как

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, \xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p} d\xi - Vdp \quad (1.16)$$

или как

$$\delta Q = c_{p, \xi} dT + h_{T, \xi} dp + h_{p, T} d\xi, \quad (1.17)$$

где

$$c_{p, \xi} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, \xi}, \quad h_{T, \xi} = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, \xi} - V, \quad h_{p, T} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p} \quad (1.18)$$

представляют собой calorические коэффициенты: $c_{p, \xi}$ – *теплоемкость при $p = \text{const}$* , $h_{T, \xi}$ – *скрытая теплота изменения давления* и $h_{p, T}$ – *теплота реакции*. Эти коэффициенты определяют *теплообмен* системы при изменении T, p и ξ и при соответствующих постоянных параметрах, обозначения которых указаны в нижних индексах.

Между calorическими коэффициентами, выраженными при различных переменных, существует связь. Чтобы ее установить, преобразуем равенство (1.11) в симметричное по отношению к переменным. Для этого учтем, что $V = f(T, p, \xi)$ является функцией состояния, и получим

$$\begin{aligned} \delta Q = & \left(c_{V,\xi} + l_{T,\xi} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\xi} \right) dT + \\ & + l_{T,\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,\xi} dp + \left(u_{T,V} + l_{T,\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p} \right) d\xi. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Из сравнения уравнений (1.19) и (1.17) следует искомая связь:

$$\left. \begin{aligned} c_{p,\xi} &= c_{V,\xi} + l_{T,\xi} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\xi} \\ h_{T,\xi} &= l_{T,\xi} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,\xi} \\ h_{T,p} &= u_{T,V} + l_{T,\xi} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p} \end{aligned} \right\}. \quad (1.20)$$

Здесь наибольший интерес представляет соотношение между теплоемкостями и тепловыми эффектами при p либо $V = \text{const}$.

$$c_{p,\xi} - c_{V,\xi} = l_{T,\xi} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\xi} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\xi}, \quad (1.21)$$

$$h_{p,\xi} - u_{V,\xi} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p}. \quad (1.22)$$

Как следует из уравнения (1.21), разность между теплоемкостями для данного вещества можно определить, если известны его термическое уравнение состояния и характер зависимости внутренней энергии этого вещества от объема. В последующих разделах будет показано, что сумма в квадратных скобках уравнения (1.21) может быть также определена из термического уравнения состояния, а на данном этапе можно определить искомую разность для 1 моля идеального газа, воспользовавшись эмпирическим законом Джоуля

для внутренней энергии идеального газа: $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$. Это следует из опыта

Джоуля, в котором два резервуара, соединенных трубкой с вентилем, помещались в емкость с водой, температура которой измерялась с помощью термометра. В начале опыта один резервуар наполнялся газом, тогда как другой откачивался до вакуума при закрытом вентиле. Затем вентиль открывали, и газ свободно расширялся из первого резервуара во второй, как показали

измерения, при постоянной температуре. Из аналитического выражения первого начала термодинамики (1.6) вытекает, что $\delta Q = dU$, так как давление в вакууме равно нулю. С другой стороны, в опыте отсутствует теплообмен, $\delta Q = 0$, поскольку температура не изменяется и, как следствие, внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема при постоянной температуре.

Поэтому разность мольных теплоемкостей для идеального газа при постоянных давлении и объеме, $c_p - c_v$, определяется как $p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ или, с учетом уравнения состояния для 1 моля идеального газа $pV = RT$, равна универсальной газовой постоянной R и известна как соотношение Майера.

Помимо калорических в термодинамике широко используются термические коэффициенты. Важнейшими из них являются:

– коэффициент термического расширения

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (1.23)$$

– коэффициент изотермического сжатия

$$\chi = -\frac{1}{V'_0} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (1.24)$$

– коэффициент изохорного изменения давления

$$\beta = \frac{1}{p_0} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (1.25)$$

где V_0 (V'_0) и p_0 – объем и давление в точке отсчета соответственно,

– адиабатический (и одновременно изоэнтальпийный) коэффициент Джоуля – Томсона

$$k_{dT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{\delta Q=0} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H, \quad (1.26)$$

определяемый по изменению температуры при адиабатическом дросселировании газа из области высокого в область низкого давления. Этот процесс протекает, например, в эксперименте Джоуля – Томсона, в котором газ, имеющий давление p_1 , медленно продавливается сквозь пористую перегородку в область меньшего давления p_2 , как показано на рис. 1.1.

То, что адиабатический процесс дросселирования протекает при постоянной энтальпии, следует из аналитического выражения (1.6) первого начала термодинамики. Действительно, в начальный момент поршень 3 прижат к перегородке (рис. 1.1) и газ находится между поршнем 1 и перегородкой, зани-

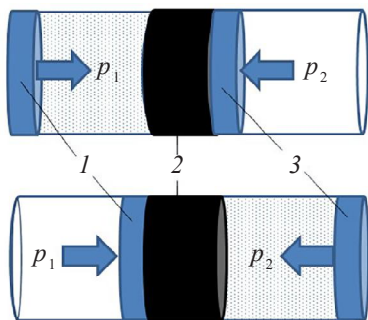


Рис. 1.1. Схема эксперимента Джоуля – Томсона:

1 и 3 – поршни под постоянным давлением p_1 и p_2 соответственно, где $p_1 > p_2$;
2 – пористая перегородка, не позволяющая газу приобрести кинетическую энергию

мая объем V_1 при температуре T_1 и давлении p_1 с внутренней энергией U_1 . Затем под действием большего давления p_1 поршень 1 движется к перегородке и одновременно поршень 3 отодвигается вправо до тех пор, пока поршень 1 не придвинется вплотную к перегородке и весь газ не перейдет в область между перегородкой и поршнем 3 с объемом V_2 и давлением p_2 , где его внутренняя энергия равна U_2 . Полная работа в эксперименте, следовательно,

определяется как $W = \int_{V_1}^0 p_1 dV + \int_0^{V_2} p_2 dV = p_2 V_2 - p_1 V_1$, а изменение внутренней

энергии $\Delta U = U_2 - U_1$. Тогда, согласно уравнению (1.6) для адиабатического процесса дросселирования газа, $(U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = 0$ или, с учетом определения (1.7), $\Delta H = H_2 - H_1 = 0$.

Из цепочного соотношения (1.4) с учетом $V_0 = V'_0$ и $p_0 = 1$ легко получить связь между тремя термическими коэффициентами:

$$\frac{\alpha}{\beta \cdot \chi} = 1. \quad (1.27)$$

Термические коэффициенты определяются экспериментально и позволяют вывести эмпирическое термическое уравнение состояния для конденсированных фаз, для которых, как правило, теоретическое уравнение состояния неизвестно. С их помощью можно определить изменение термодинамических функций в различных процессах, а коэффициенты термического расширения, изотермического сжатия и Джоуля–Томсона имеют большое практическое значение в материаловедении и криотехнике соответственно. Например, коэффициент Джоуля–Томсона $k_{\text{дт}}$ может принимать как положительные, так и отрицательные значения, и в той области изменения давления, где $k_{\text{дт}}$ положителен, адиабатическое уменьшение давления приводит к охлаждению реального газа вплоть до температуры его сжижения.

В качестве примера покажем, как с помощью термических коэффициентов можно определить изменение энтальпии газа при (1) его изотермическом сжатии и (2) изохорическом нагреве.

В отсутствие химической реакции уравнение (1.15) упрощается до $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$ и преобразуется в $0 = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$ в условиях $H = \text{const}$. После переноса второго слагаемого влево и деления обеих частей равенства на dp получаем $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -k_{\text{ДТ}} c_p$, что позволяет считать изменение (1), если коэффициент Джоуля–Томсона и теплоемкость при постоянном давлении известны.

Для определения изменения энтальпии при изохорическом нагреве левую и правую части уравнения $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$ поделим на dT

в условиях $V = \text{const}$ и получим $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = c_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, где $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -k_{\text{ДТ}} c_p$,

как показано выше, а $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\chi}$, как следует из цепочного соотношения (1.4) и уравнения связи термических коэффициентов (1.27), т. е.

$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = c_p - k_{\text{ДТ}} c_p \frac{\alpha}{\chi}$ или $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(1 - k_{\text{ДТ}} \frac{\alpha}{\chi}\right) c_p$. Таким образом, изменение (2) можно определить, если известны коэффициенты Джоуля–Томсона изотермического сжатия и термического расширения, а также теплоемкость при постоянном давлении.

С помощью аналитического выражения (1.6) первого начала термодинамики и определения энтальпии (1.7) можно проанализировать частные процессы. Покажем такую возможность на примере простой системы, состоящей из n молей идеального газа.

В *изотермическом процессе* ($T = \text{const}$), согласно закону Джоуля, $\Delta U = 0$. Тогда из уравнения (1.6) следует, что $\delta Q_T = \delta W_T = p dV$, а работа конечного процесса определяется как

$$W_T = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V} \right) dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.28)$$

В *изобарном процессе* ($p = \text{const}$) теплота равна изменению энтальпии:

$$\delta Q_p = dH = c_p dT \quad \text{и} \quad Q_p = \Delta H = c_p (T_2 - T_1), \quad (1.29)$$

а работа конечного процесса определяется как

$$W_p = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1). \quad (1.30)$$

В *изохорном процессе* ($V = \text{const}$) механическая работа не совершается, а теплота равна изменению внутренней энергии:

$$\delta Q_V = dU = c_V dT \text{ и } Q_V = \Delta U = c_V(T_2 - T_1).$$

В *адиабатическом процессе* ($\delta Q = 0$) $dU = -\delta W$, что, во-первых, позволяет определить работу:

$$W_{\delta Q=0} = \int_{T_1}^{T_2} \delta W_{\delta Q=0} = - \int_{T_1}^{T_2} c_V dT = c_V(T_1 - T_2),$$

а во-вторых, вывести уравнение адиабаты. Действительно, из уравнения (1.6)

для $n = 1$ получаем $c_V dT + RT \frac{dV}{V} = 0$ и затем путем последовательного деления на T и c_V с использованием соотношения Майера для теплоемкостей

$c_p - c_V = R$ получаем $\frac{dT}{T} + \left(\frac{c_p}{c_V} - 1\right) \frac{dV}{V} = 0$. Последующее взятие неопределенного интеграла с введением адиабатического коэффициента $\gamma = \frac{c_p}{c_V}$ ведет

к $\ln(TV^{\gamma-1}) = \ln(\text{const})$, следовательно, уравнением адиабаты является

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (1.31)$$

Выражение температуры или объема из уравнения Менделеева–Клапейрона позволяет получить другие уравнения адиабаты: $pV^\gamma = \text{const}'$ и $p^{1-\gamma}T^\gamma = \text{const}''$ соответственно.

Частные процессы удобно представлять графически (на рис. 1.2 представлены различные процессы).

Большой наклон адиабаты по сравнению с изотермой в координатах $p - V$ объясняется соотношением тангенсов угла наклона $|\text{tg } \alpha|_{\delta Q=0} = \gamma \frac{p}{V} > |\text{tg } \alpha|_T = \frac{p}{V}$,

величины которых можно получить путем дифференцирования давления, выраженного из уравнения изотермы $pV = \text{const}$ либо адиабаты $pV^\gamma = \text{const}'$.

Так, $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{\text{const}}{V^2} = -\frac{pV}{V^2} = -\frac{p}{V}$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\delta Q=0} = -\gamma \frac{\text{const}'}{V^{\gamma+1}} = -\gamma \frac{pV^\gamma}{V^{\gamma+1}} = -\gamma \frac{p}{V}$.

Знак неравенства в соотношении тангенсов наклона определяется тем, что $c_p > c_V$, как это следует из соотношения Майера.

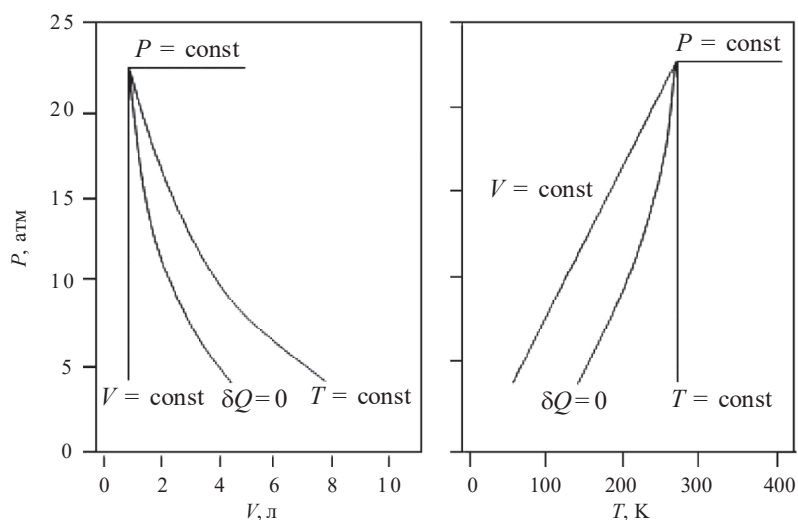


Рис. 1.2. Зависимость давления от объема (слева) и температуры (справа) в различных частных процессах с участием идеального газа

В процессе химических превращений происходит изменение энергии системы, обусловленное тем, что значения внутренней энергии продуктов и исходных реагентов различны. В результате реакции выделяется или поглощается тепло и совершается работа.

1.4. Законы термохимии

Раздел термодинамики, экспериментально изучающий тепловые эффекты в ходе химических реакций, называется *термохимией*. Если реакция протекает при постоянном объеме и при этом не совершается механической, электрической и какой-либо другой работы, то при $T = \text{const}$ уравнение (1.6) можно записать как

$$\int_1^2 (\delta Q)_V = \int_1^2 dU = \Delta U = Q_V. \quad (1.32)$$

Если реакция протекает при постоянном давлении и совершается только работа расширения, а все другие виды работ отсутствуют, то изменение энтальпии в ходе реакции будет равно ее теплоте:

$$\int_1^2 (\delta Q)_p = \int_1^2 d(U + pV) = \int_1^2 dH = \Delta H = Q_p. \quad (1.33)$$

Смысл соотношений (1.32) и (1.33) состоит в том, что *тепловой эффект химической реакции*, т. е. теплота, поглощаемая или выделяемая при протекании реакции в условиях постоянства объема и температуры или давления

и температуры в расчете на ее уравнение, равен изменению соответствующей термодинамической функции состояния и поэтому не зависит от пути процесса. Данная закономерность была эмпирически открыта Германом Ивановичем Гессом (1840) еще до формулировки первого начала термодинамики Джоулем и Майером и поэтому носит его имя. Закон Гесса (первоначально называвшийся законом о постоянстве суммы теплот химических реакций) в современной формулировке гласит: *тепловой эффект химической реакции в условиях $V, T = \text{const}$ либо $p, T = \text{const}$ не зависит от пути процесса и определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов реакции.*

Из закона Гесса вытекают два очень важных для химии следствия:

1) энтальпия (теплота при $p = \text{const}$) реакции $\Delta_r H$ равна сумме энтальпий (теплот) образования продуктов реакции $\sum_j \nu_j \Delta_f H_j$ за вычетом суммы энтальпий (теплот) образования исходных веществ $\sum_i \nu_i \Delta_f H_i$ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H = \sum_j \nu_j \Delta_f H_j - \sum_i \nu_i \Delta_f H_i, \quad (1.34)$$

где ν_j и ν_i – стехиометрические коэффициенты продуктов реакции и исходных веществ соответственно;

2) энтальпия (теплота при $p = \text{const}$) реакции $\Delta_r H$ равна сумме энтальпий (теплот) сгорания исходных веществ $\sum_i \nu_i \Delta_c H_i$ за вычетом суммы энтальпий (теплот) сгорания продуктов реакции $\sum_j \nu_j \Delta_c H_j$:

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i \Delta_c H_i - \sum_j \nu_j \Delta_c H_j, \quad (1.35)$$

где ν_j и ν_i – стехиометрические коэффициенты продуктов реакции и исходных веществ соответственно.

Поскольку энтальпия является функцией состояния, то нет необходимости знать (табулировать) значения теплот всех возможных реакций; достаточно иметь сведения об энтальпиях лишь минимума реакций, из которых можно получить энтальпии всех остальных. Подобный минимум представляют собой стандартные энтальпии образования соединений из простых веществ и/или стандартные энтальпии сгорания соединений. Эти величины табулируются в различных термодинамических справочниках. За точку отсчета тепловых эффектов выбраны стандартные теплоты (энтальпии) образования веществ из простых веществ, состоящих из атомов одного элемента. Следует отметить, что стандартное состояние в термодинамике определяется стандартным давлением (1 бар, 10^5 Па) при любой температуре. Однако в раз-

деле термодинамики, изучающем теплоты химических реакций – термохимии, стандартное состояние дополнительно определяется выбором температуры 298.15 К, что вызвано как раз необходимостью табулирования стандартных энтальпий образования соединений из простых веществ и стандартных энтальпий сгорания соединений.

Следует отметить, что простое вещество находится в стандартном состоянии в наиболее термодинамически устойчивой форме. Например, стандартным состоянием азота и кислорода являются газообразные молекулярные формы N_2 и O_2 соответственно, а углерода – твердый графит, а не алмаз или графен.

Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^\circ$ – теплота, выделяемая (поглощаемая) при образовании 1 моля вещества из простых веществ, его составляющих, находящихся в стандартном состоянии.

Стандартная энтальпия сгорания $\Delta_c H_{298}^\circ$ – теплота, поглощаемая (выделяемая) при полном сгорании 1 моля вещества в атмосфере чистого кислорода в стандартных условиях. Продуктами реакции полного сгорания являются высшие оксиды, например, CO_2 , $H_2O(ж)$ и др. Исключением является сгорание азотсодержащих соединений, для которых наряду с высшими оксидами продуктом сгорания является молекулярный азот N_2 .

Стандартная энтальпия реакции $\Delta_r H_{298}^\circ$ – теплота, поглощаемая (выделяемая) в стандартных условиях при взаимодействии определенного числа молей реагентов, задаваемого уравнением реакции. Кроме теплот реакций термохимия занимается изучением теплот различных процессов, таких как фазовые переходы, растворение веществ в различных растворителях и т. п.

Теплота растворения твердого кристаллического вещества в жидком растворителе определяется в основном суммой двух величин – теплоты разрушения кристаллической решетки и теплоты сольватации ионов (атомов или молекул) растворяемого вещества молекулами растворителя. Алгебраическая сумма тепловых эффектов этих двух процессов дает теплоту (изменение энтальпии) процесса растворения соли. Значения теплот растворения зависят от концентрации соли в растворе и от того, были ли смешиваемые компоненты вначале взяты в чистом виде. Теплота, сопровождающая процесс изотермического растворения 1 моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы образовался раствор с определенной концентрацией, называется *интегральной теплотой растворения* ΔH_m .

Температурная зависимость энтальпии (теплоты) реакции при постоянном давлении получается непосредственно из определения калорического коэффициента c_p (см. (1.18)).

Для химической реакции с тепловым эффектом $\Delta_r H$ можно записать

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_p = \Delta c_p, \quad (1.36)$$

где $\Delta c_p = \sum_j \nu_j \cdot c_{p,j} - \sum_i \nu_i \cdot c_{p,i}$ – изменение теплоемкости по уравнению реакции.

Из уравнения (1.36) получаем интегральное выражение

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p \cdot dT, \quad (1.37)$$

известное как закон Кирхгофа. Интегрирование в (1.37) зависит от характера температурного ряда теплоемкости участников реакции. В ряде случаев в узком температурном интервале можно принять, что $\Delta c_p \approx \text{const}$. Тогда интегрирование ведет к простой зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры:

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta c_p \cdot (T_2 - T_1). \quad (1.38)$$

В общем случае зависимость теплоемкости от температуры представляется в виде температурного ряда, например,

$$c_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^{-2}. \quad (1.39)$$

Тогда для реакции зависимость изменения теплоемкости от температуры записывается как

$$\Delta c_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \Delta a_3 T^{-2}. \quad (1.40)$$

Подставляя (1.40) в (1.37) и интегрируя от $T_1 = 298 \text{ К}$ до $T_2 = T$, получаем

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta a_0 (T - 298) + \Delta a_1 \frac{(T^2 - 298^2)}{2} + \\ + \Delta a_2 \frac{(T^3 - 298^3)}{3} - \Delta a_3 (T^{-1} - 298^{-1}). \end{aligned} \quad (1.41)$$

2. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

2.1. Направленность процессов.

Энтропия. Цикл Карно

Первый закон термодинамики устанавливает эквивалентность различных форм энергии, в частности, внутренней энергии, теплоты и работы. Он делает возможным составление энергетического баланса в различных процессах, но не позволяет определить направление их самопроизвольного протекания. Тогда возникает вопрос: как определить направление самопроизвольного процесса?

Можно привести примеры, показывающие, что внутренняя энергия или энтальпия не являются критериями направленности ряда самопроизвольных процессов. Например, идеальный газ самопроизвольно расширяется в вакуум, но это расширение является изотермическим, а следовательно, внутренняя энергия системы не изменяется. Второй закон термодинамики является законом рассеяния энергии и постулирует новую функцию состояния – *энтропию* (S), изменение которой показывает, в каком направлении осуществляется рассеивание энергии при переходе изолированной системы из исходного состояния в примыкающее.

Одним из наиболее мощных методов исследования проблем, связанных со вторым началом термодинамики, является анализ обратимого цикла Карно, описанного Сади Карно в его работе «О движущей силе огня и о машинах, эту силу развивающих», опубликованной в 1824 г. В этой работе Карно проанализировал работу тепловой машины, обратимо работающей по одноименному циклу, и сделал вывод, известный как *тепловая теорема* Карно, о том, что коэффициент полезного действия ($\text{КПД} = \eta$) периодически и обратимо действующей тепловой машины максимален и не зависит ни от ее физической (характер цикла), ни от химической (природа рабочего тела) природы, а является только функцией температур нагревателя и холодильника. Теорему Карно можно записать в следующем виде:

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + f(t_1, t_2), \quad (2.1)$$

где Q_1 и Q_2 – теплота, полученная рабочим телом от нагревателя и отданная холодильнику соответственно; f является только функцией t_1 и t_2 – температур нагревателя и холодильника соответственно, определение которой, как следует из теоремы Карно, не зависит от выбора рабочего тела.

Обратимый цикл Карно, состоящий из двух адиабат и двух изотерм, был впервые построен графически и математически проанализирован позже

(1834) французским инженером Эмилем Клапейроном после прочтения книги Карно. Пример цикла Карно представлен на рис. 2.1 для системы, состоящей из 1 моля одноатомного идеального газа. В изотермическом процессе $1 \rightarrow 2$ система, первоначально занимающая объем V_1 , получает теплоту от нагревателя при T_1 и расширяется до V_2 . Затем система адиабатически (без теплообмена) дополнительно расширяется до V_3 , а температура при этом уменьшается до значения T_2 . В изотермическом процессе $3 \rightarrow 4$ система, первоначально занимающая объем V_3 , отдает теплоту холодильнику при T_2 и сжимается до V_4 . Система возвращается в исходное состояние адиабатически (без теплообмена), и температура возвращается к значению T_1 .

Применяя первое начало термодинамики к циклу Карно, получаем работы всех частных процессов цикла:

$$W_{1-2} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_{1-2}, \quad (2.2)$$

$$W_{2-3} = c_V(T_1 - T_2), \quad (2.3)$$

$$W_{3-4} = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = Q_{3-4}, \quad (2.4)$$

$$W_{4-1} = c_V(T_2 - T_1). \quad (2.5)$$

Тогда КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно, равен

$$\eta = \frac{W}{Q_{1-2}} = \frac{Q_{1-2} + Q_{3-4}}{Q_{1-2}} = \frac{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}. \quad (2.6)$$

Из уравнений адиабат $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$ и $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$ путем почленного деления второго на первое получаем равенство отношений объемов

$$\left(\frac{V_4}{V_3} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \text{ или } \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}, \text{ которое позволяет преобразовать уравнение (2.6)}$$

к виду, полученному впервые Уильямом Томсоном:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_{1-2} + Q_{3-4}}{Q_{1-2}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 + \frac{Q_{3-4}}{Q_{1-2}}. \quad (2.7)$$

Из уравнения (2.7) вытекает, что сумма теплот, приведенных к соответствующим температурам, в цикле Карно равна нулю:

$$\frac{Q_{1-2}}{T_1} + \frac{Q_{3-4}}{T_2} = 0. \quad (2.8)$$

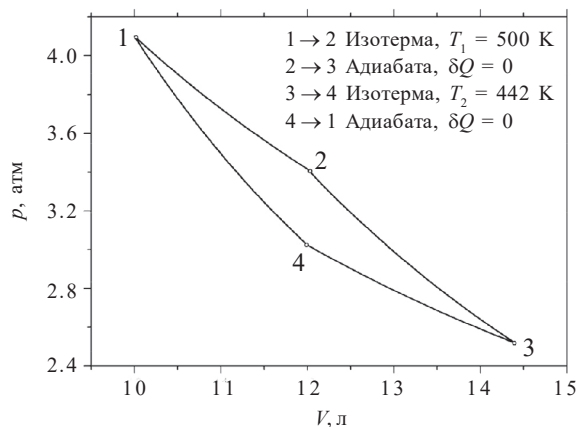


Рис. 2.1. Цикл Карно для 1 моля одноатомного идеального газа

Немецкий физик Рудольф Клаузиус показал (1854), что любой цикл можно разбить в пределе на бесконечно большое количество элементарных обратимых циклов Карно (рис. 2.2). Особенность сопряжения циклов Карно при таком разбиении показана на рис. 2.3. Видно, что два цикла, $abcd$ и $efgk$, сопрягаются адиабатическими участками cb и ke . Клаузиус показал, что работы на этих адиабатических участках сопряжения соседних циклов компенсируют друг друга (теорема Клаузиуса).

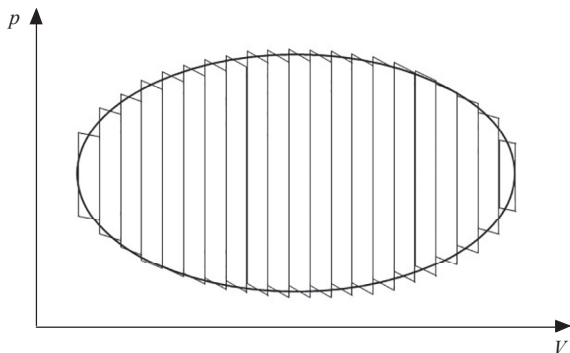


Рис. 2.2. Разбиение произвольного цикла на обратимые циклы Карно

Покажем это. Пусть температуры изотерм в цикле $efgk$ отличаются от температур изотерм цикла $abcd$ на одинаковую величину ΔT (рис. 2.3), тогда работа адиабатического процесса cb равна $W_{cb} = c_V(T_1 - T_2)$, а работа адиабаты $ke - W_{ke} = c_V(T_2 + \Delta T - T_1 - \Delta T) = -c_V(T_1 - T_2)$, откуда следует, что $W_{cb} = -W_{ke}$.

Тогда два сопряженных цикла эквивалентны одному обратимому циклу $abefgkcd$, для которого выполняется

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q'_1}{T_1 + \Delta T} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q'_2}{T_2 + \Delta T} = 0.$$

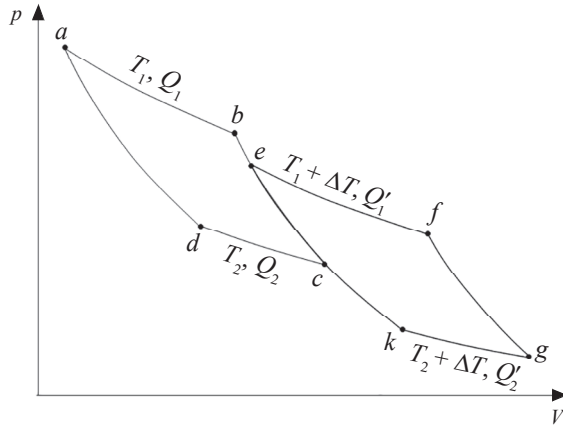


Рис. 2.3. Сопряжение циклов Карно

Это приводит к тому, что в обратимом произвольном цикле сумма приведенных теплот вписанных в него элементарных циклов Карно равна нулю:

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0. \quad (2.9)$$

Однако сумма с бесконечно малым шагом (2.9) по определению равна интегралу по замкнутому контуру:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (2.10)$$

известному как знаменитый интеграл Клаузиуса. При этом подынтегральное отношение в выражении (2.10) по определению представляет собой полный дифференциал новой функции состояния, которую Клаузиус назвал (1865) энтропией (от греч. *εντροπία*) S , отметив, что специально выбрал это название, созвучное с энергией (от греч. *ενέργεια*), чтобы показать физическую общность этих двух термодинамических функций.

Таким образом, можно записать подынтегральное выражение в равенстве (2.10) как

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.11)$$

Равенство (2.11) является аналитической формулировкой второго начала термодинамики для обратимых процессов, так как получено при анализе обратимого цикла. Чтобы записать аналитическое выражение второго начала для необратимых (самопроизвольных) изменений системы, достаточно сравнить теплоты обратимого и необратимого процессов, переводящих систему из фиксированного начального состояния в заданное конечное.

Рассмотрим изотермическое расширение идеального газа из начального состояния 1 в примыкающее состояние 2. Как показано на рис. 2.4, расширение осуществляется обратимо по плавной изотерме $1 \rightarrow 2$ так, что обратное сжатие происходит обратимо по той же изотерме в обратном направлении: $2 \rightarrow 1$. Согласно графическому смыслу интеграла совершенная работа расширения $W_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ равна площади под плавной кривой $1 \rightarrow 2$.

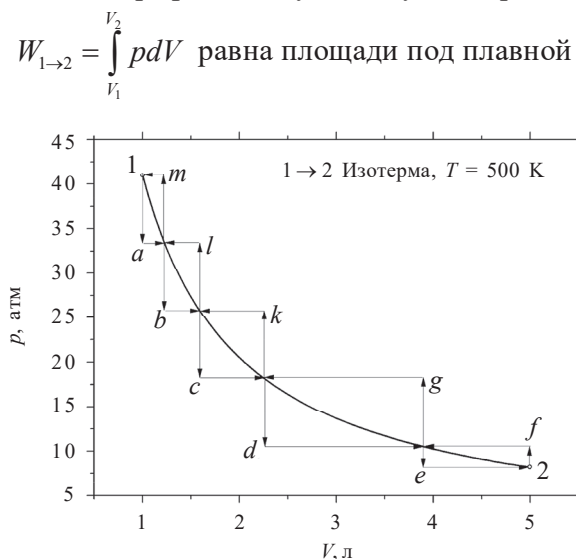


Рис. 2.4. Обратимое и необратимое расширение идеального газа

Необратимое расширение сначала инициируется резким уменьшением давления, например, по пути $1 \rightarrow a$ без изменения объема с последующей его релаксацией к величине, определяемой равновесным давлением в точке a . Таким образом, необратимое расширение произойдет по ступенчатому пути $1 \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow 2$. Работа такого расширения определяется площадью под этой ступенчатой кривой и, как показано на рис. 2.4, она меньше обратимой работы расширения. Необратимое сжатие происходит по пути $2 \rightarrow f \rightarrow g \rightarrow h \rightarrow k \rightarrow l \rightarrow m \rightarrow 1$ с работой, определяемой площадью под этой ступенчатой кривой, и, как видно на рис. 2.4, эта площадь больше площади под обратной кривой, но работа сжатия равна площади с минусом, поэтому снова работа обратимого сжатия больше работы необратимого. Таким образом, можно сделать важный вывод, что работа обратимого процесса максимальна. Так как внутренняя энергия является функцией состояния, то ее изменение будет одинаково независимо от пути процесса из фиксированного начального состояния в заданное конечное. Тогда из уравнения (1.6) вытекает, что всегда $\delta Q_{\text{обр}} - \delta Q_{\text{необр}} = \delta W_{\text{обр}} - \delta W_{\text{необр}} > 0$ или $\delta Q_{\text{обр}} > \delta Q_{\text{необр}}$, что позволяет обобщить второе начало термодинамики на обратимые и необратимые (самопроизвольные) процессы в виде знаменитого равенства-неравенства Клаузиуса:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.12)$$

где знаки «равно» и «больше» относятся к обратимым и необратимым (самопроизвольным) процессам соответственно. Таким образом, второе начало термодинамики определяет, что энтропия изолированной системы ($U, V = \text{const}, \delta Q = 0$) возрастает в самопроизвольном процессе и достигает максимума в состоянии равновесия, или, другими словами, дает критерий направленности самопроизвольного процесса $(dS > 0)_{U, V}$ и достижения равновесия $(dS = 0)_{U, V}$ в изолированных системах.

Важно понимать, что теплота, входящая в уравнения (2.11) и (2.12), это та теплота, которой система обменивается с окружающей средой. Клаузиус предположил (1867), что протекание самопроизвольного процесса приводит к возникновению внутри системы некомпенсированного (внешним теплообменом) преобразования (*unkompensierte Verwandlung*) с *некомпенсированной теплотой*, которая, в свою очередь, определяет производство энтропии внутри системы. Клаузиус определил также, что некомпенсированные преобразования могут быть только положительными, и считал это положение одной из формулировок второго начала термодинамики. Отметим, что некомпенсированная теплота всегда возникает внутри самой системы или, другими словами, система поглощает дополнительную теплоту при протекании самопроизвольного процесса, по данной причине эта теплота всегда положительна.

Таким образом, полное изменение энтропии определяется либо только внешним теплообменом (обратимые процессы), либо внешним теплообменом и некомпенсированной теплотой (самопроизвольные процессы), что позволяет переписать аналитическое выражение второго начала термодинамики в виде строгого равенства

$$dS = \frac{\delta_e Q}{T} + \frac{\delta_i Q}{T}, \quad (2.13)$$

где $\delta_e Q$ и $\delta_i Q$ – теплота внешнего теплообмена и некомпенсированная теплота соответственно.

В связи со вторым началом термодинамики следует также обсудить вопрос об абсолютной температурной шкале. Как уже отмечалось в разд. 1, эта шкала используется в термодинамике, а ее существование вытекает непосредственно из второго начала термодинамики. Впервые эту шкалу, не зависящую ни от каких свойств материи, ввел Уильям Томсон (лорд Кельвин) на основании теоремы Карно. Для ее построения ему было достаточно преобразовать

$f(t_1, t_2)$ в (2.1) к виду $\frac{f(t_2)}{f(t_1)}$, как это показано при выводе уравнения (2.7).

Тогда температуры нагревателя $f(t_1)$ и холодильника $f(t_2)$, как следует из тепловой теоремы Карно, связаны друг с другом только через КПД, который по этой теореме не зависит от выбора рабочего тела тепловой машины.

Произвольно задав одну из двух температур, например температуру нагревателя T_1 , вторую можно определить из уравнения (2.7) как $T_2 = T_1(1 - \eta)$. Температура, определяемая по этой шкале, измеряется в Кельвинах (К). Поскольку, согласно первому началу термодинамики, максимальный КПД тепловой машины равен единице, температурная шкала ограничена снизу так, что минимальное значение температуры $T_2 = 0$ К при $\eta_{\max} = 1$. Выбор реперной точки T_1 по этой шкале в принципе произволен. Однако по общей договоренности в качестве таковой выбрана температура тройной точки воды (в равновесии присутствуют одновременно газообразная (пар), жидкая и твердая (лед) вода), которой приписано значение 273.16 К.

Установленная таким образом термодинамическая (абсолютная) шкала температур, к сожалению, имеет недостижимую на практике точку отсчета – 0 К, так как невозможно построить тепловую машину, работающую по полностью обратимому циклу. Поэтому для практического применения абсолютная температурная шкала строится по показаниям газового термометра: выбирается определенное небольшое количество реперных точек, в которых температура (эталонные значения температуры) определяется по показаниям газового термометра, принцип работы которого описан в разд. 1. Действительно, можно показать, что при использовании рабочего газа, состояние которого строго подчиняется уравнению Менделеева–Клапейрона, температура, определяемая с помощью газового термометра, совпадает с температурой, установленной по КПД идеально обратимой тепловой машины Карно.

2.2. Калорические выражения второго начала термодинамики. Связь энтропии с другими термодинамическими свойствами

Выразив в уравнениях (1.13) и (1.17) теплоту из уравнения (2.10), получаем соответственно первое и второе калорические выражения второго начала термодинамики:

$$TdS = c_{V,\xi}dT + l_{T,\xi}dV + u_{T,V}d\xi, \quad (2.14)$$

$$TdS = c_{p,\xi}dT + h_{T,\xi}dp + h_{p,T}d\xi. \quad (2.15)$$

Поделив обе части уравнений (2.13) и (2.14) на температуру, получаем связь энтропии с калорическими коэффициентами:

$$dS = \frac{c_{V,\xi}}{T}dT + \frac{l_{T,\xi}}{T}dV + \frac{u_{T,V}}{T}d\xi, \quad (2.16)$$

$$dS = \frac{c_{p,\xi}}{T} dT + \frac{h_{T,\xi}}{T} dp + \frac{h_{T,p}}{T} d\xi. \quad (2.17)$$

Кроме того, из уравнений (2.16) и (2.17) вытекает большое число важных соотношений, связывающих энтропию с другими свойствами системы.

В качестве примера рассмотрим изменение энтропии при отсутствии химического превращения, что позволяет опустить слагаемое, содержащее $d\xi$, и переписать, например, уравнение (2.16) с учетом определения калорических коэффициентов:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (2.18)$$

Из уравнения (2.18) вытекает вид частных производных энтропии по температуре и объему:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{c_V}{T} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]$$

соответственно.

Теперь воспользуемся теоремой Коши для энтропии как функции состояния:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \right]_V, \quad (2.19)$$

что дает сначала

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \right) - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{1}{T^2} p, \quad (2.20)$$

а затем, после приведения подобных членов, позволяет получить важное термодинамическое тождество

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (2.21)$$

Из сопоставления уравнений (2.18) и (2.21) вытекает соотношение

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (2.22)$$

известное как третье уравнение Максвелла, выведенное впервые (1871) шотландским физиком Джеймсом Клерком Максвеллом в числе других соотношений для частных производных энтропии иным способом.

С учетом определения калорических коэффициентов перепишем уравнение (2.17) для случая отсутствия химического превращения:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp. \quad (2.23)$$

Из уравнения (2.23) вытекает вид частных производных энтропии по температуре и давлению:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right]$$

соответственно.

Теперь воспользуемся теоремой Коши для энтропии как функции состояния:

$$\frac{\partial}{\partial p} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] \right]_p, \quad (2.24)$$

что дает сначала

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} \right) - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{T^2} V, \quad (2.25)$$

а затем, после приведения подобных членов, позволяет получить еще одно важное термодинамическое тождество:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.26)$$

Теперь, сравнивая уравнения (2.23) и (2.26), получаем другое важное соотношение:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (2.27)$$

известное как четвертое уравнение Максвелла.

Воспользовавшись цепочным соотношением Эйлера (1.4) и определением термических коэффициентов (1.23)–(1.25), соотношения для частных производных энтропии (2.22) и (2.27) можно преобразовать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \beta = \frac{\alpha}{\chi_T}, \quad (2.28)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\alpha \cdot V_0 = -\beta \cdot \chi \cdot V_0. \quad (2.29)$$

Проиллюстрируем применение термодинамического тождества (2.21) в термодинамике. Например, покажем, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема при постоянной температуре. Действительно, из (2.21) можно получить

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (2.30)$$

Воспользовавшись термическим уравнением состояния 1 моля идеального газа $pV = RT$, получаем искомое

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial \left(\frac{RT}{V} \right)}{\partial T} \right)_V - p = \frac{RT}{V} - p = 0.$$

Рассуждая аналогично, можно из уравнения (2.26) получить для идеального газа $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$, или, другими словами, что его энтальпия не зависит от давления при постоянной температуре.

2.3. Изменение энтропии в простейших процессах с участием идеального газа

Определенное интегрирование дифференциальных соотношений (2.18) и (2.23) позволяет соответственно получить выражения для расчета изменения мольной энтропии идеального газа при изменении термодинамических параметров:

$$\Delta S = c_{V,\xi} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (2.31)$$

$$\Delta S = c_{p,\xi} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (2.32)$$

Часто бывает удобным представить изменение энтропии графически в различных координатах. В этом случае уместно неопределенное интегрирование уравнений (2.18) и (2.23), которое позволяет получить соответственно зависимость энтропии от температуры и объема:

$$S = c_{V,\xi} \cdot \ln T + R \ln V + \text{const} \quad (2.33)$$

и зависимость энтропии от температуры и давления:

$$S = c_{p,\xi} \cdot \ln T - R \ln p + \text{const}' \quad (2.34)$$

Зависимости (2.33) и (2.34) легко представить графически для частных процессов в различных координатах. Рассмотрим для примера цикл (рис. 2.5), состоящий из последовательности изотермического, изохорического и адиабатического процессов с участием 1 моля идеального газа.

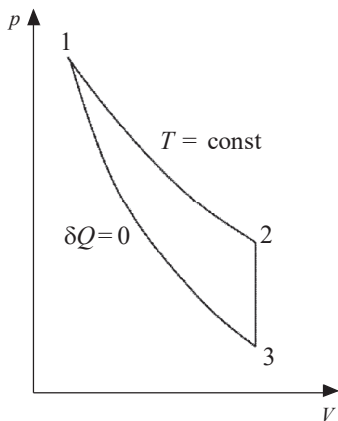


Рис. 2.5. Зависимость давления от объема 1 моля идеального газа в циклическом процессе

Последовательно применяя уравнения (2.33) и (2.34) к частным процессам цикла, изображенного на рис. 2.5, можно построить цикл для энтропии, представленный на рис. 2.6 в различных координатах. В качестве примера обоснуем построение циклов, приведенных на рис. 2.6, в, г и д. Из уравнения (2.34) следует, что зависимость энтропии от давления при $T = \text{const}$ (отрезок $1 \rightarrow 2$) определяется уравнением прямой $S = -R \ln p + \text{const}$ с тангенсом наклона $-R$ (рис. 2.6, в). Зависимость энтропии от давления при изохорическом охлаждении (отрезок $2 \rightarrow 3$) $S = c_v \cdot \ln p + \text{const}$ с тангенсом наклона c_v (рис. 2.6, в) получается путем выражения температуры в уравнении (2.33) из уравнения состояния идеального газа. Очевидно, что адиабатическое сжатие (отрезок $3 \rightarrow 1$ на рис. 2.6, в) одновременно является изоэнтропным, т. е. протекающим без изменения энтропии, как это следует из уравнения (2.11).

На участке изотермы $1 \rightarrow 2$ цикла, приведенного на рис. 2.6, г, рост энтропии обусловлен одновременным увеличением объема, как это следует из уравнения (2.33) и рис. 2.5.

На участке изохоры $2 \rightarrow 3$ энтропия уменьшается, так как $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{c_v}{T} > 0$, а температура падает. Выгнутый (от оси абсцисс)

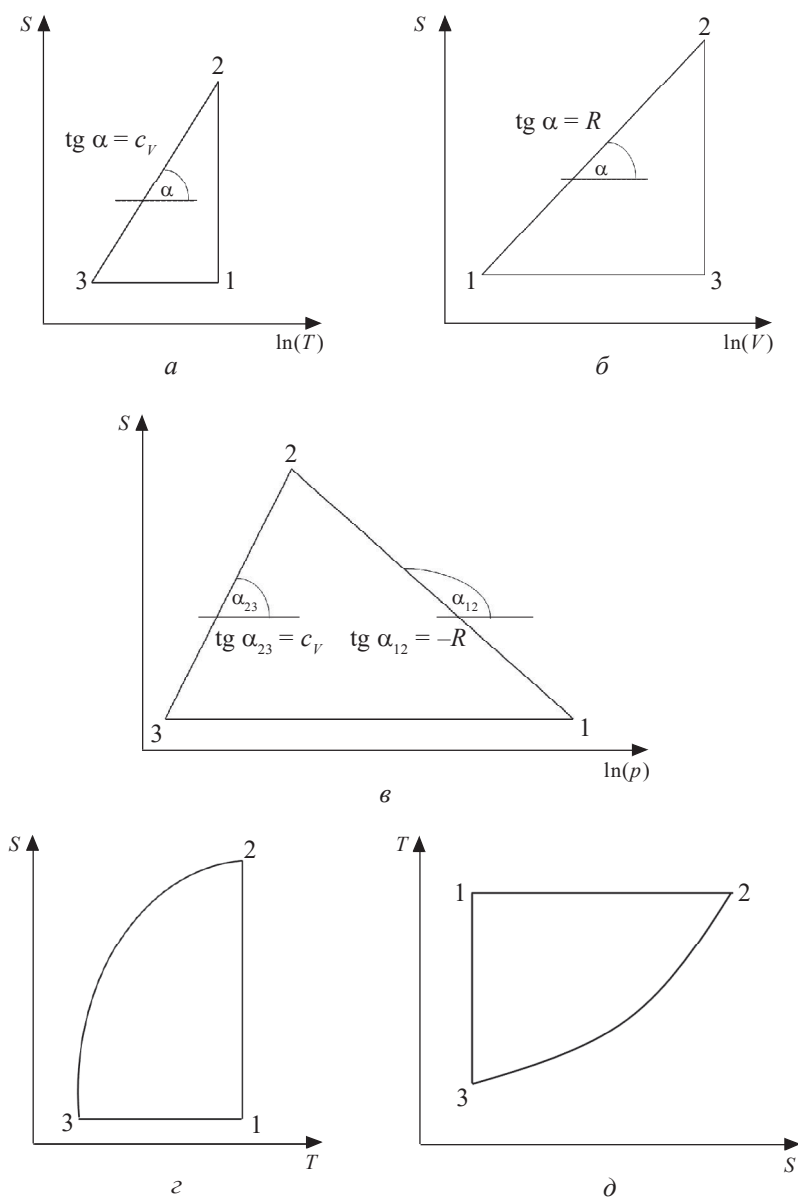


Рис. 2.6. Зависимость энтропии идеального газа в цикле (рис. 2.5) от различных параметров:
 $a - \ln(T)$; $б - \ln(V)$; $в - \ln(p)$; $г - T$; $д -$ зависимость $T = f(S)$

характер изохоры $2 \rightarrow 3$ обусловлен отрицательным знаком второй производной энтропии по температуре, так как $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_V = -\frac{c_V}{T^2} < 0$.

Отметим, что цикл, изображенный на рис. 2.6, д, является результатом поворота цикла, построенного на рис. 2.6, з, и приведен на том основании, что площадь фигуры, изображенной на этом рисунке, по графическому смыслу интеграла равна теплоте цикла, изображенного на рис. 2.5.

2.4. Изменение энтропии при смешении идеальных газов

Легко представить следующий мысленный эксперимент. Два газа первоначально находятся в двух разных сосудах (n_1 молей одного газа занимают объем V_1 первого сосуда при давлении p_1 , и n_2 молей второго газа занимают объем V_2 второго при давлении p_2), разделенных непроницаемой перегородкой и помещенных в термостат при постоянной температуре T . При удалении перегородки газы самопроизвольно смешиваются, что приводит к неопределенности изменения энтропии в этом процессе вследствие второго начала термодинамики для необратимых процессов: $dS > \frac{\delta Q}{T}$. Однако изменение энтропии как функции состояния можно рассчитать, если самопроизвольное смешение газов заменить двумя процессами обратимого изотермического расширения этих газов от их начальных объемов V_1 и V_2 до суммарного $V_1 + V_2$ в цилиндрическом сосуде. Для этого перегородку следует заменить на соприкасающиеся бесконечно тонкие полупроницаемые поршни, так что поршень, находящийся со стороны газа 1, проницаем для молекул этого газа и непроницаем для молекул второго газа; аналогичными свойствами обладает второй поршень, который проницаем для второго газа и непроницаем для первого. Таким образом, обратимо разводя поршни из среднего в крайние положения, можно обеспечить искомое смешение газов. Изменение энтропии в результате изотермического обратимого расширения двух газов можно рассчитать по уравнению (2.31) с учетом числа молей n_1 и n_2 :

$$\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \quad (2.35)$$

Если принять, что $p_1 = p_2 = p_{\text{общ}}$, то исходные объемы газов определяются как $V_1 = \frac{n_1 RT}{p_{\text{общ}}}$ и $V_2 = \frac{n_2 RT}{p_{\text{общ}}}$. Поскольку в результате смешения давление не меняется, а увеличение объема компенсируется полностью увеличением числа частиц в смеси, суммарный объем смеси $V_1 + V_2 = \frac{(n_1 + n_2)RT}{p_{\text{общ}}}$.

Подстановка выражений для объемов в уравнение (2.35) дает следующее выражение для энтропии смешения:

$$\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2}. \quad (2.36)$$

С учетом определения мольной доли, $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$, уравнение (2.36) можно переписать как

$$\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -n_{\text{общ}} R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (2.37)$$

или для мольной энтропии смешения

$$\Delta \underline{S}_{\text{см}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (2.38)$$

Отметим, что из уравнений (2.37)–(2.38) следует, что энтропия смешения газов всегда положительная величина.

2.5. Изменение энтропии в процессах с участием реального газа

В качестве примера рассмотрим изотермическое расширение 1 моля реального газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (2.39)$$

В общем виде изменение энтропии с объемом определяется уравнением Максвелла (2.22), что предполагает дифференцирование (2.39) по температуре при постоянном объеме:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}. \quad (2.40)$$

Разделив переменные и проинтегрировав (2.40), можно рассчитать искомое изменение:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V-b} dV = R \ln \frac{V_2-b}{V_1-b}. \quad (2.41)$$

2.6. Изменение энтропии в процессах нагревания и фазовых переходов индивидуальных веществ

Сначала определимся с понятием «фаза». В своей работе «О равновесии гетерогенных веществ» (1876) американский физик Джозайя Уиллард Гиббс ввел понятие фазы и определил ее как *гомогенную часть гетерогенной системы, отделенную от других частей физической границей раздела, имеющую неизменные либо монотонно изменяющиеся состав, химические и физические свойства*.

Понятно, что индивидуальные чистые вещества в различных агрегатных состояниях представляют собой различные фазы. Например, вода H_2O может существовать в различных агрегатных состояниях – газообразном, жидком и твердом. Соответственно для нее определены газообразная (пар), жидкая и твердая (лед) фазы. Переход из одного агрегатного состояния в другое называется фазовым переходом (термодинамическая классификация фазовых переходов будет обсуждаться в другом разделе).

Рассмотрим в качестве примера переход твердой воды (льда) в жидкую воду при постоянном нормальном (1 атм) атмосферном давлении. Предположим, что лед с начальной температурой ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ выдерживается при комнатной ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) температуре. Сначала поглощаемая из окружающей среды теплота расходуется на увеличение температуры льда до достижения $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ – нормальной температуры плавления. Дальнейшее поглощение теплоты будет связано с разрушением молекулярной кристаллической решетки льда и образованием жидкой воды при неизменной ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) температуре плавления. Повышение температуры в системе при поглощении теплоты станет возможным только после плавления последнего кристаллика льда. Таким образом, если внешнее давление постоянно, то фазовый переход осуществляется при неизменной температуре, которая называется температурой фазового перехода. Изменение энтропии в элементарном обратимом фазовом переходе определяется вторым началом термодинамики в виде равенства Клаузиуса

$$dS_{\text{ф.п}} = \frac{\delta Q_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}}}. \quad (2.42)$$

Для конечного фазового перехода, как правило для 1 моля или единичной массы вещества, с учетом постоянства давления можно записать

$$\Delta S_{\text{ф.п}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}}}. \quad (2.43)$$

Изменение энтропии при нагревании индивидуального вещества в различных условиях, либо $p = \text{const}$, либо $V = \text{const}$, можно рассчитать из частных производных энтропии по температуре $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}$ и $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{c_V}{T}$ соответственно.

В качестве примера рассмотрим нагревание индивидуального вещества при постоянном давлении. Изменение энтропии при нагревании от T_1 до T_2 определяется следующим интегралом:

$$\Delta S = S_2(T_2) - S_1(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p dT}{T}, \quad (2.44)$$

величина которого (см. подразд. 1.1) зависит от характера зависимости теплоемкости вещества от температуры. В ряде случаев в не очень широком температурном интервале можно принять, что $c_p \approx \text{const}$. Тогда интегрирование ведет к простому выражению изменения энтропии в веществе при изменении температуры в заданном интервале:

$$\Delta S = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.45)$$

В общем случае необходимо представить зависимость теплоемкости от температуры в виде температурного ряда, данного, например, уравнением (1.39). Подставляя (1.39) в (2.44) и интегрируя, например, от $T_1 = 298 \text{ К}$ до $T_2 = T$, получаем

$$\Delta S = a_0 \ln \frac{T}{298} + a_1(T - 298) + a_2 \frac{(T^2 - 298^2)}{2} - a_3 \frac{(T^{-2} - 298^{-2})}{2}. \quad (2.46)$$

2.7. Вычисление абсолютных значений энтропии

Рассмотрим в качестве примера определение абсолютной энтропии этилена C_2H_4 при внешнем давлении 1 атм и температуре 298 К. Для этого представим себе процесс нагрева 1 моля чистого этилена от 0 до 298 К в виде последовательности пяти обратимых процессов: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{тв}), T = 0 \text{ К} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{тв}), T = T_{\text{пл}} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{ж}), T = T_{\text{пл}} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{ж}), T = T_{\text{исп}} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{г}), T = T_{\text{исп}} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{г}), T = 298 \text{ К}$ и определим изменение энтропии в этом процессе как сумму изменений энтропии в данных обратимых процессах:

$$\begin{aligned} \Delta S = S_{298}^\circ - S_0^\circ = & \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{c_p(\text{тв})dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \\ & + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{к}}} \frac{c_p(\text{ж})dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{к}}}{T_{\text{к}}} + \int_{T_{\text{к}}}^{298} \frac{c_p(\text{г})dT}{T}. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Первое слагаемое в (2.47) соответствует изменению энтропии при нагревании твердого этилена от 0 К до температуры его плавления 104 К. Второе определяет изменение энтропии при плавлении этилена, а четвертое –

при его испарении при температуре 169 К. Третье и пятое соответственно равны изменению энтропии при нагревании жидкого и газообразного этилена. Искомое изменение энтропии легко рассчитать по известным зависимостям теплоемкости этилена в соответствующих агрегатных состояниях от температуры, которые определяются по результатам калориметрических измерений, представленных на рис. 2.7. На этом рисунке показаны экспериментальные значения теплоемкости, приведенные к температуре, в зависимости от температуры.

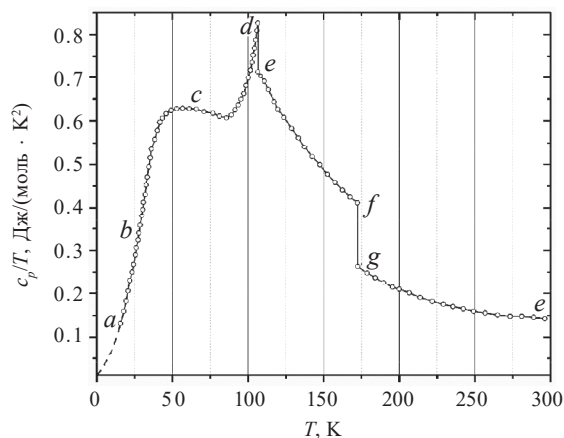


Рис. 2.7. Зависимость приведенной теплоемкости, $\frac{c_p}{T}$, этилена от температуры

Как следует из уравнения (2.44) и графического смысла интеграла, площадь под кривой $abcd$ равна изменению энтропии при нагревании твердого этилена от 15 К до нормальной (при $p = 1$ атм) температуры его плавления 104 К и составляет $49.09 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$. Изменение энтропии твердого этиле-

на при его нагревании от 0 до 15 К можно вычислить без экспериментального измерения его теплоемкости, так как, согласно приближению Дебая (1912), вблизи абсолютного нуля температуры она пропорциональна температуре в третьей степени. Соответствующим образом оцененная зависимость теплоемкости представлена на рис. 2.7 пунктирной линией, а площадь под ней

равна $0.15 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$. Таким образом, определяем, что первое слагаемое в (2.47)

составляет $49.24 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$. Аналогично находим, что третье слагаемое в (2.47),

равное площади под кривой ef , составляет $33.02 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, а пятое слагаемое,

равное площади под кривой ge , $25.61 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$. Приняв во внимание, что

для этилена $\Delta H_{\text{пл}} = 3351.4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ и $\Delta H_{\text{исп}} = 13\,430.64 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$, находим, что второе и четвертое слагаемые в (2.47) равны $32.22 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ и $79.47 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ соответственно. Окончательно получаем, что искомое изменение для этилена $\Delta S = S_{298}^{\circ} - S_0^{\circ} = 221.2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$. Таким образом, абсолютная энтропии этилена C_2H_4 при внешнем давлении 1 атм и температуре 298 К, S_{298}° , может быть рассчитана, если известна его энтропия при 0 К.

Вальтер Нернст сформулировал (1906) *тепловую теорему*, согласно которой все процессы с участием правильно построенных (идеальных) кристаллов протекают вблизи абсолютного нуля температуры без изменения энтропии. Немного позже (1911) Макс Планк на основании тепловой теоремы Нернста сформулировал постулат, названный его именем, согласно которому *абсолютная энтропия правильно построенного (идеального) кристалла индивидуального чистого вещества при 0 К равна нулю*.

Согласно постулату Планка абсолютная величина энтропии этилена C_2H_4 при внешнем давлении 1 атм и температуре 298 К равна определенному выше изменению энтропии, $S_{298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{газ}) = 221.2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

Таким образом, в отличие от внутренней энергии и других связанных с ней термодинамических функций для энтропии определяется и табулируется в справочниках или термодинамических базах данных ее абсолютная величина.

2.8. Статистический смысл энтропии

Австрийский физик Людвиг Больцман разработал (1872) молекулярную статистику, в рамках которой определил понятия макро- и микросостояний, а также термодинамической вероятности системы. *Микросостояние* – распределение молекул по всем имеющимся уровням энергии с учетом (условной или воображаемой) различимости частиц. *Макросостояние* – распределение молекул по всем имеющимся уровням энергии без учета различимости частиц. *Термодинамическая вероятность системы* – число микросостояний, удовлетворяющих данному макросостоянию.

Поясним эти понятия на примере. Рассмотрим изолированную систему, состоящую из четырех частиц, распределенных по двум уровням энергии ε_1 и ε_2 таким образом, что на каждом уровне обязательно находятся две частицы. Тогда макросостояние определяется наличием двух неразличимых частиц на каждом уровне энергии. Определим, сколько микросостояний

удовлетворяет выбранному макросостоянию. С учетом различимости частиц можно представить шесть таких возможных распределений, как показано на рис. 2.8. Следовательно, термодинамическая вероятность в рассматриваемом примере равна шести. Очевидно, что она рассчитывается как общее число перестановок всех частиц за исключением тех из них, которые не дают нового микросостояния (перестановки различных частиц на одном уровне энергии) или $W = \frac{4!}{2! \cdot 2!} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4}{1 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 2} = 6$.

В общем случае, когда система состоит из N числа частиц, распределенных по n уровням энергии так, что на первом находятся N_1 частиц, на втором – N_2 и т. д., на i -м – N_i и на n -м – N_n , термодинамическая вероятность определяется как

$$W = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot \dots \cdot N_i! \cdot \dots \cdot N_n!}. \quad (2.48)$$

③ ④	② ④	② ③	① ④	① ③	① ②
① ②	① ③	① ④	③ ②	④ ②	③ ④

Рис. 2.8. Различные микросостояния для системы, состоящей из четырех частиц, распределенных по две по двум уровням энергии: нижний ряд – ε_1 , верхний – ε_2

Отметим, что в разобранный примере рассмотрено так называемое равномерное распределение с наибольшей термодинамической вероятностью, тогда как наименьшее ее значение, равное единице, реализуется для случая, когда все частицы имеют одинаковую энергию или, другими словами, находятся на одном уровне энергии. Интуитивно понятно, что состоянию равновесия должно соответствовать именно равномерное распределение частиц по уровням энергии.

В этой связи Больцман сформулировал *статистическую гипотезу*, согласно которой *изолированная система эволюционирует в сторону увеличения ее термодинамической вероятности*. Понятно, что под эволюцией понимается протекание самопроизвольных (необратимых) процессов, а сама эволюция прекращается, когда система достигает равновесия и одновременно максимума термодинамической вероятности. Однако аналогично ведет себя энтропия в изолированной системе, как это следует из равенства-неравенства (2.12) Клаузиуса. Поэтому Больцман предположил, что энтропия и термодинамическая вероятность системы связаны как

$$S = k \ln W, \quad (2.49)$$

где k – константа Больцмана, $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$.

В действительности связь (2.49) можно проиллюстрировать математически. Если $S = f(W)$, то вид функции f можно определить следующим образом. Пусть искомая система с энтропией S и термодинамической вероятностью W разбита на две подсистемы с энтропиями $S_1 = f(W_1)$ и $S_2 = f(W_2)$ и термодинамическими вероятностями W_1 и W_2 . Тогда очевидно $S = S_1 + S_2$ и $W = W_1 \cdot W_2$, что вытекает из свойств энтропии (аддитивности для экстенсивного свойства) и вероятности соответственно. Поэтому $f(W_1 \cdot W_2) = f(W_1) + f(W_2)$.

Сначала продифференцируем левую часть последнего равенства по W_1 при $W_2 = \text{const}$. По правилу дифференцирования сложной функции получаем

$$\left(\frac{\partial f(W_1 \cdot W_2)}{\partial W_1} \right)_{W_2} = \frac{\partial f(W)}{\partial W} \cdot \left(\frac{\partial (W_1 \cdot W_2)}{\partial W_1} \right)_{W_2} = \frac{\partial f(W)}{\partial W} \cdot W_2.$$

Приравняем полученное значение производной правой части $\frac{\partial f(W)}{\partial W} \cdot W_2 = \frac{\partial f(W_1)}{\partial W_1}$ и продифференцируем результат по W_2 при $W_1 = \text{const}$. Получим

$$\frac{\partial^2 f(W)}{\partial W^2} \cdot \left(\frac{\partial (W_1 \cdot W_2)}{\partial W_2} \right)_{W_1} \cdot W_2 +$$

$$+ \frac{\partial f(W)}{\partial W} = \frac{\partial^2 f(W)}{\partial W^2} \cdot W_1 \cdot W_2 + \frac{\partial f(W)}{\partial W} = 0.$$

Перенеся производную $\frac{\partial f(W)}{\partial W}$ вправо и поделив обе части уравнения на произведение $\frac{\partial f(W)}{\partial W} \cdot W_1 \cdot W_2$, получим

$$\text{уравнение } \frac{\frac{\partial^2 f(W)}{\partial W^2}}{\frac{\partial f(W)}{\partial W}} = -\frac{1}{W_1 \cdot W_2},$$

а затем выполним неопределенное интегрирование. В результате получим

$$\text{уравнение } \ln \left(\frac{\partial f(W)}{\partial W} \right) = -\ln W + \ln k,$$

где последнее слагаемое в правой части представляет собой константу интегрирования.

Воспользовавшись свойствами логарифма и умножив снова обе части

$$\text{на } dW, \text{ получим уравнение } \frac{\partial f(W)}{\partial W} dW = \frac{k}{W} dW,$$

неопределенное интегрирование которого приводит к $f(W) = k \ln W + \text{const}$. Определим константу интегрирования из граничного условия $T = 0$ К как $\text{const} = k \ln W_0$ (0 К), где подлогарифмическое выражение – термодинамическая вероятность идеального кристалла при абсолютном нуле температуры. При 0 К в идеальном кристалле все частицы колеблются с одной частотой – основной частотой колебаний ν_0 , или, другими словами, находятся на одном уровне энергии

($\varepsilon_{0, \text{кол}} = h\nu_0$), что приводит к равной единице термодинамической вероятности согласно (2.48) и, следовательно, к $\text{const} = 0$. Окончательно получаем связь между энтропией и термодинамической вероятностью в виде $f(W) = k \ln W$, что соответствует формуле Больцмана (2.49).

Определить величину постоянной Больцмана в (2.49) можно следующим образом. Рассмотрим изотермическое обратимое расширение 1 моля идеального газа от объема V_1 до объема V_2 . Изменение энтропии в этом процессе, согласно (2.31), определяется как $\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$. С другой стороны, согласно (2.49),

это изменение равно $k \ln \frac{W_2}{W_1}$, где $\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{N_A}$, или $k \cdot N_A \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$. Таким обра-

зом получаем, что $R = k \cdot N_A$ или $k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}}{6.022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}} = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$.

2.9. Изменение энтропии при протекании химических реакций

Для вычисления изменения энтропии ΔS в химической реакции перепишем частную производную энтропии по температуре $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T}$ в виде

$$\left[\frac{\partial \Delta_r S}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta_r c_p}{T}, \quad (2.50)$$

где $\Delta_r c_p$ является изменением теплоемкости при полном (на один шаг) протекании химической реакции согласно ее уравнению. Из уравнения (2.50) получаем интегральное выражение

$$\Delta_r S_{T_2} = \Delta_r S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r c_p}{T} dT, \quad (2.51)$$

позволяющее рассчитать искомое изменение. Интегрирование в равенстве (2.51) зависит от характера зависимости теплоемкости участников реакции от температуры. В ряде случаев в узком температурном интервале можно принять $\Delta_r c_p \approx \text{const}$. Тогда интегрирование ведет к простой зависимости изменения энтропии химической реакции от температуры:

$$\Delta_r S_{T_2} = \Delta_r S_{T_1} + \Delta_r c_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right). \quad (2.52)$$

В общем случае зависимость изменения теплоемкости в химической реакции $\Delta_r c_p$ от температуры представляется в виде температурного ряда, например, выражением (1.40). Подставляя равенство (1.40) в выражение (2.51) и интегрируя от $T_1 = 298 \text{ K}$ до $T_2 = T$, получаем выражение

$$\begin{aligned} \Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \Delta a_0 \ln \left(\frac{T}{298} \right) + \Delta a_1 (T - 298) + \\ + \Delta a_2 \frac{(T^2 - 298^2)}{2} - \Delta a_3 \frac{(T^{-2} - 298^{-2})}{2}, \end{aligned} \quad (2.53)$$

позволяющее вычислить изменение энтропии химической реакции в зависимости от температуры.

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

3.1. Критерии направленности самопроизвольных процессов в закрытых системах без протекания химических реакций.

Характеристические функции

Второе начало термодинамики определяет: энтропия изолированной системы ($U, V = \text{const}$) возрастает в самопроизвольном процессе, или, другими словами, дает критерий направленности самопроизвольного процесса ($dS > 0$) _{U, V} и достижения равновесия ($dS = 0$) _{U, V} в изолированных системах. Однако чаще всего мы имеем дело с системами, которые не являются изолированными и для которых простой перенос принципа возрастания энтропии непригоден. Однако второе начало термодинамики позволяет определить помимо энтропии новые термодинамические функции, изменение которых в определенных условиях может служить критерием развития самопроизвольных процессов и достижения равновесия в неизолированных системах.

Понятие характеристических функций в термодинамику впервые ввел (1869) французский ученый Франсуа Массье, который писал: «Коль скоро определена характеристическая функция, то создана термодинамическая теория тела». Позднее шотландский физик Д. К. Максвелл (1871), американский физик Д. У. Гиббс (1876) и немецкий ученый Герман Людвиг Фердинанд Гельмгольц (1882) дали им несколько иную физико-математическую трактовку и показали эффективность их применения к решению многих задач и проблем термодинамики.

Характеристическими называют такие термодинамические функции состояния, по изменению которых, во-первых, в определенных условиях можно судить о направлении и глубине протекания (состоянии равновесия) самопроизвольных процессов, а во-вторых, через производные различного порядка которых наиболее просто и в явном виде могут быть выражены все термодинамические параметры и свойства системы. Характеристическими функциями, например, являются внутренняя энергия и энтальпия системы. Покажем это.

Внутренняя энергия. Объединив первое начало термодинамики в виде уравнения (1.6) со вторым в виде равенства Клаузиуса (2.11) и выразив дифференциал внутренней энергии, получаем

$$dU = TdS - pdV. \quad (3.1)$$

По определению полный дифференциал функции состояния $U = f(S, V)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV. \quad (3.2)$$

Из сравнения (3.1) и (3.2) получаем, что первые производные внутренней энергии по энтропии и объему равны $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$ и $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p$ соответственно, т. е. они действительно определяют термодинамические параметры системы. Вторые производные внутренней энергии в соответствии с теоремой Коши равны и также равны обратные им величины:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S. \quad (3.3)$$

Уравнение (3.3) известно как первое уравнение Максвелла. Максвелл вывел четыре уравнения связи энтропии с другими параметрами. С двумя другими уравнениями (уравнения (2.22) и (2.27)) мы уже познакомились в разд. 2. Они примечательны тем, что позволяют связать, с одной стороны, изменение энтропии с изменением объема либо давления, а с другой – с соответствующими термическими коэффициентами.

Зависимость внутренней энергии от энтропии и объема удобно представить графически, зная знаки первых, $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T > 0$ и $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p < 0$, и вторых, $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{c_V} > 0$ и $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S > 0$, производных.

Соответствующие зависимости представлены на рис. 3.1.

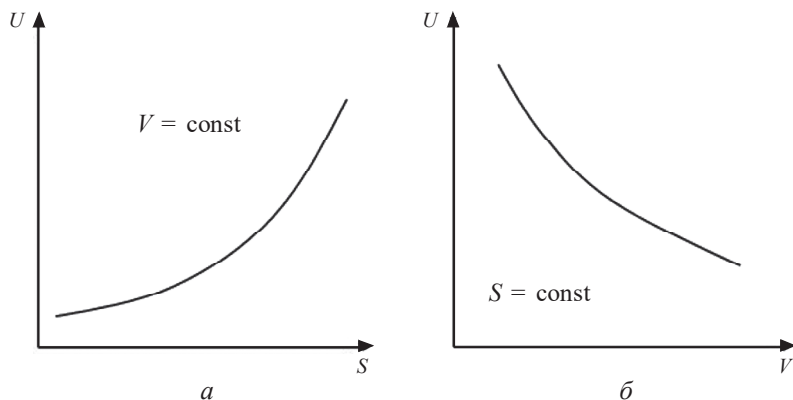


Рис. 3.1. Зависимость внутренней энергии от энтропии (а) и объема (б)

Таким образом, из предшествующего анализа следует, что внутренняя энергия соответствует второй части определения характеристической функции.

Покажем теперь, что она удовлетворяет и первой части определения. Действительно, объединяя уравнения (1.6) и (2.13), получаем равенство

$$dU - TdS + pdV = -\delta_i Q, \quad (3.4)$$

которое в условиях постоянства энтропии и объема с учетом того, что некомпенсированная теплота всегда положительна, преобразуется к выражению

$$(dU)_{S,V} = -\delta_i Q \leq 0, \quad (3.5)$$

в котором знак «меньше» соответствует направлению развития самопроизвольных процессов, а знак «равно» – состоянию равновесия в системе с постоянными энтропией и объемом.

Таким образом, внутренняя энергия соответствует и первой части определения, следовательно, являясь *характеристической функцией* с естественными переменными S и V .

Важным обстоятельством, вытекающим из неравенства (3.5), является то, что при данных закрепленных значениях энтропии и объема внутренняя энергия в состоянии равновесия не может уменьшаться, а остается либо неизменной, либо возрастает. Последнее для систем без внешнего воздействия (в которых не протекают вынужденные процессы) относится к так называемым флуктуациям, которые, строго говоря, не являются термодинамическими процессами. Это обстоятельство было отмечено впервые Д. У. Гиббсом, который сформулировал (1876) принцип равновесия: *термодинамическая система находится в состоянии устойчивого стабильного равновесия при всех изменениях, совместимых с данными закрепленными значениями энтропии и объема, когда ее внутренняя энергия является неубывающей функцией, т. е. либо неизменна, либо возрастает.*

Следует пояснить, что *устойчивое стабильное равновесие* соответствует так называемому истинному состоянию термодинамического равновесия, при достижении которого внутренняя энергия достигает условного абсолютного минимума – *условного* в том смысле, что он определяется при данных закрепленных значениях S и V (при их изменении изменится тоже), а *абсолютного* потому, что при данных S и V значение этого минимума наименьшее из всех возможных. В реальности при данных S и V внутренняя энергия системы может оказаться в так называемом локальном минимуме, находящемся, например, рядом с условным абсолютным и превосходящим его по величине, а сама система – в *устойчивом метастабильном равновесии*. Такой локальный минимум называется *условным относительным*, а сама система соответственно – *метастабильной*. Важно отметить, что термин «устойчивое» означает в этом случае, что система может оставаться

в таком метастабильном равновесии сколь угодно долго в отсутствие существенных внешних воздействий. Важными примерами веществ в метастабильном устойчивом состоянии являются стали (твердые растворы углерода в железе) и алмаз.

Энтальпия. Объединив первое начало термодинамики в виде уравнения (1.14) со вторым в виде равенства Клаузиуса (2.11) и выразив дифференциал энтальпии, получаем

$$dH = TdS + Vdp. \quad (3.6)$$

По определению полный дифференциал функции состояния $H = f(S, p)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp. \quad (3.7)$$

Из сравнения (3.6) и (3.7) получаем, что первые производные от энтальпии по энтропии и давлению равны: $\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T$ и $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V$ соответственно,

т. е. они действительно определяют термодинамические параметры системы. Вторые производные в соответствии с теоремой Коши равны, и также равны обратные им величины:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S. \quad (3.8)$$

Уравнение (3.8) известно как второе уравнение Максвелла.

Зависимость энтальпии от энтропии и давления также удобно представить графически, зная знаки первых, $\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T > 0$ и $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V > 0$, и вторых, $\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p = \frac{T}{c_p} > 0$ и $\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S < 0$, производных. Соответствующие зависимости представлены на рис. 3.2.

Таким образом, из предшествующего анализа следует, что энтальпия соответствует второй части определения характеристической функции.

Покажем теперь, что она удовлетворяет и первой части определения. Действительно, объединяя уравнения (1.14) и (2.13), получаем равенство

$$dH - TdS - Vdp = -\delta_i Q, \quad (3.9)$$

которое в условиях постоянства энтропии и давления, с учетом того, что некомпенсированная теплота всегда положительна, преобразуется к выражению

$$(dH)_{S,p} = -\delta_i Q \leq 0, \quad (3.10)$$

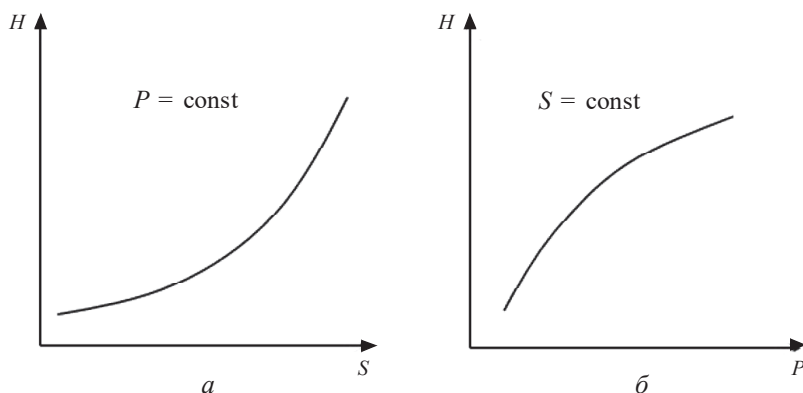


Рис. 3.2. Зависимость энтальпии от энтропии (а) и давления (б)

в котором знак «меньше» соответствует направлению развития самопроизвольных процессов, а знак «равно» – состоянию равновесия в системе с постоянными энтропией и давлением.

Таким образом, энтальпия соответствует и первой части определения, а следовательно, является *характеристической функцией* с естественными переменными S и p .

Заметим, что уравнения (3.1) и (3.6) представляют собой термодинамический вид полного дифференциала внутренней энергии и энтальпии соответственно для простой системы без изменения состава. На основании выражения (3.10) можно дать другую формулировку принципа равновесия: *термодинамическая система находится в состоянии устойчивого стабильного равновесия при всех изменениях, совместимых с данными закрепленными значениями энтропии и давления, когда ее энтальпия является неубывающей функцией, т. е. либо неизменна, либо возрастает.*

Здесь снова *устойчивое стабильное равновесие* соответствует истинному состоянию термодинамического равновесия, при достижении которого энтальпия достигает условного абсолютного минимума при данных $S, p = \text{const}$, тогда как при этих же закрепленных параметрах возможно достижение условного относительного минимума, когда система находится в метастабильном состоянии.

Функция Гельмгольца. Запишем уравнение (3.4) для условия постоянства температуры и объема ($T, V = \text{const}$) с учетом свойства суммы дифференциалов:

$$d(U - TS) = -\delta_i Q. \quad (3.11)$$

В уравнении (3.11) под знаком полного дифференциала находится линейная комбинация внутренней энергии и произведения энтропии и температуры, которая по определению является новой функцией состояния – функцией Гельмгольца:

$$F = U - TS. \quad (3.12)$$

Тогда уравнение (3.11) можно переписать с учетом того, что некомпенсированная теплота всегда положительна:

$$d(F)_{T,V} = -\delta_i Q \leq 0. \quad (3.13)$$

Знак «меньше» в (3.13) соответствует направлению развития самопроизвольных процессов, а равенство – состоянию равновесия в системе с постоянными значениями температуры и объема. Выражение (3.13) позволяет сформулировать принцип равновесия иначе: *термодинамическая система находится в состоянии устойчивого стабильного равновесия при всех изменениях, совместимых с данными закрепленными значениями температуры и объема, когда ее функция Гельмгольца является неубывающей функцией, т. е. когда она либо неизменна, либо возрастает.*

Понятно, что *устойчивое стабильное равновесие* соответствует истинному состоянию термодинамического равновесия, при достижении которого функция Гельмгольца достигает условного абсолютного минимума при данных $T, V = \text{const}$, тогда как при этих же закрепленных параметрах возможно достижение условного относительного минимума, когда система находится в метастабильном равновесии.

Таким образом, функция Гельмгольца соответствует первой части определения характеристической функции. Покажем, что она удовлетворяет и второй части определения. Для этого запишем полный дифференциал F , принимая во внимание определение (3.12):

$$dF = dU - TdS - SdT. \quad (3.14)$$

Подставим выражение (3.1) полного дифференциала внутренней энергии в уравнение (3.14). После сокращения получим термодинамический вид полного дифференциала функции Гельмгольца для простой системы без изменения состава:

$$dF = -SdT - pdV. \quad (3.15)$$

По определению полный дифференциал функции состояния $F = f(T, V)$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV. \quad (3.16)$$

Из сравнения (3.15) и (3.16) получаем, что первые производные функции Гельмгольца по температуре и объему равны $\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S$ и $\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p$ соответственно, т. е. они действительно определяют термодинамические свойства и параметры системы. Вторые производные в соответствии с теоремой Коши равны, что сразу дает ранее выведенное третье соотношение Максвелла (2.22).

Зависимость функции Гельмгольца от температуры и объема удобно представить графически, зная знаки первых, $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S < 0$ и $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p < 0$, и вторых, $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{c_V}{T} < 0$ и $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$, производных. Соответствующие зависимости представлены на рис. 3.3.

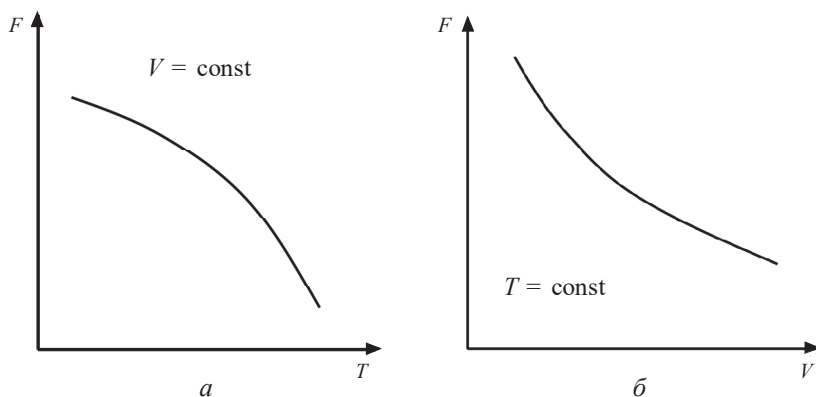


Рис. 3.3. Зависимость функции Гельмгольца от температуры (а) и объема (б)

Таким образом, из предшествующего анализа следует, что функция Гельмгольца соответствует второй части определения характеристической функции, следовательно, она является *характеристической функцией* с естественными переменными T и V .

Теперь проиллюстрируем применение функции Гельмгольца для расчета изменения термодинамических свойств вещества в частных процессах. Например, определим изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии в процессе расширения 1 моля некоторого реального газа, функция Гельмгольца которого зависит от температуры и объема следующим образом:

$$F = -cT \ln T + dT - \frac{a}{V} - RT \ln(V - b) + \text{const},$$

где a , b , c и d – константы, значения которых для конкретного вещества приводятся в справочной литературе.

Для того чтобы определить термическое уравнение состояния этого газа, продифференцируем данное выражение по объему при $T = \text{const}$ и результат приравняем давлению с противоположным знаком, так как $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$.

В результате получаем уравнение Ван-дер-Ваальса (2.39) в качестве урав-

нения состояния. Тогда искомое изменение энтропии можно рассчитать по уравнению (2.41), вывод которого обоснован в подразд. 2.5. Чтобы определить изменение внутренней энергии, выразим ее производную по объему при $T = \text{const}$, воспользовавшись выражением полного дифференциала (3.1):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p. \quad \text{С учетом соотношения (2.22) и уравнения (2.39) полу-}$$

чаем $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$ и после деления переменных и определенного интегрирова-

ния получаем выражение для расчета искомого изменения $\Delta U = a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$.

Чтобы определить изменение энтальпии в рассматриваемом процес-
се, выразим ее производную по объему при $T = \text{const}$, воспользовавшись

$$\text{выражением полного дифференциала (3.6)} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

С учетом соотношения (2.22) и результата дифференцирования уравне-

ния (2.39) по объему при $T = \text{const}$ получаем уравнение производной $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T =$

$$= \frac{RT}{V-b} - \frac{RTV}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^2}, \quad \text{к числителю второго слагаемого правой части кото-}$$

рого прибавляем и вычитаем произведение RTb . Это позволяет получить

$$\text{следующее выражение: } \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = -\frac{RTb}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^2} \quad \text{и, после разделения перемен-}$$

ных и определенного интегрирования, получить окончательно выражение

$$\text{для расчета искомого изменения } \Delta H = RTb \left(\frac{1}{V_2-b} - \frac{1}{V_1-b} \right) + 2a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).$$

Функция Гиббса. Запишем уравнение (3.9) для условия постоянства температуры и давления ($T, p = \text{const}$) с учетом свойства суммы дифференциалов:

$$d(H - TS) = -\delta_i Q. \quad (3.17)$$

В уравнении (3.17) под знаком полного дифференциала находится линейная комбинация энтальпии и произведения энтропии и температуры, которая по определению является новой функцией состояния – функцией Гиббса:

$$G = H - TS. \quad (3.18)$$

Тогда (3.17) можно переписать с учетом того, что некомпенсированная теплота всегда неотрицательная величина:

$$d(G)_{T,p} = -\delta_i Q \leq 0. \quad (3.19)$$

Знак «меньше» в (3.19) соответствует направлению развития самопроизвольных процессов, а знак «равно» – состоянию равновесия в системе с постоянными значениями температуры и давления. Выражение (3.19) является основанием для еще одной формулировки принципа равновесия: *термодинамическая система находится в состоянии устойчивого стабильного равновесия при всех изменениях, совместимых с данными закрепленными значениями температуры и давления, когда ее функция Гиббса является неубывающей функцией, т. е. либо неизменна, либо возрастает.*

Снова устойчивое стабильное равновесие соответствует истинному состоянию термодинамического равновесия, при достижении которого функция Гиббса достигает условного абсолютного минимума при данных $T, p = \text{const}$, тогда как при этих же закрепленных параметрах возможно достижение условного относительного минимума, когда система находится в метастабильном равновесии.

Таким образом, функция Гиббса соответствует первой части определения характеристической функции. Покажем, что она удовлетворяет и второй части определения. Для этого запишем полный дифференциал G , принимая во внимание определение (3.18):

$$dG = dH - TdS - SdT, \quad (3.20)$$

подставим выраженный из уравнения (3.6) полный дифференциал энтальпии в уравнение (3.20). После сокращения получим термодинамический вид полного дифференциала функции Гиббса для простой системы без изменения состава:

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (3.21)$$

По определению полный дифференциал функции состояния $G = f(T, p)$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp. \quad (3.22)$$

Из сравнения (3.21) и (3.22) получаем, что первые производные функции Гиббса по температуре и объему равны $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$ и $\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$ соответственно, т. е. они действительно определяют термодинамические свойства и параметры системы. Вторые производные в соответствии с теоремой Коши равны, что сразу дает ранее выведенное четвертое соотношение Максвелла (2.25).

Зависимость функции Гиббса от температуры и давления удобно представить графически, зная знаки первых, $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S < 0$ и $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V > 0$, и вторых, $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T} < 0$ и $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$, производных. Соответствующие зависимости представлены на рис. 3.4.

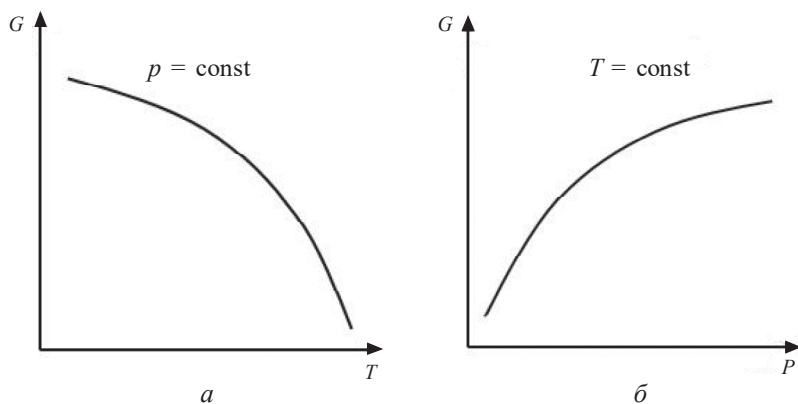


Рис. 3.4. Зависимость функции Гиббса от температуры (а) и давления (б)

Таким образом, из предшествующего анализа следует, что функция Гиббса соответствует второй части определения характеристической функции, следовательно, она является *характеристической функцией* с естественными переменными T и p .

3.2. Критерии направленности самопроизвольных процессов в открытых и закрытых системах

В предыдущем разделе мы рассмотрели характеристические термодинамические функции на примере неизолированных систем без изменения состава. В случае же открытой системы изменение состава возможно как за счет обмена веществом с окружающей средой, так и за счет протекания в самой системе химической реакции, тогда как в закрытой системе — только за счет протекания химической реакции. Рассмотрим эти случаи по отдельности.

3.2.1. Изменение состава без протекания химической реакции в открытой системе

В этом случае внутренняя энергия системы зависит не только от энтропии и объема как от своих естественных переменных, но также и от состава:

$$U = f(S, V, n_1^e, n_2^e, \dots, n_i^e, \dots, n_k^e), \quad (3.23)$$

где n_i^e – число молей i -компонента, на которое состав системы изменился за счет обмена по веществу с окружающей средой. Отметим, что все k числа молей компонентов независимы друг от друга.

По определению функции состояния мы можем записать полный дифференциал внутренней энергии, определяемой уравнением (3.23):

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i. \quad (3.24)$$

Уравнение (3.24) было впервые выведено (1876) Д. У. Гиббсом и называется фундаментальным уравнением термодинамики. Его можно переписать с учетом значений частных производных по естественным переменным:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i. \quad (3.25)$$

Фундаментальные уравнения можно записать и для других характеристических функций для открытой системы, определив их по уравнениям, аналогичным (3.23):

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_{j \neq i}} dn_i, \quad (3.26)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} dn_i, \quad (3.27)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i. \quad (3.28)$$

Частные производные, стоящие в уравнениях (3.25)–(3.28) по знакам суммы, определяют по Гиббсу (1876) химический потенциал i -компонента:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}. \quad (3.29)$$

Химический потенциал i -компонента — это изменение данной характеристической функции при добавлении в бесконечно большую систему 1 моля i -компонента в условиях закрепления естественных переменных этой функции и постоянства состава.

В химической термодинамике особое значение имеет определение химического потенциала через функцию Гиббса, так как он (подробно будет рассмотрено в разд. 6) представляет собой парциальную мольную величину этой функции.

С учетом определения химического потенциала по уравнению (3.29) фундаментальные уравнения (3.25)–(3.28) можно переписать как

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (3.30)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (3.31)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (3.32)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (3.33)$$

Зависимость химического потенциала от давления

Для определения зависимости химического потенциала i -компонента от давления в изотермических условиях необходимо продифференцировать его по этому параметру при $T = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial p} \right)_{T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}. \quad (3.34)$$

Производная $\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$ представляет собой по определению (см. разд. 6)

парциальный мольный объем i -компонента:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \bar{V}_i. \quad (3.35)$$

В случае однокомпонентной или идеальной системы эта величина просто равна мольному объему компонента:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p} = V_i. \quad (3.36)$$

Таким образом, для идеальной смеси или однокомпонентной системы

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T = \underline{V}_i. \quad (3.37)$$

Рассмотрим два случая.

Случай 1. Идеальная газовая смесь

Чтобы определить интегральную зависимость химического потенциала i -компонента идеальной газовой смеси, необходимо разделить переменные в дифференциальном уравнении (3.37) и затем его проинтегрировать:

$$\int_{\mu_i^\circ(p_i^\circ)}^{\mu_i(p_i)} d\mu_i = \int_{p_i^\circ}^{p_i} \underline{V}_i dp, \quad (3.38)$$

где интегрирование ведется от стандартного состояния, определяемого стандартным давлением p_i° при произвольной температуре, до произвольного состояния с произвольным давлением p_i при той же температуре. Заменив объем из уравнения Менделеева–Клапейрона и проинтегрировав, получаем зависимость химического потенциала i -компонента идеальной газовой смеси от давления:

$$\mu_i(p_i) = \mu_i^\circ(p_i^\circ) + RT \ln \frac{p_i}{p_i^\circ}, \quad (3.39)$$

где подлогарифмическое выражение представляет собой так называемое приведенное давление, которое является безразмерной величиной, численно совпадающей с давлением, выраженным в барах, так как $p_i^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} \approx 750 \text{ Торр (мм рт. ст.)}$.

Таким образом, химический потенциал i -компонента идеальной газовой смеси строго термодинамически определяется только через приведенное (к стандартному) давление и, следовательно, не зависит от выбранной шкалы давления.

Случай 2. Чистый индивидуальный компонент в твердом состоянии

Чтобы определить зависимость химического потенциала индивидуального компонента в твердом состоянии от давления, необходимо снова взять интегралы в уравнении (3.38). Примем, что при не очень больших давлениях объем твердого тела не зависит от внешнего давления. В этом случае интегрирование дает искомую зависимость от давления:

$$\mu_i(p) = \mu_i^\circ(p^\circ) + \underline{V}_i(p - p^\circ). \quad (3.40)$$

Проиллюстрируем использование выражения (3.40) в химической термодинамике. Например, известно, что алмаз, обладающий гексагональной кристаллической решеткой, является термодинамически устойчивой полиморфной

формой углерода при высоких давлениях, тогда как при стандартном давлении он представляет собой метастабильную фазу углерода при комнатной температуре, а графит – стабильную. Определим давление, при котором алмаз становится термодинамически стабильным при температуре 298 К.

Рассмотрим изотермический переход алмаза в графит:



для которого изменение функции Гиббса в стандартных условиях определяется так:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta \mu_{298}^{\circ} = \mu_{298}^{\circ}(\text{гр}) - \mu_{298}^{\circ}(\text{ал}) = 0 - 2.834 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} = -2.834 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad (3.42)$$

где стандартный химический потенциал графита равен нулю (химический потенциал наиболее устойчивой формы простого вещества в стандартных условиях при 298 К принимается за точку отсчета и приравнивается нулю). Из уравнения (3.42) следует, что с термодинамической точки зрения алмаз должен самопроизвольно превращаться в графит в стандартных условиях при 298 К. Поэтому задача сводится к нахождению давления, при котором изменение функции Гиббса (химического потенциала) в процессе (3.41) становится равным нулю при 298 К.

Для этого воспользуемся уравнением (3.37), переписав его для изменения химического потенциала в процессе полиморфного перехода (3.41):

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu_{298}}{\partial p} \right)_T = \Delta V_{\text{алм} \rightarrow \text{гр}}, \quad (3.43)$$

где $\Delta V_{\text{алм} \rightarrow \text{гр}} = V_{\text{гр}} - V_{\text{алм}} = \frac{M_{\text{с}}}{\rho_{\text{гр}}} - \frac{M_{\text{с}}}{\rho_{\text{алм}}} = \frac{(\rho_{\text{алм}} - \rho_{\text{гр}})M_{\text{с}}}{\rho_{\text{алм}}\rho_{\text{гр}}}$ соответствует изменению мольного объема при переходе из алмаза в графит; $\rho_{\text{алм}} = 3.513 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $\rho_{\text{гр}} = 2.26 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ и $M_{\text{с}} = 0.012 \text{ кг/моль}$.

Разделив переменные, перепишем (3.43) в интегральной форме:

$$\int_{\Delta \mu_{298}^{\circ}(p^{\circ})}^{\Delta \mu_{298}(p)=0} d\Delta \mu_i = \int_{p^{\circ}}^p \Delta V dp. \quad (3.44)$$

Взяв определенные интегралы в уравнении (3.44), получаем

$$\Delta \mu_{298}(p) = \Delta \mu_{298}^{\circ}(p^{\circ}) + \Delta V_{\text{алм} \rightarrow \text{гр}}(p - p^{\circ}). \quad (3.45)$$

Подставив в (3.45) все значения, приведенные выше, и решив относительно давления, получаем, что алмаз становится термодинамически стабильным при давлении $1.4965 \cdot 10^9 \text{ Па}$ или $14\,770 \text{ атм}$.

Зависимость химического потенциала от температуры

Для определения зависимости химического потенциала i -компонента от температуры в изобарических условиях необходимо продифференцировать его по этому параметру при $p = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial T}\right)_{p, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial n_i}\right)_{p, n_{j \neq i}} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, p}. \quad (3.46)$$

Производная $\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, p}$ представляет собой парциальную мольную энтропию i -компонента:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, p} = \overline{S}_i. \quad (3.47)$$

В случае однокомпонентной или идеальной системы эта величина просто равна мольной энтропии компонента:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, p} = \underline{S}_i. \quad (3.48)$$

Таким образом, для идеальной смеси или однокомпонентной системы

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p = -\underline{S}_i. \quad (3.49)$$

Уравнения (3.46), (3.47) и (3.49) определяют зависимость химического потенциала компонента от температуры в различных случаях.

Часто в термодинамике используют так называемую приведенную (к температуре) функцию Гиббса $\frac{G}{T}$. Определим зависимость этой функции от температуры в дифференциальной форме:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = \frac{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p T - G}{T^2} = \frac{-S \cdot T - H + S \cdot T}{T^2} = -\frac{H}{T^2}. \quad (3.50)$$

Выражение (3.50) называется уравнением Гиббса–Гельмгольца.

Применив его для приведенного (к температуре) химического потенциала i -компонента, получим еще одну форму зависимости химического потенциала i -компонента от температуры:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\overline{H}_i}{T^2}, \quad (3.51)$$

где $\overline{H}_i$ представляет собой парциальную мольную энтальпию i -компонента.

3.2.2. Изменение состава закрытой системы при протекании химической реакции

Если между веществами в термодинамической закрытой системе (в открытой системе это также возможно, но для простоты мы ограничимся случаем закрытой системы) протекает химическая реакция $\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j A_j$, то химическая переменная или, другими словами, координата химической реакции ξ определяется через изменение числа молей i -исходного реагента и j -продукта с ν_i и ν_j стехиометрическими коэффициентами соответственно следующим образом:

$$-\frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{dn_j}{\nu_j} = d\xi. \quad (3.52)$$

Поэтому изменение числа молей в фундаментальных уравнениях (3.30)–(3.33) можно выразить через химическую переменную следующим образом:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi, \quad (3.53)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi, \quad (3.54)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi, \quad (3.55)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi. \quad (3.56)$$

Выразив произведение TdS из уравнения (3.53) с учетом аналитического выражения второго начала термодинамики (2.13) и записав первое начало как $\delta_e Q = dU + pdV$, получаем следующее выражение для некомпенсированной

(внешним теплообменом) теплоты, возникающей при необратимом протекании химической реакции:

$$\delta_i Q = - \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi. \quad (3.57)$$

Некомпенсированная теплота определяет энтропию, возникающую в системе при протекании необратимой химической реакции:

$$d_i S = \frac{\delta_i Q}{T}. \quad (3.58)$$

Подстановка уравнения (3.57) в (3.58) дает следующее выражение:

$$d_i S = \frac{1}{T} \left[- \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i \right] d\xi. \quad (3.59)$$

Поделив левую и правую части уравнения (3.59) на дифференциал времени $d\tau$, получаем выражение

$$\frac{d_i S}{d\tau} = \frac{1}{T} \left[- \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i \right] \frac{d\xi}{d\tau} \quad (3.60)$$

для скорости возникновения энтропии в системе в результате необратимой реакции, протекающей со скоростью $\frac{d\xi}{d\tau}$. Величина, стоящая в квадратных скобках, является положительной, так как скорости возникновения энтропии и химической реакции являются положительными величинами, и представляет собой химическое сродство

$$A = - \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i, \quad (3.61)$$

введенное (1922) бельгийским ученым Теофилом де Донде. *Химическое сродство* – термодинамическая сила, под действием которой вещества вступают в химическое взаимодействие друг с другом. Стоит отметить, что уравнение (3.61) является фундаментальным уравнением неравновесной химической термодинамики, детальное знакомство с которой выходит за рамки настоящего учебника.

Как правило, химические реакции протекают при постоянных либо объеме и температуре, либо давлении и температуре.

В условиях $T, V = \text{const}$ полный дифференциал функции Гельмгольца с учетом уравнений (3.55) и (3.57) определяется как

$$dF = \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi = - \delta_i Q \leq 0, \quad (3.62)$$

что приводит к важному критерию протекания и достижения равновесия для химических реакций в изохорно-изотермических условиях:

$$\left[\frac{\partial F}{\partial \xi} \right]_{T, V} = \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i \leq 0. \quad (3.63)$$

В условиях $T, p = \text{const}$ полный дифференциал функции Гиббса с учетом (3.56) и (3.57) определяется как

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi = -\delta_i Q \leq 0, \quad (3.64)$$

что дает критерий протекания химических реакций и достижения равновесия в изобарно-изотермических условиях:

$$\left[\frac{\partial G}{\partial \xi} \right]_{T, p} = \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i \leq 0. \quad (3.65)$$

Знаки «меньше» и «равно» в выражениях (3.62)–(3.65) соответствуют самопроизвольному протеканию реакции и достижению равновесия соответственно.

3.3. Термодинамические потенциалы

Термодинамическим потенциалом (от лат. *potentiale* – возможность совершать некоторое действие) называется термодинамическая функция, изменение которой в определенных условиях равно полезной работе процесса. Сам термин был предложен (1884) французским физиком, философом и математиком Пьером Дюгемом, тогда как Гиббс использовал иной термин – «силовая функция».

Покажем, что функция Гельмгольца является *изохорно-изотермическим* термодинамическим потенциалом. Для этого перепишем общее аналитическое выражение первого начала термодинамики (1.5) для случая одного вида элементарной полезной работы $\delta W'$:

$$\delta Q = dU + pdV + \delta W' \quad (3.66)$$

и подставим в аналитическое выражение первого начала термодинамики для обратимых процессов (2.11), выразим элементарную максимальную (см. подразд. 2.1) полезную работу как

$$\delta(W')_{\max} = -(dU - TdS + pdV). \quad (3.67)$$

Наложим ограничение в виде условия $T, V = \text{const}$, которое ведет к

$$\delta(W')_{\max} = -d(U - TS), \quad (3.68)$$

в котором выражение в скобках по определению (3.12) равно функции Гельмгольца

$$\delta(W')_{\max} = -(dF)_{T, V} \quad (3.69)$$

Как следует из уравнения (3.69), функция Гельмгольца является изохорно-изотермическим термодинамическим потенциалом, так как ее убыль в обратимом процессе при $T, V = \text{const}$ равна максимальной полезной работе.

Аналогично покажем, что функция Гиббса является *изобарно-изотермическим* термодинамическим потенциалом. Для этого перепишем общее аналитическое выражение первого начала термодинамики (1.14) для случая одного вида элементарной полезной работы $\delta W'$:

$$\delta Q = dH - Vdp + \delta W' \quad (3.70)$$

и подставим в аналитическое выражение первого начала термодинамики для обратимых процессов (2.11), выразим элементарную максимальную (см. подразд. 2.1) полезную работу как

$$\delta(W')_{\max} = -(dH - TdS - Vdp), \quad (3.71)$$

Наложим ограничение в виде условия $T, p = \text{const}$, которое ведет к

$$\delta(W')_{\max} = -d(H - TS), \quad (3.72)$$

в котором выражение в скобках по определению (3.18) равно функции Гиббса:

$$\delta(W')_{\max} = -(dG)_{T, p}. \quad (3.73)$$

Как следует из уравнения (3.73), функция Гельмгольца является изобарно-изотермическим термодинамическим потенциалом, так как ее убыль в обратимом процессе при $T, p = \text{const}$ равна максимальной полезной работе.

3.4. Изменение функции Гиббса в химической реакции

Перепишем выражение (3.20) полного дифференциала функции Гиббса для условия $T, p = \text{const}$:

$$dG = dH - TdS, \quad (3.74)$$

которое определяет элементарное изменение функции Гиббса в реакции при ее протекании в изобарно-изотермических условиях на бесконечно малый шаг. При полном (на один шаг) протекании реакции слева направо ($\xi = 1$), согласно ее уравнению, изменение функции Гиббса определяется как

$$\Delta_r G_{T, p} = \Delta_r H_{T, p} - T\Delta_r S_{T, p}. \quad (3.75)$$

В стандартных условиях ($p^\circ = 1$ бар) соответствующее изменение определяется стандартными изменениями энтальпии (тепловой эффект) и энтро-

пии в химической реакции. Так как соответствующая информация табулирована в справочниках для 298 К, то на первом шаге целесообразно рассчитать стандартное изменение функции Гиббса при этой температуре:

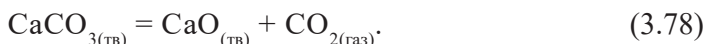
$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - 298 \Delta_r S_{298}^\circ. \quad (3.76)$$

Изменение функции Гиббса при произвольной температуре T можно рассчитать посредством следующего выражения:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^\circ = & \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ + \Delta a_0 (T - 298) + \Delta a_1 \frac{(T^2 - 298^2)}{2} + \\ & + \Delta a_2 \frac{(T^3 - 298^3)}{3} - \Delta a_3 (T^{-1} - 298^{-1}) - \\ & - T \left(\Delta a_0 \ln \left(\frac{T}{298} \right) + \Delta a_1 (T - 298) + \Delta a_2 \frac{(T^2 - 298^2)}{2} - \Delta a_3 \frac{(T^{-2} - 298^{-2})}{2} \right), \end{aligned} \quad (3.77)$$

полученного из уравнения (3.75) подстановкой в него интегральной формы закона Кирхгофа (1.41) и выражения (2.53) для температурной зависимости изменения энтропии химической реакции. Очевидно, что вид выражения (3.77) определяется температурным полиномом теплоемкости, и в том случае, когда он отличается от вида уравнения (1.40), изменение функции Гиббса с температурой будет определяться выражением, отличным от (3.77).

В качестве примера определим изменение функции Гиббса реакции разложения карбоната кальция:

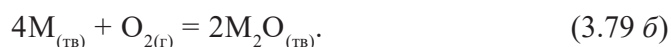


Расчет, выполненный согласно выражению (3.77) с использованием данных таблицы прил. 1, дает большую положительную величину (129.298 кДж) изменения функции Гиббса реакции (3.78) при 298 К, что говорит о невозможности разложения карбоната кальция в этих условиях. Однако разложение CaCO_3 идет с увеличением числа молей участников в газовой фазе, поэтому следует ожидать увеличения энтропии при протекании реакции (3.78) и, следовательно, согласно уравнению (3.75), одновременного смещения функции Гиббса в отрицательную область с повышением температуры.

Определим термодинамическую температуру разложения CaCO_3 , при которой изменение функции Гиббса реакции (3.78) становится равным нулю или, другими словами, разложение карбоната кальция становится возможным. Для этого решим уравнение (3.77) с подставленными значениями из таблицы прил. 1 и найдем, что разложение станет возможным при достижении 1132 К. Интересно сравнить этот результат с вычислением в рамках приближения, что энтропия и энтальпия реакции не зависят от температуры в рассматриваемом интервале, т. е. с вычислением температуры разложения из выражения (3.75)

с подстановкой $\Delta_r H_{T,p} = \Delta_r H_{298}^\circ$ и $\Delta_r S_{T,p} = \Delta_r S_{298}^\circ$. В последнем случае получаем 1091 К. Как видно, по крайней мере в первом приближении можно судить о начале разложения карбоната кальция с использованием упрощения о постоянстве энтропии и энтальпии реакции (3.78).

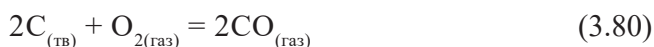
Такой упрощенный подход к определению температурной зависимости функции Гиббса лежит в основе построения диаграммы, предложенной (1944) англичанином Гарольдом Эллингемом и названной в его честь. На диаграмме Эллингема приводятся температурные зависимости изменения стандартных функций Гиббса $\Delta_r G_T^\circ$ реакций окисления металлов, а также некоторых других веществ 1 молям кислорода:



Реакции подобного типа протекают с уменьшением энтропии, поскольку 1 моль газообразного кислорода переходит в более упорядоченное состояние – твердый оксид. Следовательно, для таких реакций $\Delta_r S_T^\circ < 0$ и, согласно уравнению (3.75), $\Delta_r G_T^\circ$ возрастает (становится менее отрицательным) с температурой.

Из фрагмента диаграммы, приведенной на рис. 3.5, становится понятным, почему оксид серебра разлагается при нагревании, а оксид магния – нет. До 440 К образование оксида серебра по реакции (3.79 б) возможно, так как этому соответствует отрицательное значение $\Delta_r G_T^\circ$, но выше этой температуры значение $\Delta_r G_T^\circ$ становится положительным и, следовательно, начинается обратная реакция: оксид серебра распадается на серебро и кислород. Окислению же магния соответствует отрицательное значение $\Delta_r G_T^\circ$ во всем приведенном температурном интервале, поэтому оксид магния не разлагается при нагревании вплоть до 2500 К. Излом на линии для MgO соответствует температуре кипения металлического магния. Изменение энтропии при превращении Mg(газ) в MgO(тв) более отрицательно, чем для превращения Mg(тв) в MgO(тв), что, согласно уравнению (3.75), и приводит к более положительным значениям $\Delta_r G_T^\circ$ для последнего перехода.

Диаграмма Эллингема нашла широкое применение в металлургии благодаря, например, возможности определения условий восстановления оксидов металлов углеродом и его монооксидом. Для реакции



изменение энтропии положительно, так как реакция идет с увеличением числа молей участников в газовой фазе, и, следовательно, изменение функции Гиббса, согласно уравнению (3.75), уменьшается (становится более отрицательным) с ростом температуры. Линия на диаграмме Эллингема (рис. 3.5) для реакции



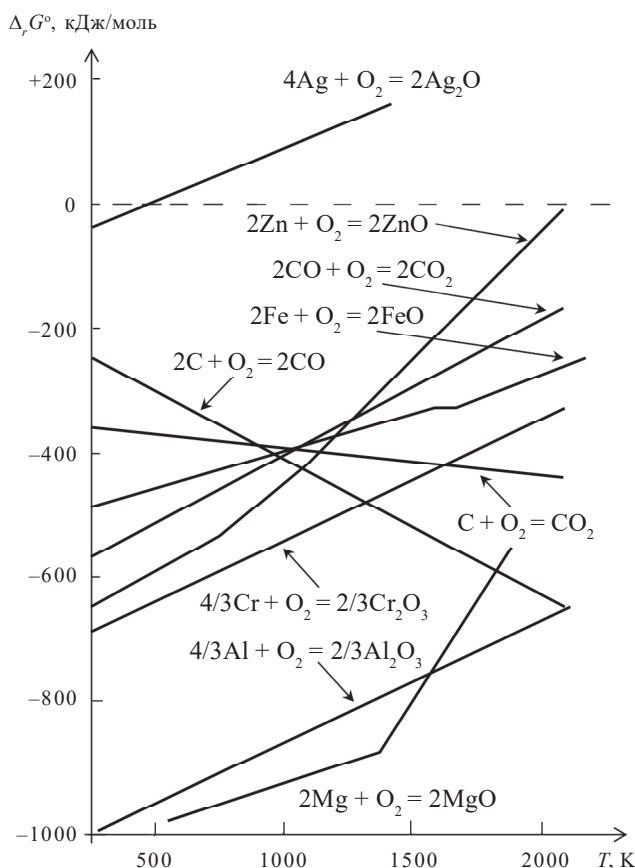


Рис. 3.5. Температурные зависимости изменения стандартных функций $\Delta_r G_T^\circ$ Гиббса реакций окисления (отнесены к 1 молю кислорода)

лежит ниже линии реакции (3.79 а) для $M = \text{Fe}$ при $T < 1000 \text{ K}$. Таким образом, для восстановления оксида железа оксидом углерода по реакции



температура должна быть меньше 1000 K, что вытекает из следующих расчетов:

$$\begin{array}{r|l} 0.5 & 2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 \quad \Delta_r G_I^\circ \\ -0.5 & 2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO} \quad \Delta_r G_{II}^\circ \end{array} \quad (3.83)$$

$$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2 \quad \Delta_r G_{III}^\circ = 0.5\Delta_r G_I^\circ - 0.5\Delta_r G_{II}^\circ$$

То есть $\Delta_r G_T^\circ$ реакции (3.82) будет отрицательно до тех пор, пока $\Delta_r G_T^\circ$ реакции (3.81) отрицательнее (до 1000 K) соответствующей величины реакции (3.79 а) для $M = \text{Fe}$.

Для того чтобы мог образоваться монооксид углерода CO, линия реакции (3.80) на диаграмме Эллингема должна лежать ниже линии реакции $C + O_2 = CO_2$, что происходит (рис. 3.5) при температуре выше 1000 К. В соответствии с этим в доменной печи с дутьем при сгорании кокса в ее нижней части создается температура около 2000 К, что обеспечивает образование монооксида углерода по реакции (3.80). По мере движения по печи вверх CO охлаждается до тех пор, пока в центре печи его температура не понизится до 1000 К, т. е. до температуры восстановления оксида железа по реакции (3.82). На дне печи восстановителем может быть углерод, поскольку выше 1000 К линия реакции (3.80), как и реакции $C + O_2 = CO_2$, лежит ниже линии реакции (3.79) для $M = Fe$; расчетами, аналогичными (3.83), можно показать, что в этом случае $\Delta_r G_T^\circ$ реакции $2FeO(тв) + C(тв) = 2Fe(тв) + CO_2(газ)$ будет отрицательным.

Покажем, что с помощью диаграммы Эллингема можно обосновать принцип алюмотермии – восстановления металлов из оксидов металлическим алюминием.

Для этого сравним на рис. 3.5 линии для оксидов алюминия и хрома. Видно, что при всех температурах линия реакции окисления алюминия $4/3Al + O_2 = 2/3Al_2O_3$ лежит ниже линии окисления хрома $4/3Cr + O_2 = 2/3Cr_2O_3$, что ведет к отрицательной величине реакции $2Al + Cr_2O_3 = 2Cr + Al_2O_3$ согласно следующим расчетам:

$$\begin{array}{r|l}
 1.5 & 4/3Al + O_2 = 2/3Al_2O_3 \quad \Delta_r G_I^\circ \\
 -1.5 & 4/3Cr + O_2 = 2/3Cr_2O_3 \quad \Delta_r G_{II}^\circ
 \end{array} \quad (3.84)$$

$$2Al + Cr_2O_3 = 2Cr + Al_2O_3 \quad \Delta_r G_{III}^\circ = 1.5(\Delta G_I^\circ - \Delta G_{II}^\circ)$$

Это означает, что оксид алюминия термодинамически устойчивее оксида хрома во всем указанном температурном интервале, и, следовательно, в этом интервале алюминий восстанавливает оксид хрома (+3) до металлического хрома при любой температуре.

4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

4.1. Условия равновесия химической реакции

Рассмотрим изобарно-изотермическую термодинамическую систему, в которой протекает некоторая обобщенная химическая реакция:

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j A_j, \quad (4.1)$$

где ν_i и ν_j – стехиометрические коэффициенты исходного реагента A_i и продукта A_j соответственно. Из критерия (3.65) вытекает, что реакция при заданных $T, p = \text{const}$ достигает равновесия, когда

$$\left[\frac{\partial G}{\partial \xi} \right]_{T, p} = \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i = 0. \quad (4.2)$$

Условие (4.2) можно переписать, опустив в левой части производную:

$$\sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i = 0. \quad (4.3)$$

Соотношение (4.3) известно как *условие равновесия* химической реакции.

4.2. Равновесие гомогенной химической реакции.

Уравнение изотермы. Константа равновесия

Допустим, что реакция (4.1) является гомогенной и протекает в идеальной газовой фазе, т. е. все ее реагенты – идеальные газы. Для краткости ограничимся двумя исходными реагентами (первый и второй компоненты) и двумя продуктами (третий и четвертый компоненты), определим изменение функции Гиббса при протекании такой реакции на один шаг в условиях $T, p = \text{const}$. Для этого запишем фундаментальное уравнение (3.56) для этих условий:

$$(dG)_{T, p} = (\nu_4 \mu_4 + \nu_3 \mu_3 - \nu_2 \mu_2 - \nu_1 \mu_1) d\xi. \quad (4.4)$$

С учетом определения (3.39) химического потенциала газообразного компонента идеальной газовой смеси равенство (4.4) можно переписать:

$$\begin{aligned} (dG)_{T, p} = & (\nu_4 \mu_4^0 + \nu_4 RT \ln \frac{p_4}{p_4^0} + \nu_3 \mu_3^0 + \nu_3 RT \ln \frac{p_3}{p_3^0} - \\ & - \nu_1 \mu_1^0 - \nu_1 RT \ln \frac{p_1}{p_1^0} - \nu_2 \mu_2^0 - \nu_2 RT \ln \frac{p_2}{p_2^0}) d\xi. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Чтобы определить искомое, необходимо проинтегрировать уравнение (4.5) в пределах изменения координаты химической реакции ξ от нуля до единицы так, чтобы парциальные давления участников при этом не изменялись. Однако при протекании реакции парциальные давления исходных реагентов будут уменьшаться, а продуктов – увеличиваться. С этой проблемой впервые столкнулся Я. Вант-Гофф (1884). Для ее решения он предложил рассмотреть так называемый «ящик равновесия», впоследствии названный его именем. Упрощая, можно представить «ящик равновесия» в нашем случае как состоящий из четырех цилиндров, снабженных поршнями и соединенных с центральным резервуаром, в котором обратимо протекает данная реакция, полупроницаемыми мембранами, т. е. пропускающими только тот газ, который находится в соответствующем цилиндре. Для удобства восприятия схема «ящика» представлена на рис. 4.1.

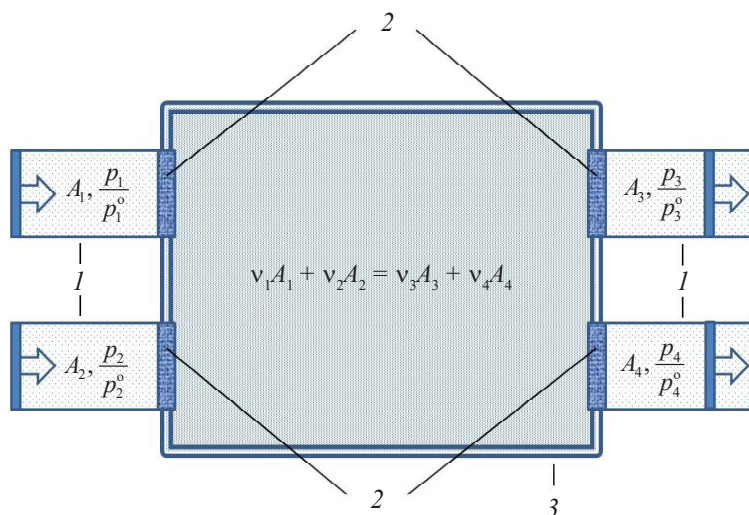


Рис. 4.1. «Ящик равновесия» Вант-Гоффа:

- 1 – цилиндры с исходными реагентами и продуктами реакции;
- 2 – полупроницаемые мембраны (см. пояснение в тексте);
- 3 – резервуар с «океаном равновесия»

В центральный резервуар большого размера, в котором система находится в равновесии, через полупроницаемые перегородки обратимо и изотермически вводятся исходные реагенты и одновременно выводятся продукты реакции с постоянными давлениями $\frac{p_i}{p_i^0}$ в количествах, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам в уравнении химической реакции. При этом состав равновесной системы в центральном резервуаре остается неизменным в силу того, что резервуар рассматривается достаточно большим,

настолько большим, что в нем, по образному выражению Вант-Гоффа, «плещется океан равновесия». В результате единственным изменением в рассматриваемом случае будет необратимое превращение ν_1 и ν_2 молей исходных реагентов A_1 и A_2 с неизменными парциальными давлениями $\frac{p_1}{p_1^\circ}$ и $\frac{p_2}{p_2^\circ}$ соответственно в ν_3 и ν_4 молей продуктов A_3 и A_4 с постоянными парциальными давлениями $\frac{p_3}{p_3^\circ}$ и $\frac{p_4}{p_4^\circ}$ соответственно. Очевидно, что описанное изменение идентично протеканию химической реакции на один шаг без изменения парциальных давлений ее участников.

Таким образом, интегрирование уравнения (4.5) с входящими в него неизменными парциальными давлениями участников возможно. Проинтегрировав уравнение (4.5) соответственно в указанных пределах, получаем искомое изменение функции Гиббса при протекании реакции на один шаг или, другими словами, полностью, согласно ее уравнению.

$$\begin{aligned} \Delta G_T = & \nu_4 \mu_4^\circ + \nu_4 RT \ln \frac{p_4}{p_4^\circ} + \nu_3 \mu_3^\circ + \nu_3 RT \ln \frac{p_3}{p_3^\circ} - \\ & - \nu_1 \mu_1^\circ - \nu_1 RT \ln \frac{p_1}{p_1^\circ} - \nu_2 \mu_2^\circ - \nu_2 RT \ln \frac{p_2}{p_2^\circ}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Сгруппировав стандартные величины химических потенциалов и воспользовавшись свойствами логарифмической функции, получаем следующее уравнение:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \left[\frac{\left(\frac{p_4}{p_4^\circ} \right)^{\nu_4} \left(\frac{p_3}{p_3^\circ} \right)^{\nu_3}}{\left(\frac{p_1}{p_1^\circ} \right)^{\nu_1} \left(\frac{p_2}{p_2^\circ} \right)^{\nu_2}} \right], \quad (4.7)$$

где $\Delta G_T^\circ = \sum_{i=1}^4 \nu_i \mu_i^\circ$ — изменение стандартной функции Гиббса рассматриваемой реакции или изменение функции Гиббса рассматриваемой реакции в стандартных условиях (когда все участники реагируют с парциальными давлениями, равными стандартному давлению).

Уравнение (4.7), впервые полученное (1884) Вант-Гоффом и называемое уравнением изотермы (Вант-Гоффа) химической реакции, в общем случае записывается как

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \left[\frac{\prod_j \left(\frac{p_j}{p_j^\circ} \right)^{v_j}}{\prod_i \left(\frac{p_i}{p_i^\circ} \right)^{v_i}} \right], \quad (4.8)$$

где символы i и j соответствуют i -исходному реагенту и j -продукту реакции соответственно.

Напомним, что парциальные давления, входящие в уравнение (4.8), вместе с температурой соответствуют некоторому заданному исходному состоянию до протекания самой химической реакции. Если рассчитанная по уравнению (4.8) с учетом исходных условий величина ΔG_T является отрицательной, то возможно самопроизвольное протекание реакции в сторону продуктов, в противном же случае – в сторону исходных веществ.

Если реакция протекает самопроизвольно слева направо при $\Delta G_T < 0$, то при достижении равновесия $\Delta G_T = 0$, согласно критерию равновесия (3.65), при этом парциальные давления всех участников реакции приобретают свои равновесные значения, отличные от заданных первоначально. В состоянии равновесия, следовательно, можно выразить стандартное изменение функции Гиббса из уравнения (4.8):

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln \left[\frac{\prod_j \left(\frac{p_j}{p_j^\circ} \right)^{v_j}_{\text{рав}}}{\prod_i \left(\frac{p_i}{p_i^\circ} \right)^{v_i}_{\text{рав}}} \right]. \quad (4.9)$$

Важно отметить, что при $T = \text{const}$ стандартное изменение функции Гиббса реакции тоже постоянная величина, так как полностью определяется температурой. Тогда из уравнения (4.9) следует, что в состоянии равновесия при постоянной температуре выражение в квадратных скобках является константой, выраженной через равновесные парциальные давления участников реакции, обозначаемой K_p и называемой *константой равновесия химической реакции*

$$K_p = \frac{\prod_j \left(\frac{p_j}{p_j^\circ} \right)^{v_j}_{\text{рав}}}{\prod_i \left(\frac{p_i}{p_i^\circ} \right)^{v_i}_{\text{рав}}} = \exp \left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} \right). \quad (4.10)$$

Выражение (4.10) является термодинамическим определением константы равновесия.

Константа равновесия, определяемая уравнением (4.10), является величиной безразмерной, так как выражена через приведенные парциальные давления, и зависящей только от температуры. Можно посредством уравнения Менделеева–Клапейрона выразить равновесные парциальные давления, входящие в уравнение (4.10) через равновесные концентрации,

$\frac{p_{i(j)}}{p_{i(j)}^0} = \frac{n_{i(j)}}{V} \frac{RT}{p_{i(j)}^0} = c_{i(j)} \frac{RT}{p_{i(j)}^0}$, и, подставив результат в уравнение (4.10), после очевидного преобразования получить

$$K_p = \frac{\prod_j (c_j)_{\text{рав}}^{v_j}}{\prod_i (c_i)_{\text{рав}}^{v_i}} \left(\frac{RT}{p^0} \right)^{\Delta v}, \quad (4.11)$$

где $\Delta v = \sum_j v_j - \sum_i v_i$ – изменение стехиометрических коэффициентов в уравнении химической реакции.

Дробь перед скобками в уравнении (4.11) представляет собой связь между концентрациями реагентов в равновесии, которая по внешнему виду аналогична связи между парциальными давлениями (4.10), поэтому ее называют константой равновесия K_c и записывают как

$$K_c = \frac{\prod_j (c_j)_{\text{рав}}^{v_j}}{\prod_i (c_i)_{\text{рав}}^{v_i}}. \quad (4.12)$$

Выражение (4.12) называется также *законом действия масс*, так как впервые было выведено (1867) под таким названием норвежскими учеными Като Максимилианом Гульдбергом и Петером Вааге, которые равновесную концентрацию называли «действующей массой». Интересно отметить, что сам термин «концентрация» был введен позже Я. Вант-Гоффом. Отметим еще, что выражение (4.10) также часто называют законом действия масс, хотя в него концентрация в явном виде не входит.

Очевидно, что две константы связаны следующим соотношением:

$$K_p = K_c \left(\frac{RT}{p^0} \right)^{\Delta v}. \quad (4.13)$$

Из сравнения уравнений (4.10), (4.12) и (4.13) следует, что K_c , в отличие от K_p , является в общем случае (за исключением случая, когда $\Delta v = 0$ и $K_c = K_p$) величиной размерной, зависящей при данной температуре от выбранной системы единиц.

Выразим равновесные парциальные давления, входящие в уравнение (4.10), через равновесные мольные доли по закону Дальтона: $\frac{P_{i(j)}}{P_{i(j)}^o} = \frac{P_{\text{общ}}}{P_{i(j)}^o} x_{i(j)}$, где

$x_{i(j)} = \frac{n_{i(j)}}{\sum_i n_i + \sum_j n_j}$. Подставив результат в уравнение (4.10), после очевидного преобразования получим

$$K_p = \frac{\prod_j (x_j)_{\text{рав}}^{v_j}}{\prod_i (x_i)_{\text{рав}}^{v_i}} \left(\frac{P_{\text{общ}}}{P^o} \right)^{\Delta v}, \quad (4.14)$$

где $\Delta v = \sum_j v_j - \sum_i v_i$ – изменение стехиометрических коэффициентов в уравнении химической реакции.

Дробь перед скобками в уравнении (4.14) представляет собой связь между мольными долями реагентов в равновесии, которая по внешнему виду аналогична связи между парциальными давлениями (4.10), поэтому ее называют константой равновесия K_x и записывают как

$$K_x = \frac{\prod_j (x_j)_{\text{рав}}^{v_j}}{\prod_i (x_i)_{\text{рав}}^{v_i}}. \quad (4.15)$$

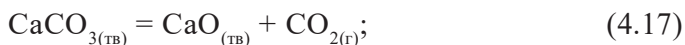
Очевидно, что две константы связаны следующим соотношением:

$$K_p = K_x \left(\frac{P_{\text{общ}}}{P^o} \right)^{\Delta v}. \quad (4.16)$$

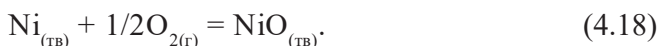
4.3. Равновесие гетерогенной химической реакции. Уравнение изотермы. Константа равновесия

Многие химические реакции протекают с одновременным участием как газообразных, так и твердых реагентов, поэтому они являются гетерогенными. В качестве примера можно привести реакцию восстановления оксида железа (+2) (3.82), а также следующие реакции:

– разложение карбоната кальция



– окисление никеля



Например, для реакции окисления никеля (4.18) равенство (4.4) можно переписать с учетом определения (3.36) химического потенциала газообразного компонента идеальной газовой смеси и того, что химический потенциал компонента в твердой фазе зависит только от температуры и не зависит от давления этого же компонента в газовой фазе:

$$(dG)_T = \left(\mu_{\text{NiO}}^{\circ} - \mu_{\text{Ni}}^{\circ} - \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^{\circ} - \frac{RT}{2} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^{\circ}} \right) d\xi. \quad (4.19)$$

Проинтегрировав уравнение (4.19) в пределах изменения ξ от нуля до единицы при постоянстве парциального давления кислорода и определив стандартное изменение функции Гиббса, получаем уравнение изотермы гетерогенной реакции (4.18)

$$\Delta G_T = \Delta G_T^{\circ} - \frac{RT}{2} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^{\circ}} \right). \quad (4.20)$$

Из уравнения (4.20) для условия равновесия химической реакции при данной температуре ($\Delta G_T = 0$) следует выражение константы равновесия реакции (4.18)

$$K_p = \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^{\circ}} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (4.21)$$

Таким образом, из сравнения уравнений (4.10) и (4.21) следует, что выражение закона действующих масс для гетерогенных химических реакций остается таким же, как и для гомогенных, но только парциальные давления компонентов твердых фаз не входят в уравнение константы равновесия.

4.4. Влияние температуры на положение равновесия химической реакции. Уравнение изобары Вант-Гоффа

Положение равновесия химической реакции при заданных внешних условиях, например, $p, T = \text{const}$, однозначно определяется величиной химической переменной ξ . Однако можно определить положение равновесия химической реакции и по отношению равновесных количеств продуктов и исходных реагентов. Положение равновесия в системе может смещаться как в сторону продуктов реакции, так и в обратную сторону в зависимости от внешнего воздействия. Общий принцип смещения равновесия, известный как принцип подвижного равновесия Ле Шателье–Брауна (1884), утверждает: «Система, находящаяся в состоянии устойчивого химического равновесия под влиянием

внешнего воздействия, может подвергнуться только тем изменениям, которые направлены так, что уменьшают внешнее воздействие». Интересно, что этот принцип явился результатом обобщения принципа подвижного равновесия, впервые сформулированного (1884) Я. Вант-Гоффом: «Каждое равновесие между двумя различными состояниями вещества смещается при понижении температуры в сторону того вещества, при образовании которого выделяется теплота». Чтобы количественно описать этот принцип, следует обратиться к тому, что константа равновесия химической реакции K_p зависит по определению только от температуры, следовательно, ее соответствующее изменение полностью определяет смещение равновесия. Влияние температуры на константу равновесия реакции можно получить непосредственно из связи (4.10) стандартного изменения функции Гиббса с константой равновесия реакции и уравнения Гиббса–Гельмгольца (3.50). Переписав последнее для химической реакции

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta_r G}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\Delta_r H}{T^2} \quad (4.22)$$

и подставив в него выражение (4.10), получаем после очевидного преобразования следующую связь между температурой и константой равновесия:

$$\left[\frac{\partial (\ln(K_p))}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta_r H}{RT^2}, \quad (4.23)$$

известную как дифференциальное уравнение изобары, впервые выведенное (1884) Вант-Гоффом.

Следует обратить внимание на то, что нижний индекс p имеет в уравнении (4.23) разный смысл: при производной он означает, что общее давление при дифференцировании постоянно, а его использование с константой обозначает, что она выражена через парциальные давления участников реакции.

Уравнение (4.23) является математической записью принципа подвижного равновесия Вант-Гоффа. Действительно, повышение температуры ведет к росту K_p эндотермической реакции ($\Delta_r H > 0$) и, как следствие, к смещению ее равновесия вправо. Для экзотермической реакции влияние температуры на положение равновесия носит противоположный характер.

Разделив переменные в уравнении (4.23), можно проинтегрировать результат:

$$\int_{K_p(T_1)}^{K_p(T_2)} d \ln(K_p) = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H}{T^2} dT. \quad (4.24)$$

Интегрирование уравнения (4.24) выполняют в двух случаях.

В первом (приблизительное решение) принимается, что $\Delta_r H \cong \text{const}$. Такое приближение, как правило, справедливо, если рассматривается не очень широкий температурный интервал: $T_1 \leq T \leq T_2$. Тогда интегрирование уравнения (4.24) ведет к следующему интегральному уравнению изобары:

$$\ln \left(\frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} \right) = \frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right), \quad (4.25)$$

которое используется либо для определения константы равновесия при одной температуре, если известны константа равновесия при другой и тепловой эффект реакции, либо для определения теплового эффекта химической реакции, если известны значения ее констант равновесия при разных температурах.

Во втором, общем случае (точное решение) интегральное уравнение изобары получают подстановкой в уравнение (4.24) температурной зависимости теплового эффекта, аналогичной (1.41).

Зависимость константы равновесия от температуры можно выразить в общем виде путем комбинирования уравнений (4.9) и (3.75) с учетом определения (4.10), закона Кирхгофа (1.37) и выражения (2.51) для энтропии химической реакции:

$$-R \ln(K_p) = \frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{T} - \Delta_r S_{298}^\circ + \frac{1}{T} \int_{298}^T \Delta c_p dT - \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT. \quad (4.26)$$

Уравнение (4.26) можно преобразовать с использованием формулы взятия интеграла по частям: $\int u dv = uv - \int v du$. Определив $v = \frac{1}{T}$, $u = \int_{298}^T \Delta c_p dT$

и соответственно $dv = -\frac{dT}{T^2}$, $du = \Delta c_p dT$, получаем

$$-R \ln(K_p) = \frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{T} - \Delta_r S_{298}^\circ - \int_{298}^T \frac{\int_{298}^T \Delta c_p dT}{T^2} dT. \quad (4.27)$$

В рамках приближения, что энтропия и энтальпия реакции не зависят от температуры ($\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H^\circ \cong \text{const}$ и $\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S^\circ \cong \text{const}$) в рассматриваемом интервале, комбинированием уравнений (4.9) и (3.75) с учетом определения (4.10) можно получить следующее уравнение:

$$\ln(K_p) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}, \quad (4.28)$$

которое соответствует прямой линии в полулогарифмических координатах, $\ln(K_p) - \frac{1}{T}$, наклон которой определяется знаком теплового эффекта, как это показано на рис. 4.2.

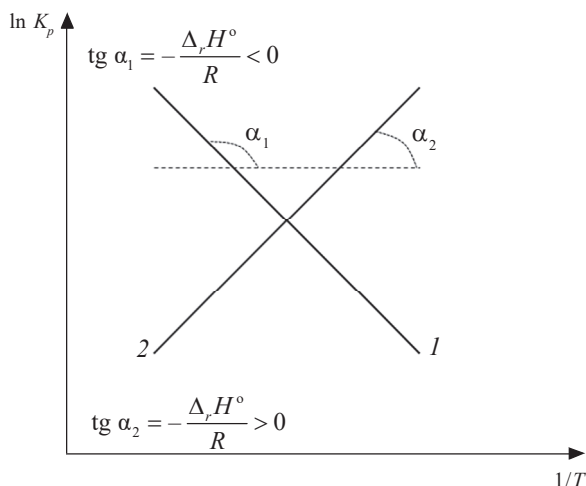


Рис. 4.2. Зависимость константы равновесия химической реакции от обратной температуры:
1 – эндотермическая реакция; 2 – экзотермическая реакция

4.5. Влияние общего давления на положение равновесия химической реакции

Так как давление не влияет на константу равновесия K_p при $T = \text{const}$, то следует его влияние на положение равновесия определить иначе. Для этого воспользуемся соотношением (4.16), выразив из него K_x :

$$K_x = K_p \left(\frac{p_{\text{общ}}}{p^\circ} \right)^{-\Delta\nu}. \quad (4.29)$$

После логарифмирования уравнения (4.29) можно выразить следующую производную:

$$\left(\frac{d \ln(K_x)}{d \ln \left(\frac{p_{\text{общ}}}{p^\circ} \right)} \right)_T = -\Delta\nu, \quad (4.30)$$

где $\Delta\nu = \sum_j \nu_j - \sum_i \nu_i$ – изменение стехиометрических коэффициентов в уравнении гомогенной химической реакции, протекающей в газовой фазе. Произ-

водная (4.30) определяет в общем виде влияние давления на положение равновесия химической реакции.

В этой связи рассмотрим три случая:

1. Реакция без изменения числа молей в газовой фазе, $\Delta\nu = 0$. В этом случае, как следует из уравнения (4.30), положение равновесия безразлично к изменению давления.

2. Реакция с увеличением числа молей в газовой фазе, $\Delta\nu > 0$. В этом случае, как следует из уравнения (4.30), положение равновесия смещается в сторону исходных реагентов с увеличением давления.

3. Реакция с уменьшением числа молей в газовой фазе, $\Delta\nu < 0$. В этом случае, как следует из уравнения (4.30), положение равновесия смещается в сторону продуктов реакции с увеличением давления.

4.6. Влияние добавки инертного газа на положение равновесия химической реакции

Рассмотрим два частных случая при $T = \text{const}$.

1. $V = \text{const}$. Пусть в равновесную систему добавляют a молей инертного газа. Тогда общее давление в такой идеальной системе определяется как

$p_{\text{общ}} = \frac{\sum_i n_i + a}{V} RT$, где $\sum_i n_i$ – сумма равновесных чисел молей газообразных

участников реакции, включая исходные реагенты и продукты. Отметим, что

в этом случае $\frac{RT}{V} = \text{const}$. В соотношении (4.16) выразим мольные доли x_i ,

входящие в выражение K_x , как $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i + a}$, где i -символ относится как к ис-

ходным реагентам, так и к продуктам реакции. Получим

$$K_p = K_n \left(\sum_i n_i + a \right)^{-\Delta\nu} \left(\sum_i n_i + a \right)^{\Delta\nu} \text{const}', \quad (4.31)$$

где $K_n = \frac{\prod_j (n_j)_{\text{рав}}^{\nu_j}}{\prod_i (n_i)_{\text{рав}}^{\nu_i}}$ – количественный критерий положения равновесия,

$$\text{const}' = \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Delta\nu}.$$

Теперь выразим K_n из соотношения (4.31):

$$K_n = \frac{K_p}{\text{const}'} \quad (4.32)$$

Как следует из равенства (4.32), в условиях постоянства объема положение равновесия химической реакции не зависит от добавок инертного газа.

2. $p = \text{const}$. При добавлении в равновесную систему a молей инертного газа соотношение (4.16) можно преобразовать, определив мольные доли x_i , входящие в выражение K_x , по аналогии с предыдущим случаем, и получить равенство

$$K_p = K_n \left(\sum_i n_i + a \right)^{-\Delta v} p_{\text{общ}}^{\Delta v}, \quad (4.33)$$

в котором последний множитель представляет собой константу. Выразим K_n из соотношения (4.33):

$$K_n = K_p \left(\sum_i n_i + a \right)^{\Delta v} \text{const}, \quad (4.34)$$

где $\text{const} = p_{\text{общ}}^{-\Delta v}$. Получаем, что возможны три случая:

1) для химической реакции без изменения числа молей участников в газовой фазе, $\Delta v = 0$, положение равновесия не зависит от добавок инертного газа;

2) для химической реакции с увеличением числа молей участников в газовой фазе, $\Delta v > 0$, положение равновесия смещается в сторону продуктов при добавке инертного газа (член $\left(\sum_i n_i + a \right)^{\Delta v}$ в уравнении (4.34) увеличивается);

3) для химической реакции с уменьшением числа молей участников в газовой фазе, $\Delta v < 0$, положение равновесия смещается в сторону исходных реагентов при добавке инертного газа (член $\left(\sum_i n_i + a \right)^{\Delta v}$ в уравнении (4.34) уменьшается).

4.7. Расчет равновесия химической реакции по ее константе равновесия

Как уже отмечалось, равновесие химической реакции при заданных внешних условиях, например $p, T = \text{const}$, однозначно определено, если известна величина химической переменной ξ , определяемая уравнением (1.9), так как в этом случае можно рассчитать равновесные числа молей всех участников реакции, или, другими словами, определить равновесный состав.

Пусть требуется рассчитать при данных значениях общего давления $p_{\text{общ}}$ и температуры T равновесный состав для гомогенной газовой реакции



известной как процесс Боша–Габера – получения аммиака из водорода и атмосферного азота при высоких температуре и давлении в присутствии катализатора, разработанный Фрицем Габером и Карлом Бошем в университете Карлсруэ, Германия (1894–1911) и отмеченный Нобелевской премией (Фриц Габер, 1918).

Из определения ξ (1.9) вытекает соотношение для равновесных ($n_{i, \text{рав}}$) и исходных ($n_{i, 0}$) чисел молей участников реакции (4.35)

$$n_{i, \text{рав}} = n_{i, 0} \pm \nu_i \xi, \quad (4.36)$$

где знак «плюс» относится к продуктам (аммиаку), а «минус» – к исходным веществам (азоту и водороду).

Константа равновесия, определяемая соотношением (4.10) для реакции (4.35), записывается как

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}, \quad (4.37)$$

где равновесные парциальные давления являются приведенными к стандартному: $p_i = \frac{p_{i, \text{рав}}}{p^\circ}$.

Выразив парциальные давления в уравнении (4.37) через мольные доли по закону Дальтона, $p_i = p_{\text{общ}} x_i$, а их, в свою очередь, по определению через равновесные числа молей, $x_i = \frac{n_{i, \text{рав}}}{\sum_i n_{i, \text{рав}}}$, определяемые уравнением (4.36),

получаем следующее выражение:

$$K_p = \frac{4(n_{\text{N}_2, 0} - 2\xi + n_{\text{H}_2, 0})^2 \xi^2 (p^\circ)^2}{(n_{\text{N}_2, 0} - \xi)(n_{\text{H}_2, 0} - 3\xi)^3 p_{\text{общ}}^2}, \quad (4.38)$$

которое является уравнением 4-й степени относительно неизвестной ξ и может быть решено численно с необходимой точностью.

Однако уравнение (4.38) можно упростить, если ожидаемая величина ξ достаточно мала. В первом приближении об этом можно судить по величине константы равновесия, температурная зависимость которой в общем случае определяется уравнением (4.26).

Для реакции (4.35) уравнение (4.26) с учетом термодинамических свойств участников представляется в виде

$$\ln(K_p) = -2.982 + 1.64 \cdot 10^{-3} T + \frac{10.697 \cdot 10^3}{T} - 3.399 \ln(T) - \frac{78.061 \cdot 10^3}{T^2}. \quad (4.39)$$

Подстановка в уравнение (4.39) $T = 1000$ К дает значение $K_{p, 1000} = 7.43 \cdot 10^{-7}$, тогда как, подставив $T = 600$ К, получим $K_{p, 600} = 2.38 \cdot 10^{-3}$. Как видно, упрощение уравнения (4.38) при 1000 К, по всей видимости, имеет смысл, тогда как при 600 К вызывает определенные сомнения, поскольку при этой температуре константа равновесия относительно велика. Тем не менее можно попытаться упростить уравнение (4.38) в обоих случаях и сравнить решения, полученные в результате упрощения, с результатом численного решения уравнения (4.38) при обеих температурах.

Соответствующее упрощение позволяет записать константу равновесия реакции (4.35) как

$$K_p = \frac{4(n_{N_2, 0} + n_{H_2, 0})^2 \xi^2 (p^o)^2}{n_{N_2, 0} n_{H_2, 0}^3 p_{\text{общ}}}. \quad (4.40)$$

Результаты решения уравнений (4.38) и (4.40) при заданных значениях температуры в зависимости от общего давления и при $n_{H_2, 0} = \nu_{H_2, 0} = 3$ моль, $n_{N_2, 0} = \nu_{N_2, 0} = 1$ моль (аммиак вначале отсутствует), выполненных в среде компьютерной математики Maple (MapleSoft, Канада), приведены в прил. 2 и представлены на рис. 4.3.

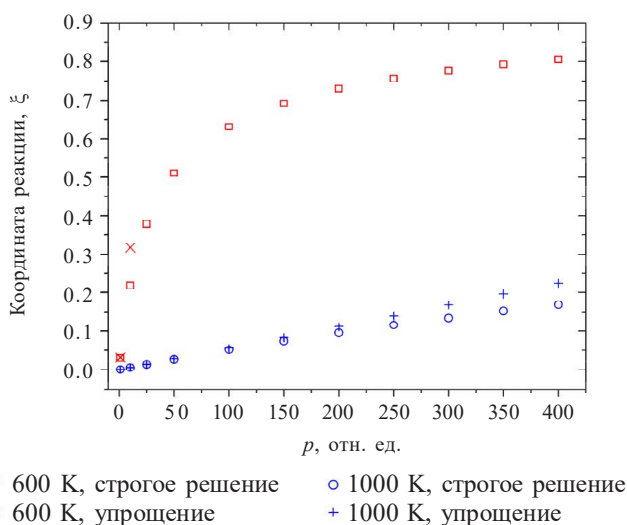


Рис. 4.3. Зависимость координаты химической реакции синтеза аммиака (4.35) от общего приведенного давления $\frac{p_{\text{общ}}}{p^o}$ при различных температурах

Как видно на рис. 4.3, упрощение при 600 °С возможно только при $p_{\text{общ}} = 1$ атм, тогда как при 1000 °С упрощенное решение имеет смысл даже при $p_{\text{общ}} = 150$ атм. Рисунок 4.3 также иллюстрирует влияние общего давления на положение равновесия реакции (4.35) синтеза аммиака, а именно: увеличение давления смещает равновесие реакции в сторону аммиака в соответствии с критерием (4.30), так как она идет с уменьшением числа молей в газовой фазе ($\Delta\nu < 0$).

С другой стороны, рис. 4.3 показывает, что увеличение температуры при постоянном давлении смещает равновесие экзотермической реакции (4.35) в сторону исходных водорода и азота в полном соответствии с уравнением (4.23) изобары Вант-Гоффа.

4.8. Расчет равновесия химической реакции посредством минимизации функции Гиббса реакционной системы

В современной вычислительной термодинамике расчет химических равновесий при $p, T = \text{const}$ осуществляется методом минимизации функции Гиббса согласно критерию равновесия (4.2). Для этого сначала определяется общая функция Гиббса реакционной системы из вкладов всех участников протекающей химической реакции, зависящая при данных условиях только от координаты этой реакции ξ . Затем полученное выражение дифференцируется по ξ , а результат приравнивается нулю (условие минимума) и вычисляется равновесное значение ξ данной химической реакции при заданных условиях $p, T = \text{const}$. Если в системе протекает несколько независимых химических реакций, то выражение функции Гиббса реакционной системы содержит столько химических переменных, сколько независимых реакций протекает в ней. Соответственно искомые равновесные значения химических переменных определяются путем решения системы, составленной из нелинейных уравнений, аналогичных (4.2) и число которых равно числу независимо протекающих реакций.

Рассмотрим подобный подход на примере важнейшей промышленной реакции получения смеси монооксида углерода и водорода, так называемого «синтез-газа», по реакции конверсии метана водяным паром:



Так как реакция (4.41) протекает при высоких температурах, то все участники представляют собой идеальные газы, химический потенциал которых записывается согласно уравнению (3.39), а функция Гиббса реакционной системы $p, T = \text{const}$ определяется следующим выражением:

$$\Delta G = \sum_{i=1}^4 \nu_i \mu_i, \quad (4.42)$$

где μ_i и ν_i – химический потенциал и стехиометрический коэффициент i -участника реакции (4.41) соответственно.

Стандартный химический потенциал, входящий в выражение (3.39), представляет собой мольное значение функции Гиббса, так как все участники реакции (4.41) являются в условиях ее протекания идеальными газами, и, следовательно, может быть определен для каждого i -участника как

$$\mu_i^{\circ} = H_{T,i}^{\circ} - TS_{T,i}^{\circ}, \quad (4.43)$$

где $H_{T,i}^{\circ} = \Delta H_{f,298,i}^{\circ} + \int_{298}^T c_{p,i} dT$ и $S_{T,i}^{\circ} = S_{298,i}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{c_{p,i}}{T} dT$; $\Delta_f H_{298,i}^{\circ}$ и $S_{298,i}^{\circ}$ – стандартная энтальпия образования и энтропия i -участника соответственно.

Выразив парциальные давления в уравнении (3.39) через мольные доли по закону Дальтона, $\frac{p_i}{p_i^{\circ}} = \frac{p_{\text{общ}}}{p^{\circ}} x_i$, а их, в свою очередь, через равновесные

числа молей, $x_i = \frac{n_{i,\text{рав}}}{\sum_i n_{i,\text{рав}}}$, определяемые уравнением (4.36), и подставив ре-

зультат в уравнение (4.42), можно получить выражение для функции Гиббса, содержащее при заданных условиях p , $T = \text{const}$ и значениях $n_{\text{CH}_4,0}$ и $n_{\text{H}_2\text{O},0}$, обычно принимаемых равными стехиометрическим коэффициентам соответственно метана и водорода в уравнении реакции (4.41) (продукты реакции вначале отсутствуют), в качестве единственной неизвестной химическую координату ξ реакции (4.41). Продифференцировав это выражение по ξ и приравняв результат к нулю, можно определить положение равновесия реакции (4.41) для заданных условий ее протекания.

Вывод выражения (4.42) для функции Гиббса реакции (4.41) и результаты его минимизации, выполненные в среде компьютерной математики Maple (MapleSoft, Канада), вместе с необходимыми термодинамическими справочными данными приведены в прил. 3. На рис. 4.4 и 4.5 представлены в качестве примера рассчитанные зависимости функции Гиббса реакции (4.41) от общего давления при температуре 900 К.

Как видно на этих рисунках, с повышением давления при постоянной температуре минимум на зависимости $G_{T,p} = f(\xi)$ смещается в сторону меньших значений химической переменной, что полностью согласуется с критерием (4.30), так как реакция конверсии (4.41) идет с увеличением числа молей участников в газовой фазе.

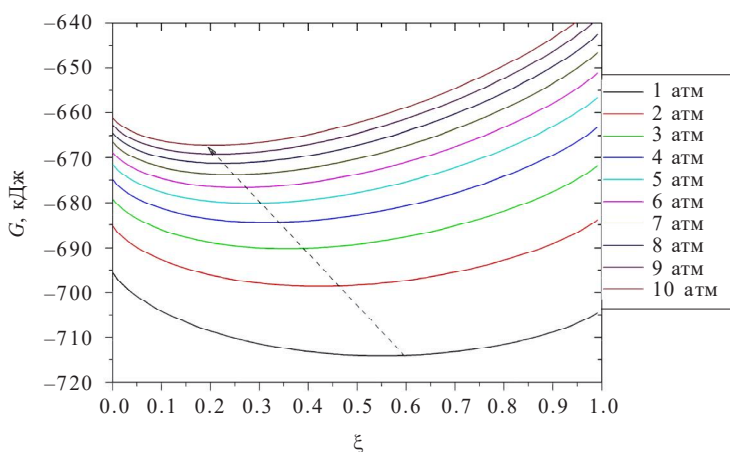


Рис. 4.4. Зависимость функции Гиббса реакции (4.41) конверсии метана водяным паром от ее координаты при 900 К и различных давлениях. Стрелкой схематически показано смещение минимума функции Гиббса реакционной системы при увеличении общего давления

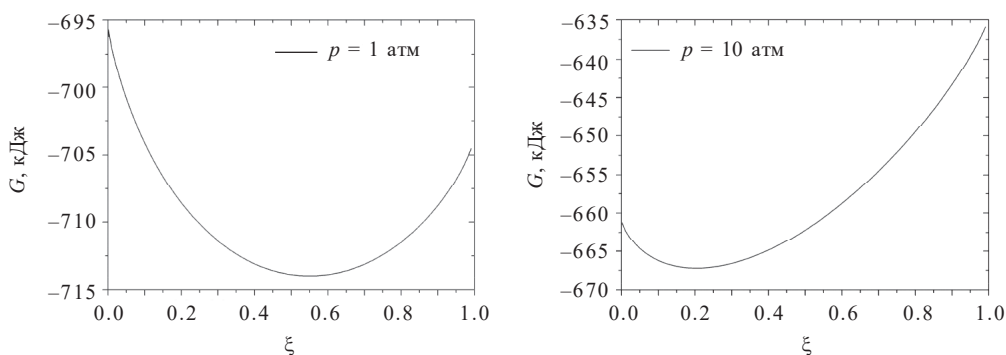


Рис. 4.5. Зависимость функции Гиббса реакции (4.41) конверсии метана водяным паром от ее координаты при 900 К и различных давлениях: $p = 1$ атм (слева) и $p = 10$ атм (справа)

На рис. 4.6 и 4.7 представлены зависимости функции Гиббса реакции (4.41) от ее координаты при общем давлении 1 атм и разных температурах.

Как видно на этих рисунках, с повышением температуры при постоянном давлении минимум на зависимости $G_{T,p} = f(\xi)$ смещается в сторону больших значений химической переменной, что полностью согласуется с уравнением изобары (4.23), так как реакция конверсии (4.41) является эндотермической.

Обнаруженные по смещению минимума на зависимостях $G_{T,p} = f(\xi)$ особенности влияния температуры и давления на положение равновесия реакции (4.41) наглядно иллюстрируются на рис. 4.8, где приводятся зависимости равновесной координаты этой реакции от давления и температуры.

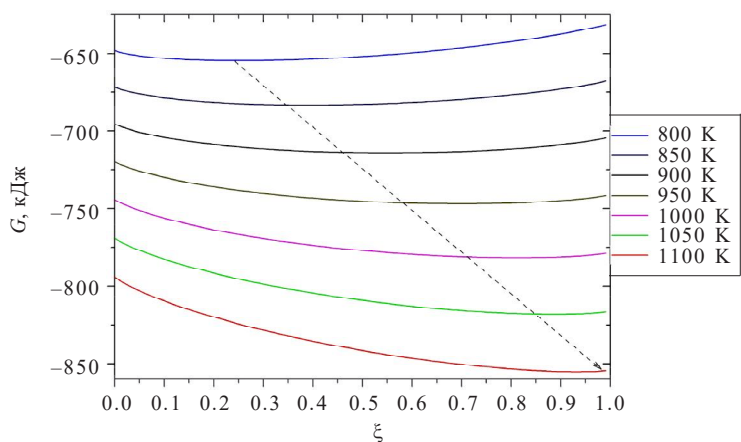


Рис. 4.6. Зависимость функции Гиббса реакции (4.41) конверсии метана водяным паром от ее координаты при 1 атм и различных температурах. Стрелкой схематически показано смещение минимума функции Гиббса реакционной системы при увеличении температуры

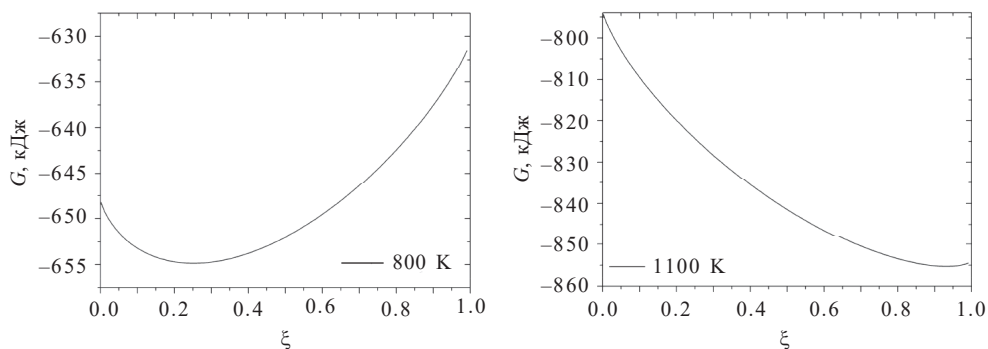


Рис. 4.7. Зависимость функции Гиббса реакции (4.41) конверсии метана водяным паром от ее координаты при 1 атм и различных температурах: 800 К (слева) и 1100 К (справа)

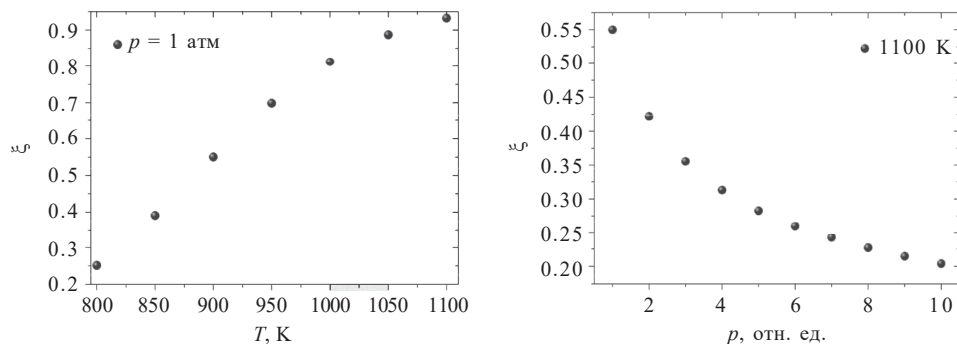


Рис. 4.8. Зависимость равновесной координаты реакции (4.41) конверсии метана водяным паром от температуры при 1 атм (слева) и приведенного к стандартному давления при 1000 К (справа)

5. ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ

5.1. Основные понятия и определения

Гетерогенной называется система, состоящая минимум из двух и более фаз.

Фаза – гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других частей физической границей раздела и имеющая либо неизменные состав и свойства (физические и химические), либо монотонно изменяющиеся состав и свойства. Это определение дано Д. У. Гиббсом (1876) в его знаменитой работе «О равновесии гетерогенных веществ». Позже Ван-дер-Ваальс дал другое определение фазы.

Фаза (по Ван-дер-Ваальсу) – совокупность телесных комплексов, термодинамические свойства которых описываются идентичным уравнением фазы.

Для получения уравнения фазы можно рассматривать dU в уравнении (3.30) как элементарное значение внутренней энергии микроскопической фазы в ее данном состоянии, т. е. при заданных значениях ее интенсивных параметров, включая температуру, давление и химические потенциалы всех компонентов. Для получения внутренней энергии макроскопической фазы необходимо проинтегрировать обе части уравнения (3.30) без изменения ее состояния, что сводится к простому увеличению числа молей компонентов в рассматриваемой фазе. В результате получается следующее уравнение:

$U = TS - pV + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i$. Полный дифференциал U тогда равен

$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i$. Очевидно, что левые части

последнего уравнения и уравнения (3.30) равны, следовательно, равны и правые части, т. е.

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0, \quad (5.1)$$

где интенсивные параметры стоят под знаком дифференциала.

Уравнение, аналогичное (5.1), называется уравнением фазы.

Составляющая системы – индивидуальное химическое вещество, которое, будучи выделенным из системы, способно к сколь угодно долгому независимому существованию.

Компонент – составляющая системы, приращение концентрации которой не зависит от приращений концентраций других составляющих.

Число компонентов – число независимых приращений концентраций, полностью описывающих изменение состава системы.

где нижние индексы показывают, что минимум внутренней энергии определяется при закреплении энтропии, объема и всех чисел молей k -компонентов.

Однако для гетерогенной системы, состоящей из ϕ фаз, изменение внутренней энергии всей системы, как экстенсивного свойства, складывается из изменений внутренней энергии во всех фазах:

$$\sum_{j=1}^{\phi} (dU^{(j)})_{S,V,n_i} = 0. \quad (5.4)$$

Для нахождения условий, при которых достигается условный минимум внутренней энергии, согласно равенству (5.4), можно применить метод неопределенных множителей Лагранжа, который в нашем случае сводится к отысканию безусловного минимума следующей функции:

$$\Phi = U + \lambda_S \Phi_S + \lambda_V \Phi_V + \lambda_1 \Phi_1 + \lambda_2 \Phi_2 + \dots + \lambda_i \Phi_i + \dots + \lambda_k \Phi_k, \quad (5.5)$$

где $\lambda_S, \lambda_V, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k$ – неопределенные, но постоянные множители.

Когда функция (5.5) достигает безусловного минимума, внутренняя энергия гетерогенной системы U имеет свой условный минимум, соответствующий состоянию равновесия.

Так как функция (5.5) зависит от $\Phi_S, \Phi_V, \Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_i, \dots, \Phi_k$, определяемых системой (5.2), то ее частные производные по всем свойствам $S^{(j)}, V^{(j)}, n_i^{(j)}$, где j последовательно принимает значения от 1 до ϕ , равны все одновременно нулю в точке экстремума. Определим для примера частные производные Φ по $S^{(j)}, V^{(j)}, n_i^{(j)}$ как

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial S^{(j)}} \right)_{S^{(m \neq j)}, V^{(j)}, n_i^{(j)}} &= \left(\frac{\partial U}{\partial S^{(j)}} \right)_{S^{(m \neq j)}, V^{(j)}, n_i^{(j)}} + \\ &+ \lambda_S \left(\frac{\partial \Phi_S}{\partial S^{(j)}} \right)_{S^{(m \neq j)}, V^{(j)}, n_i^{(j)}} = T^{(j)} + \lambda_S \frac{\partial S^{(j)}}{\partial S^{(j)}} = T^{(j)} + \lambda_S, \\ \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V^{(j)}} \right)_{V^{(m \neq j)}, S^{(j)}, n_i^{(j)}} &= \left(\frac{\partial U}{\partial V^{(j)}} \right)_{V^{(m \neq j)}, S^{(j)}, n_i^{(j)}} + \\ &+ \lambda_V \left(\frac{\partial \Phi_V}{\partial V^{(j)}} \right)_{V^{(m \neq j)}, S^{(j)}, n_i^{(j)}} = -p^{(j)} + \lambda_S \frac{\partial V^{(j)}}{\partial V^{(j)}} = -p^{(j)} + \lambda_V \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i^{(j)}} \right)_{V^{(j)}, S^{(j)}, n_i^{(m \neq j)}} &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i^{(j)}} \right)_{V^{(j)}, S^{(j)}, n_i^{(m \neq j)}} + \\ &+ \lambda_i \left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial n_i^{(j)}} \right)_{V^{(j)}, S^{(j)}, n_i^{(m \neq j)}} = \mu_i^{(j)} + \lambda_i \frac{\partial n_i^{(j)}}{\partial n_i^{(j)}} = \mu_i^{(j)} + \lambda_i, \end{aligned}$$

где значения частных производных внутренней энергии по энтропии и объему приведены согласно определению характеристической функции (см. подразд. 3.1), а значение соответствующей производной – по числу молей i -компонента, согласно определению химического потенциала (3.29).

Приравняв полученные производные нулю, получим следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial S^{(j)}} \right)_{S^{(m \neq j)}, V^{(j)}, n_i^{(j)}} = T^{(j)} + \lambda_S = 0, \\ \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V^{(j)}} \right)_{V^{(m \neq j)}, S^{(j)}, n_i^{(j)}} = -p^{(j)} + \lambda_V = 0, \\ \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i^{(j)}} \right)_{V^{(j)}, S^{(j)}, n_i^{(m \neq j)}} = \mu_i^{(j)} + \lambda_i = 0, \end{cases} \quad (5.6)$$

которые являются условиями равновесия в искомой системе. Отметим, что из системы (5.6) вытекает, что все производные Φ по энтропиям отдельных фаз равны их температурам, которые, в свою очередь, равны одной и той же постоянной λ_S , а следовательно, равны между собой.

Аналогичная картина наблюдается для производных по объемам отдельных фаз, которые равны одному и тому же внешнему давлению, и для производных по числу молей i -компонента, равных химическим потенциалам этого компонента во всех ϕ фазах, которые, в свою очередь, равны друг другу.

Таким образом условия равновесия в ϕ -фазной k -компонентной системе при данных температуре и давлении без протекания химической реакции определяются следующей системой уравнений, выведенной впервые Д. У. Гиббсом (1876) в его выдающейся работе «О равновесии гетерогенных веществ»,

$$\begin{cases} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(j)} = \dots = \mu_1^{(\phi)}, \\ \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(j)} = \dots = \mu_2^{(\phi)}, \\ \dots \\ \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(j)} = \dots = \mu_i^{(\phi)}, \\ \dots \\ \mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(j)} = \dots = \mu_k^{(\phi)}, \\ T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(j)} = \dots = T^{(\phi)}, \\ p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(j)} = \dots = p^{(\phi)}, \end{cases} \quad (5.7)$$

в которой первые k строчек являются условиями равновесного распределения k компонентов по ϕ фазам, а строчки $k+1$ и $k+2$ – условиями термического и механического равновесия соответственно.

Этот же результат можно получить значительно проще из следующих соображений. Из фундаментального уравнения (3.33) для функции Гиббса вытекает условие равновесия в изобарно-изотермических условиях:

$$(dG)_{p,T} = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = 0. \quad (5.8)$$

В частном случае двухфазного равновесия обратимый переход dn молей i -компонента из фазы α в фазу β , согласно уравнению (5.8), определяется следующим условием:

$$\mu_i^\alpha |dn_i^\alpha| = \mu_i^\beta |dn_i^\beta|. \quad (5.9)$$

Очевидно, что, согласно закону сохранения массы,

$$|dn_i^\alpha| = |dn_i^\beta|, \quad (5.10)$$

что приводит к условию гетерогенного равновесия в двухфазной системе по i -компоненту:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta. \quad (5.11)$$

Распространяя приведенные выше рассуждения на общий случай k -компонентной ϕ -фазной системы без протекания химической реакции, получаем условия равновесия в виде системы уравнений (5.7).

Отметим, что если в гетерогенной системе в одной из фаз протекает гомогенная химическая реакция между отдельными компонентами, то система (5.7) должна быть дополнена условием (4.3) равновесия химической реакции. Очевидно, что в общем случае таких дополнительных условий будет столько, сколько независимых реакций протекает в данной гетерогенной системе.

5.3. Правило фаз Гиббса

Правило фаз определяет число степеней свободы f k -компонентной ϕ -фазной гетерогенной системы. Математически число степеней свободы определяется как общее число параметров (Π) минус число уравнений связи (Y) между ними. Очевидно, что общее число концентраций всех k -компонентов во всех ϕ -фазах определяется произведением $k\phi$. Тогда общее число интенсивных параметров рассчитывается как $\Pi = k \cdot \phi + 2$, где 2 соответствует температуре и давлению. В число уравнений связи входит число $\phi - 1$ парных равенств для химических потенциалов i -компонента в системе (5.7), умноженное на k – число компонентов, плюс ϕ – число сумм мольных долей, равных единице, в ϕ фазах. Тогда для k -компонентной, ϕ -фазной системы получаем $\Pi = k\phi + 2 - k\phi + k - \phi$ или

$$f = k - \phi + 2. \quad (5.12)$$

Равенство (5.12), впервые полученное (1876) Д. У. Гиббсом, известно как правило фаз Гиббса. Правило фаз (5.12) определяет максимальное число фаз, находящихся в равновесии. Согласно ему в невариантной системе ($f = 0$) в равновесии может одновременно находиться не более $k + 2$ фаз. С другой стороны, максимальное число степеней свободы, равное $k + 1$, имеет однофазная ($\phi = 1$) система. В двухкомпонентной однофазной ($\phi = 1$) системе, не нарушая фазового соотношения, в определенных пределах можно изменять три интенсивных параметра состояния – давление, температуру и концентрацию одного из компонентов.

При выводе правила фаз было принято, что температура и давление одновременно оказывают влияние на состояние системы. Однако можно зафиксировать либо один из параметров (давление или температуру), либо оба одновременно, что приводит к иной записи правила фаз (5.12) – либо к $f = k - \phi + 1$, либо к $f = k - \phi$ соответственно.

5.4. Термодинамическая классификация фазовых переходов

Термодинамическая классификация фазовых переходов, основанная на особенностях изменения функции Гиббса и ее производных по интенсивным параметрам в точке фазового перехода, была предложена (1933) австрийским физиком-теоретиком Паулем Эренфестом. Согласно этой классификации все фазовые переходы можно разделить на переходы 1-го рода, 2-го рода и, теоретически, более высокого рода. Практический интерес представляют фазовые переходы 1-го и 2-го рода.

Фазовым переходом 1-го рода называется фазовый переход, в точке которого:

- 1) на зависимости функции Гиббса от интенсивного параметра наблюдается излом;
- 2) первая производная функции Гиббса по интенсивному параметру меняется скачком;
- 3) вторая производная функции Гиббса по интенсивному параметру претерпевает разрыв.

Фазовыми переходами 1-го рода являются, например, изменения агрегатного состояния индивидуального вещества, такие как плавление, испарение и сублимация.

Для примера на рис. 5.1 приводится изменение функции Гиббса, а также ее первой производной по температуре, энтропии, и второй производной по температуре, теплоемкости, в зависимости от температуры для системы, в которой твердая фаза плавится при $T_{\text{ф.п.}}$.

Действительно, до температуры плавления $T_{\text{ф.п.}}$, термодинамически стабильной фазой является твердая фаза вещества и функция Гиббса системы

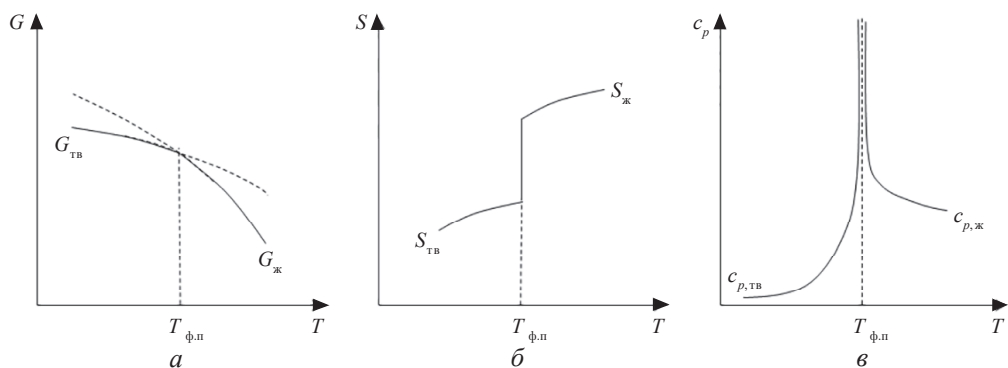


Рис. 5.1. Схематическая зависимость функции Гиббса (а), энтропии (б) и теплоемкости (в) от температуры при постоянном давлении:
 $T_{ф.п}$ – температура фазового перехода 1-го рода

уменьшается по кривой $G_{ТВ}$, тогда как точки, лежащие на кривой $G_{ж}$, соответствуют метастабильному состоянию переохлажденной жидкости. При температуре плавления происходит фазовый переход 1-го рода – плавление, при котором твердая и жидкая фазы находятся в равновесии, что соответствует равенству функции Гиббса и, следовательно, пересечению кривых функции Гиббса для твердой и жидкой фаз. При температурах, которые выше, чем температура плавления, термодинамически стабильной фазой является жидкая фаза вещества и функция Гиббса термодинамически устойчивой системы меняется по кривой $G_{ж}$. Поэтому зависимость функции Гиббса системы имеет излом в точке фазового перехода 1-го рода, как это показано на рис. 5.1, а.

Так как в точке плавления при $T_{ф.п}$ в равновесии находятся две фазы – твердая фаза и жидкость, то энтропия системы меняется в этой точке скачком от ее значения для первой до значения для последней, как показано на рис. 5.1, б, и по этой причине теплоемкость c_p , связанная с энтропией через производную $T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = c_p$, терпит разрыв в точке фазового перехода 1-го рода, как показано на рис. 5.1, в.

Важно отметить, что обратимый фазовый переход 1-го рода сопровождается выделением или поглощением теплоты вследствие того, что в точке перехода происходит изменение энтропии $\Delta S_{ф.п}$, как показано на рис. 5.1, б, что, согласно второму началу термодинамики, ведет к соответствующему тепловому эффекту: $Q_p = \Delta H_{ф.п} = T_{ф.п} \Delta S_{ф.п}$.

Фазовым переходом 2-го рода называется фазовый переход, в точке которого:

1) на зависимости функции Гиббса от интенсивного параметра не наблюдается видимых изменений;

2) на зависимости первой производной функции Гиббса по интенсивному параметру наблюдается излом;

3) вторая производная функции Гиббса по интенсивному параметру меняется скачком.

Фазовыми переходами 2-го рода являются, например, переходы типа «порядок $\leftrightarrow$ беспорядок» в сплавах или соединениях, а также переход при 2,2 К жидкого гелия из «нормального» состояния (He I) в сверхтекучее (He II).

Для примера на рис. 5.2 приводится изменение функции Гиббса, а также ее первой производной по температуре, энтропии, и второй производной по температуре, теплоемкости, в зависимости от температуры для гелия вблизи $T_{\text{ф.п}} = 2,2$ К.

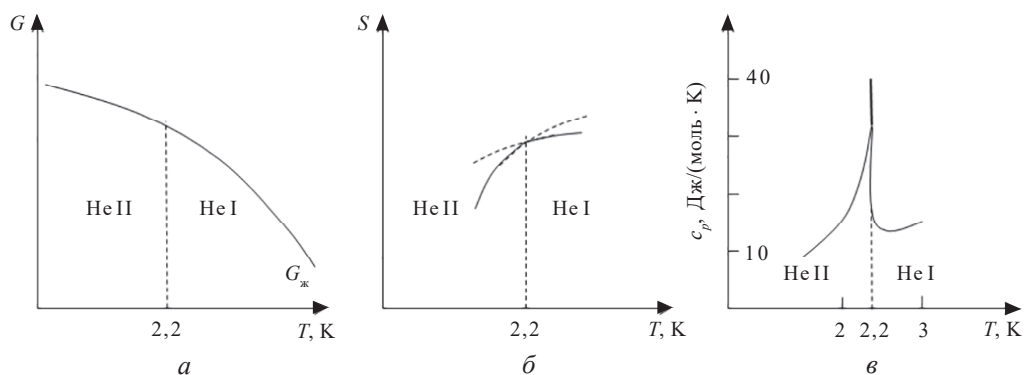


Рис. 5.2. Зависимость функции Гиббса (а), энтропии (б) и теплоемкости (в) жидкого гелия от температуры при постоянном давлении вблизи фазового перехода 2-го рода

Следует обратить внимание, что при фазовом переходе 2-го рода не происходит, в отличие от фазового перехода 1-го рода, выделения или поглощения теплоты, так как энтальпии фаз в точке перехода равны вследствие того, что равны их энтропии, как показано на рис. 5.2, б.

Заметим, что зависимость теплоемкости от температуры вблизи точки фазового перехода 2-го рода называется λ -кривой, поскольку форма экспериментальной кривой напоминает по виду одноименную греческую букву, как видно на рис. 5.2, в.

5.5. Уравнение Клаузиуса–Клапейрона для фазовых переходов первого рода в однокомпонентной системе

Из условий гетерогенного равновесия (5.7) для двухфазной однокомпонентной системы в состоянии динамического равновесия (при изменении давления и температуры) вытекает равенство

$$d\mu^\alpha = d\mu^\beta, \quad (5.13)$$

которое можно переписать в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial\mu^\alpha}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial\mu^\alpha}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial\mu^\beta}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial\mu^\beta}{\partial p}\right)_T dp, \quad (5.14)$$

приняв во внимание, что химический потенциал компонента зависит от температуры и давления.

С учетом выражений (3.37) и (3.49) равенство уравнений (5.14) можно перегруппировать:

$$(\underline{V}^\beta - \underline{V}^\alpha)dp = (\underline{S}^\beta - \underline{S}^\alpha)dT \quad (5.15)$$

и получить следующее выражение:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \underline{S}^{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta \underline{V}^{\alpha \rightarrow \beta}}, \quad (5.16)$$

известное как уравнение Клаузиуса–Клапейрона, числитель и знаменатель в правой части которого представляют собой соответственно изменение мольных энтропии и объема компонента при фазовом переходе.

Замена энтропии фазового перехода на соответствующую теплоту, согласно уравнению (2.43), позволяет записать уравнение Клаузиуса–Клапейрона в другой форме:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \underline{H}^{\alpha \rightarrow \beta}}{T \Delta \underline{V}^{\alpha \rightarrow \beta}}. \quad (5.17)$$

Отметим, что для фазовых переходов типа « α = конденсированная фаза $\leftrightarrow$ β = газ» изменение объема в уравнении (5.17) приблизительно равно объему газовой фазы: $\Delta \underline{V}^{\alpha \rightarrow \beta} = \underline{V}^\beta - \underline{V}^\alpha \cong \underline{V}^\beta$, состояние которой при не очень низких температурах и не очень высоких давлениях описывается уравнением Менделеева–Клапейрона. Тогда уравнение (5.17) можно преобразовать к следующему виду:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta \underline{H}^{\alpha \rightarrow \beta}}{RT^2}. \quad (5.18)$$

Уравнение Клаузиуса–Клапейрона в любой из представленных форм (5.16)–(5.18) описывает зависимость давления от температуры произвольного двухфазного равновесия в однокомпонентной системе и, следовательно, является незаменимым инструментом для построения и анализа соответствующих равновесий на диаграмме состояния однокомпонентной системы.

5.6 Термодинамическое обоснование диаграмм состояния гетерогенных систем

5.6.1. Диаграммы состояния однокомпонентных систем

Как следует из общего условия равновесия гетерогенной системы (5.7), химические потенциалы всех компонентов в равновесных фазах должны равняться друг другу. Химический потенциал компонента представляет собой парциальную мольную величину функции Гиббса и в случае однокомпонентной системы, как было отмечено ранее (см. 3.2.1), эта величина просто равна мольной величине функции Гиббса данного компонента. Тогда равновесию двух фаз в однокомпонентной системе при данной температуре отвечает условие

$$\underline{G}^{(I)} = \underline{G}^{(II)}. \quad (5.19)$$

Графически этому условию соответствует точка пересечения температурных зависимостей мольной функции Гиббса этих фаз, как показано на рис. 5.1, *a*.

Чтобы определиться с графическим образом равновесия двух фаз в зависимости от температуры и общего давления, необходимо построить поверхность в координатах « $G - p - T$ ». Качественно это можно сделать, воспользовавшись проекциями данной поверхности в координатных плоскостях « $G - T$ » и « $G - p$ » (представлены на рис. 3.4, *a*, *б* соответственно). Восстановленные из частных проекций цилиндрические поверхности функции Гиббса для твердой и жидкой фазы в качестве примера представлены на рис. 5.3.

Видно, что геометрическим местом точек–образов двухфазного равновесия является криволинейный отрезок ab , являющийся пересечением двух цилиндрических поверхностей, каждая из которых, в свою очередь, представляет собой геометрическое место точек–образов однофазного равновесия. Чтобы отобразить графически равновесную связь между интенсивными параметрами (температурой и давлением), однозначно описывающую равновесие жидкой и твердой фаз, достаточно построить проекцию отрезка ab на координатную плоскость « $p - T$ », которой является криволинейный отрезок $a'b'$. По определению (см. подразд. 5.1) отрезок $a'b'$ является фрагментом диаграммы состояния однокомпонентной системы, отображающим равновесие твердой и жидкой фаз. Заметим, что изображение других двухфазных

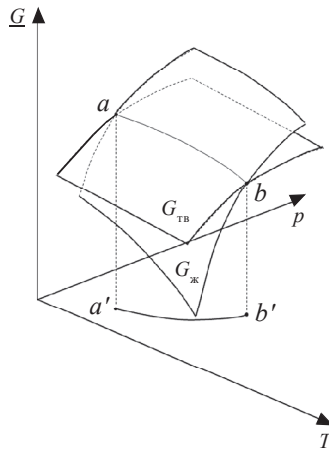


Рис. 5.3. Зависимость функции Гиббса твердой и жидкой фазы однокомпонентной системы от температуры и давления

равновесий в однокомпонентной системе получается аналогичным способом, тогда как поле однофазного равновесия на диаграмме состояния является результатом проекции цилиндрической поверхности той фазы, функция Гиббса которой имеет наименьшие значения из всех возможных, на координатную плоскость « $p - T$ ». Наконец, равновесие трех фаз в однокомпонентной системе, которая в этом случае является неинвариантной, согласно правилу фаз (5.12), определяется условием

$$\underline{G}^{(I)} = \underline{G}^{(II)} = \underline{G}^{(III)}, \quad (5.20)$$

которому на диаграмме состояния однокомпонентной системы отвечает так называемая тройная точка, которая, в свою очередь, является проекцией точки, в которой пересекаются все три цилиндрические поверхности функции Гиббса этих фаз (рис. 5.4, а).

Таким образом, совокупность проекций равновесных состояний, построенных в плоскости « $p - T$ », представляет собой диаграмму состояния однокомпонентной системы, схематически изображенную на рис. 5.4, б.

Взаимосвязь диаграммы состояния однокомпонентной системы с изобарическими сечениями цилиндрических поверхностей функции Гиббса показана на рис. 5.5. Видно, что при выбранном постоянном давлении p_1 при относительно низких температурах наименьшие значения функции Гиббса соответствуют твердой фазе, которая, следовательно, является термодинамически наиболее устойчивой, при увеличении температуры вплоть до температуры пересечения зависимостей функции Гиббса твердой и жидкой фаз, когда происходит обратимое плавление твердой фазы. Проекция этой точки пересечения, как видно на рис. 5.5, находится на линии двухфазного равновесия «жидкая фаза $\leftrightarrow$ твердая фаза» диаграммы состояния.

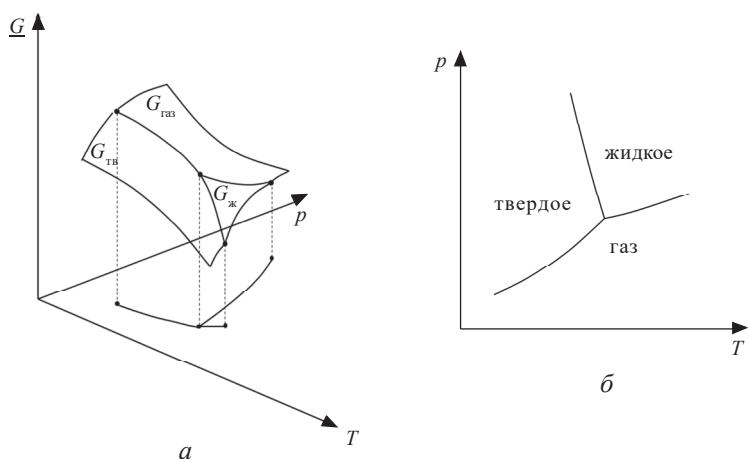


Рис. 5.4. Зависимость функции Гиббса твердой, жидкой и газообразной фаз однокомпонентной системы от температуры и давления (а) и схематический вид диаграммы состояния однокомпонентной системы (б)

При дальнейшем увеличении температуры наименьшие значения функции Гиббса соответствуют уже жидкой фазе, следовательно, она является термодинамически наиболее устойчивой или стабильной, вплоть до температуры пересечения зависимостей функции Гиббса жидкой фазы и газа, при которой происходит обратимое испарение жидкой фазы. Проекция этой точки пересечения, как видно на рис. 5.5, находится на линии двухфазного равновесия «жидкая фаза $\leftrightarrow$ газ» диаграммы состояния. Последующее увеличение температуры при неизменном давлении p_1 соответствует движению в поле газообразного компонента диаграммы состояния, фигуративные точки которого являются проекциями температурной зависимости функции Гиббса компонента в газообразном состоянии с наименьшими из всех возможных ее значениями.

На рис. 5.6 в качестве примера приведена диаграмма состояния воды H_2O в области средних давлений. Моновариантная линия «жидкость – газ» (правая на рисунке) отражает равновесную зависимость давления пара от температуры. Стрелка указывает на то, что эта линия заканчивается в так называемой критической точке, в которой исчезает различие между жидкостью и газом и существует так называемый флюид. Граница раздела «твердая вода (лед) – жидкость» или моновариантная линия плавления показывает, как температура плавления зависит от давления. Видно, что для воды эта линия имеет отрицательный (аномальный) наклон, свидетельствуя о том, что температура плавления/кристаллизации понижается с повышением давления.

Термодинамическая причина этого состоит в том, что мольный объем льда при температуре фазового перехода (плавления/кристаллизации) больше соответствующего объема жидкой воды, вследствие этого ΔV и ΔS фазового

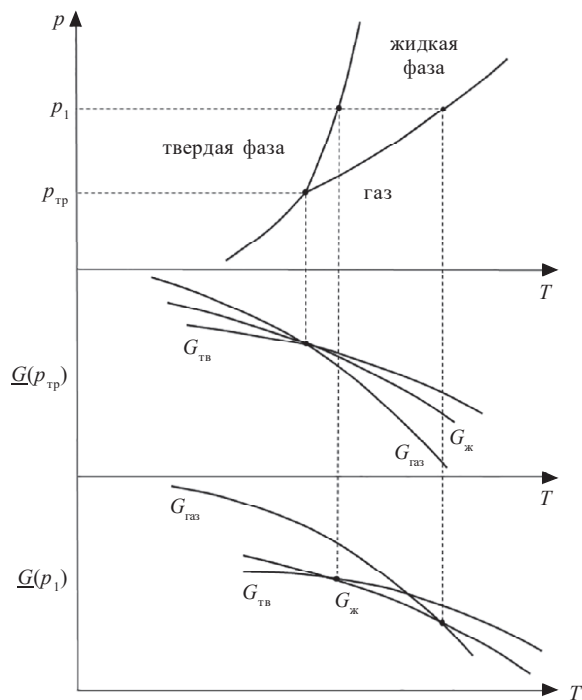


Рис. 5.5. Связь диаграммы состояния однокомпонентной системы с изобарическими сечениями цилиндрических поверхностей функции Гиббса различных фаз

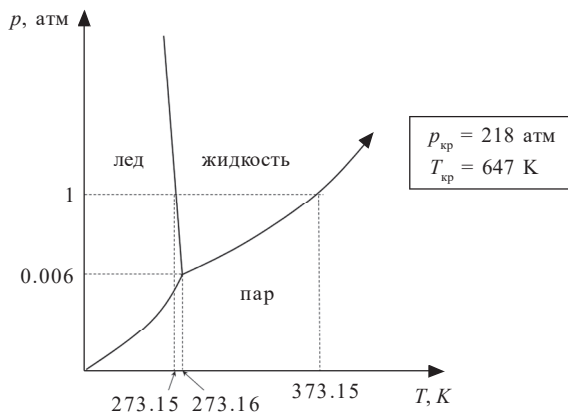


Рис. 5.6. Диаграмма состояния воды в области невысоких давлений

перехода имеют противоположные знаки, что, согласно уравнению Клаузиуса–Клапейрона (5.16), определяет отрицательное значение производной давления по температуре. Тройная точка, соответствующая трехфазному неинвариантному ($f = 1 - 3 + 2 = 0$) равновесию, находится при давлении 0.006 атм и температуре 273.16 К (0.01 °C), поэтому при нагревании при нормальном

давлении (1 атм) твердый лед плавится при достижении температуры плавления 273.15 К (0 °С).

Диаграмма состояния диоксида углерода CO_2 приведена на рис. 5.7. Особенностью этой диаграммы является то, что тройная точка находится при давлении 5.13 атм и температуре 216.55 К, поэтому при атмосферном давлении (1 атм) происходит сублимация твердого CO_2 при достижении температуры 195.15 К.

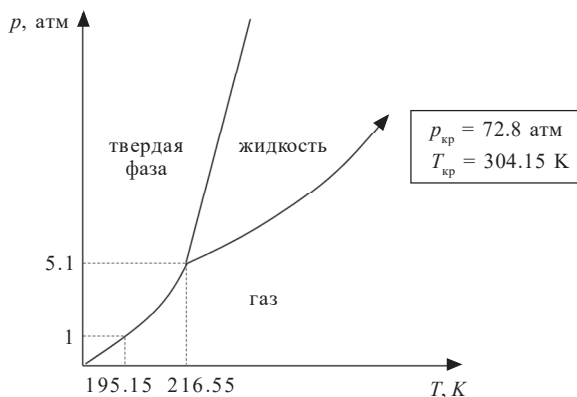


Рис. 5.7. Диаграмма состояния CO_2

Некоторые вещества могут сосуществовать в различных кристаллических формах – полиморфных модификациях, каждая из которых обладает своими физико-химическими свойствами и, следовательно, является по определению самостоятельной фазой. Различным модификациям отвечает собственное поле на диаграмме состояния, вследствие чего на ней появляются новые линии монвариантных равновесий, разграничивающие поля этих модификаций, что приводит к ее усложнению.

На рис. 5.8 приведена диаграмма серы, для нее характерны две полиморфные модификации – ромбическая и моноклинная, которые могут существовать в равновесии друг с другом или, другими словами, обратимо переходить друг в друга. Такой обратимый полиморфный переход называется энантиотропным. Наличие энантиотропного перехода обуславливает присутствие на диаграмме состояния уже трех тройных точек, как видно на рис. 5.8. Таким образом, увеличение числа полиморфных модификаций ведет к появлению дополнительных тройных точек. Следует отметить, что при фиксированном давлении обратимый переход двух кристаллографических модификаций происходит при температуре, которая ниже температуры плавления.

Наряду с обратимыми полиморфными переходами возможны и необратимые, которые называются монотропными. Понятно, что необратимый переход возможен, когда одна из полиморфных модификаций является метастабильной по отношению к другой (стабильной). В качестве примера рассмотрим диаграмму состояния фосфора, приведенную на рис. 5.9.

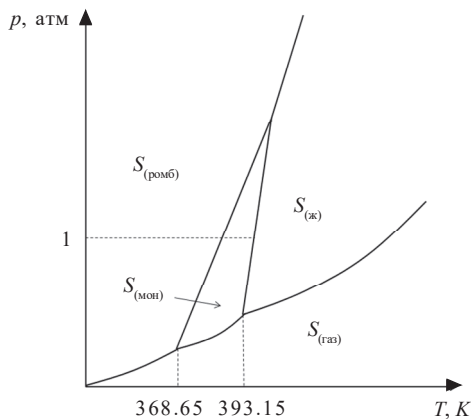


Рис. 5.8. Диаграмма состояния серы

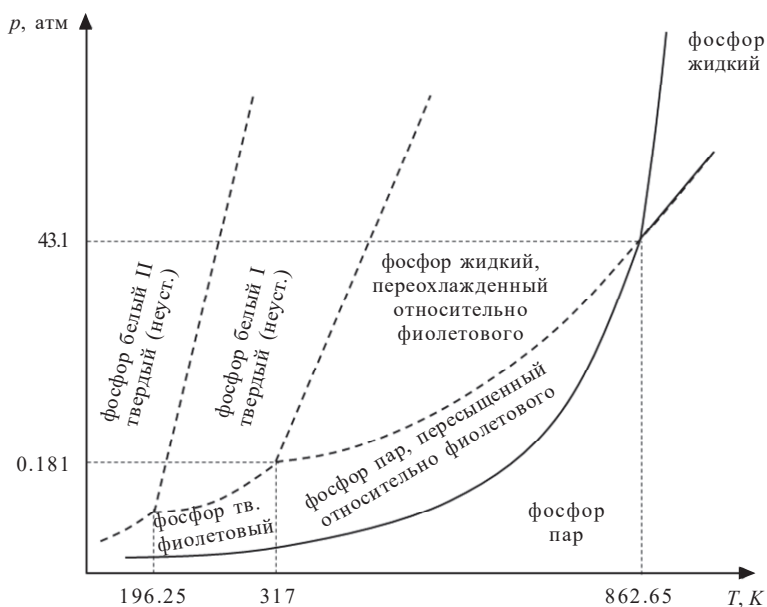


Рис. 5.9. Диаграмма состояния фосфора

Как видно на этом рисунке, при температуре 862.65 K и давлении 43.1 атм существует тройная точка, в которой в стабильном равновесии находятся пары фосфора, жидкий фосфор и твердый фиолетовый фосфор. Однако жидкий фосфор можно переохладить ниже 317 K. Тогда сначала при его кристаллизации образуется твердый белый фосфор, равновесное давление паров над которым, как видно, существенно превышает таковое для фиолетового фосфора. Из уравнения (3.39) следует, что в этом случае химический потенциал белого фосфора больше, чем для фиолетового и, сле-

довательно, последний является термодинамически более устойчивым. По этой причине белый фосфор самопроизвольно переходит в фиолетовый, тогда как обратный переход невозможен.

5.6.2. Диаграммы состояния двухкомпонентной системы

При описании равновесий в двухкомпонентной системе один из интенсивных параметров (либо общее давление, либо температуру) можно закрепить. В настоящем разделе рассмотрим только случай закрепления общего давления. Заметим, что в двухкомпонентной системе в отличие от однокомпонентной определяется еще один интенсивный параметр (состава) – концентрация (мольная доля) одного из компонентов в фазе. Таким образом, возникает вопрос об устойчивости фазы относительно изменения ее состава. Примем без доказательства, что критерием такой устойчивости фазы является следующее неравенство:

$$\left(\frac{\partial^2 \underline{G}}{\partial x_2^2} \right)_{p,T} > 0 \text{ и } \left(\frac{\partial^2 \underline{G}}{\partial x_1^2} \right)_{p,T} > 0. \quad (5.21)$$

Поэтому, если состав некоторой фазы меняется непрерывно от чистого компонента A до чистого компонента B , то концентрационная зависимость мольной функции Гиббса выглядит так, как показано на рис. 5.10.

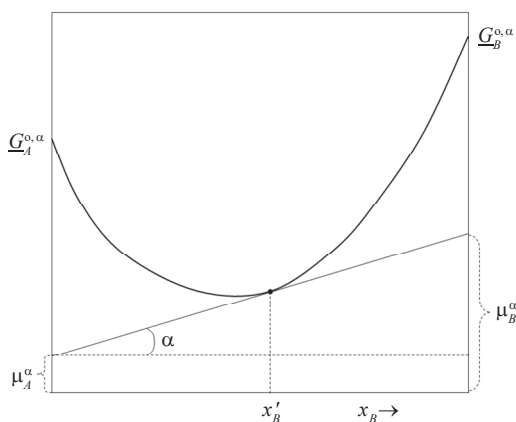


Рис. 5.10. Концентрационная зависимость мольной функции Гиббса фазы α с непрерывной растворимостью компонентов при $p, T = \text{const}$

Если в некоторой точке этой зависимости построить касательную, то она отсечет на осях чистых компонентов отрезки, величины которых равны химическим потенциалам соответствующих компонентов в рассматриваемой фазе, как показано на рис. 5.10. Отметим, что доказательство этого положения будет приведено в следующей главе. Если в равновесии при данных

температуре и давлении сосуществуют две фазы, то положение фигуративных точек, соответствующих этому равновесию, можно установить методом, впервые предложенным Д. У. Гиббсом (1876) в знаменитой работе «О равновесии гетерогенных веществ».

Для этого необходимо отобразить концентрационные зависимости мольной функции Гиббса для двух фаз, которые могут в данных условиях находиться в состоянии равновесия, и построить к ним общую касательную, как показано на рис. 5.11. Тогда, как видно на рисунке, общая касательная отсекает на осях чистых компонентов отрезки, величины которых равны химическим потенциалам соответствующих компонентов в рассматриваемых фазах. Таким образом, на отрезке общей касательной между точками с абсциссами x_B^α и x_B^L выполняется равенство химических потенциалов $\mu_A^\alpha = \mu_A^L$ и $\mu_B^\alpha = \mu_B^L$, т. е., согласно условию (5.7), во всех фигуративных точках этого отрезка две фазы (α и расплав L в рассматриваемом примере) находятся в равновесии при данных давлении и температуре. Проекция этого отрезка на координатную плоскость «Т – x_B », построенная на рис. 5.12, является геометрическим местом точек-образов соответствующего двухфазного равновесия или, другими словами, его изображением на диаграмме состояния двухкомпонентной системы при фиксированном общем давлении.

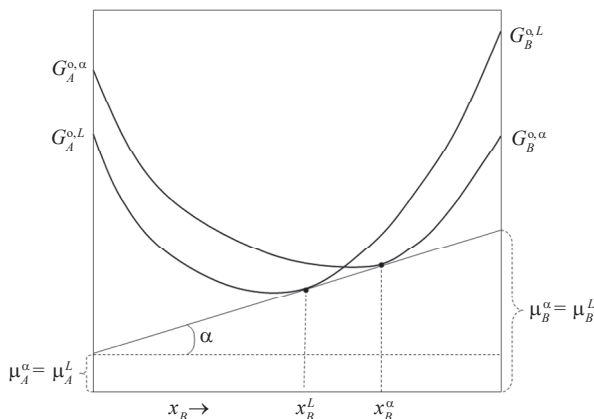


Рис. 5.11. Концентрационные зависимости мольной функции Гиббса фаз α и расплава L с непрерывной растворимостью компонентов при $p, T = \text{const}$

Как следует из рис. 5.12, на диаграмме состояния «Т – x_B » отображаются только проекции (l и s) точек касания к концентрационным зависимостям функции Гиббса тех фаз, которые находятся в равновесии.

Изотермическая проекция отображается в виде двух точек в случае двухфазного равновесия по причине того, что система при этом является моновариантной ($f = 1$) согласно правилу фаз (5.12): $f = k - \phi + 1$ ($p_{\text{общ}} = \text{const}$) = $= 2 - 2 + 1 = 1$. Это означает, что один интенсивный параметр (либо темпе-

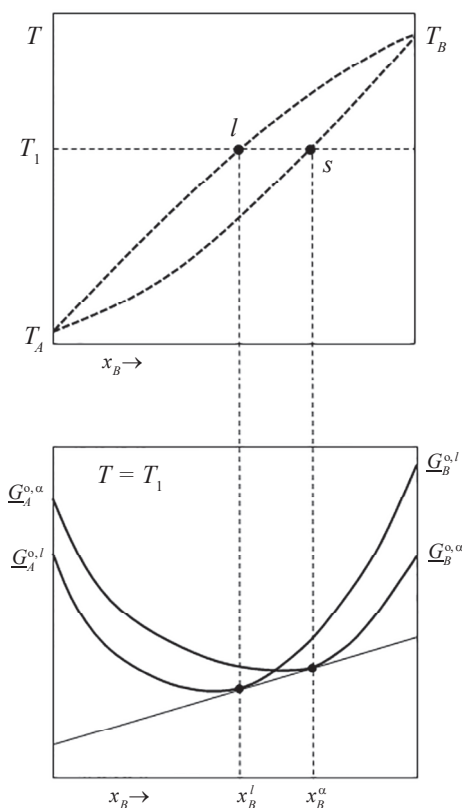


Рис. 5.12. Концентрационные зависимости мольной функции Гиббса фаз α и расплава l с непрерывной растворимостью компонентов при $p, T_1 = \text{const}$ и проекция отрезка общей касательной к этим зависимостям на координатную плоскость « $T - x_B$ »

ратуру, либо концентрацию компонента в фазе) можно изменить, не изменив существующее фазовое равновесие.

Эти проекции при изменении температуры образуют линии, ограничивающие области стабильного существования отдельных фаз.

Если одна из фаз – расплав, то линия, содержащая проекции точек касания к концентрационным зависимостям функции Гиббса расплава (например, точка l на рис. 5.12 – такая проекция при T_1) и соответственно ограничивающая область однофазного расплава, называется линией ликвидуса (от лат. *liquidus* – текущий). Соответственно линия, полученная проекциями точек касания к концентрационным зависимостям функции Гиббса твердой фазы переменного состава (например, точка s на рис. 5.12 – такая проекция при T_1) и соответственно ограничивающая область однофазной твердой фазы, называется линией солидуса (от лат. *solidus* – твердый). Очевидно, что область, заключенная между линиями ликвидуса и солидуса (рис. 5.12), соответствует равновесию жидкой и твердой фаз с составами, зависящими от температуры и определяемыми абсциссами точек на этих линиях.

Таким образом, на рис. 5.12 обоснована диаграмма состояния « $T - x_B$ » двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии. Как следует из вышеприведенного обоснования, наличие и положение линий и полей на диаграмме состояния полностью определяется взаимным расположением концентрационных зависимостей функции Гиббса различных фаз. В этой связи если концентрационные зависимости функции Гиббса двух фаз, например расплава и твердого раствора, соприкасаются при некоторой температуре в единственной точке, то на диаграмме состояния появляется так называемая точка экстремума, например точка максимума, как показано на рис. 5.13, *а*, в которой составы расплава и твердой фазы одинаковы. Наличие точки максимума определяется таким взаимным расположением зависимостей функции Гиббса, когда наименьшие ее значения соответствуют расплаву во всей концентрационной области за исключением точки соприкосновения (рис. 5.13, *а*). Если же наименьшие значения функции Гиббса соответствуют твердому раствору во всей концентрационной области, за исключением точки соприкосновения, то на диаграмме состояния « $T - x_B$ » двухкомпонентной системы вместо точки максимума присутствует точка минимума с наименьшим значением температуры, при которой в равновесии еще могут находиться расплав и твердая фаза одинакового состава (рис. 5.13, *б*).

Если концентрационная зависимость функции Гиббса некоторой фазы имеет максимум, как показано на рис. 5.14, то условие (5.21) устойчивости этой фазы относительно изменения состава не выполняется во всей области концентраций и на диаграмме состояния « $T - x_B$ » появляется область расслаивания, которой соответствует двухфазное равновесие, ограниченная так называемым куполом расслаивания, построенного проекциями точек касания концентрационной зависимости функции Гиббса общей касательной (рис. 5.14).

Для обоснования изображения трехфазного равновесия на диаграмме состояния « $T - x_B$ » двухкомпонентной системы необходимо отобразить концентрационные зависимости мольной функции Гиббса для трех фаз, которые могут в данных условиях находиться в состоянии равновесия, и построить к ним общую касательную, как показано на рис. 5.15. Тогда, как видно на рисунке, общая касательная отсекает на осях чистых компонентов отрезки, величины которых равны химическим потенциалам соответствующих компонентов в рассматриваемых фазах.

Понятно, что на отрезке общей касательной между точками с абсциссами x_B^{α} и x_B^{β} (рис. 5.15, *а*) или x_B^l и x_B^{β} (рис. 5.15, *б*) выполняется равенство химических потенциалов: $\mu_A^{\alpha} = \mu_A^{\beta} = \mu_A^l$ и $\mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta} = \mu_B^l$, т. е., согласно условию гетерогенного равновесия (5.7), во всех фигуративных точках этого отрезка три фазы (твердые растворы α и β и расплав l в рассматриваемых

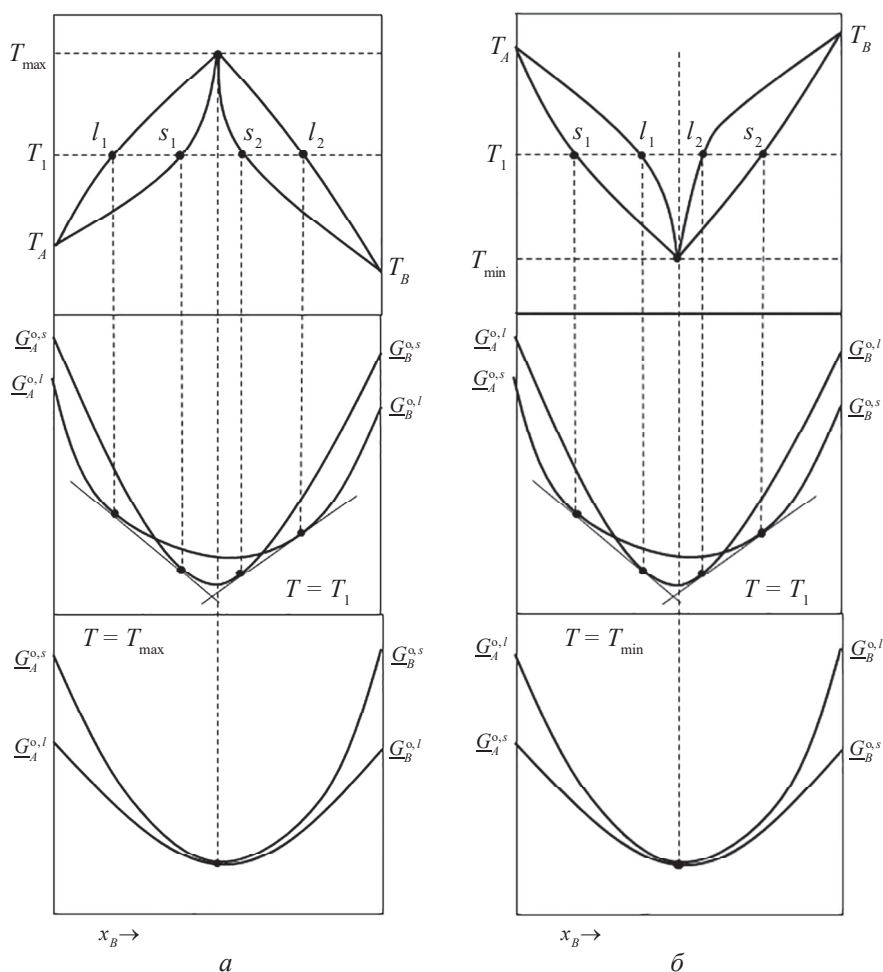


Рис. 5.13. Обоснование диаграмм состояния двухкомпонентной системы с непрерывной растворимостью в жидком и твердом состоянии с температурами максимума (а) и минимума (б)

на рис. 5.15 примерах) находятся в равновесии при данных давлении и температуре. Проекция этого отрезка на координатную плоскость « $T - x_B$ » представляет собой отрезок, параллельный оси составов, как показано на рис. 5.15, и является геометрическим местом точек-образов соответствующего трехфазного равновесия или, другими словами, его изображением на диаграмме состояния двухкомпонентной системы при фиксированном общем давлении. Изотермическая проекция отображается в виде отрезка в случае трехфазного равновесия по причине того, что система при этом становится невариантной ($f = 0$) согласно правилу фаз (5.12): $f = k - \phi + 1$ ($p_{\text{общ}} = \text{const}$) = $2 - 3 + 1 = 0$. Это означает, что ни один интенсивный параметр нельзя изменить, не изменив существующее фазовое равновесие.

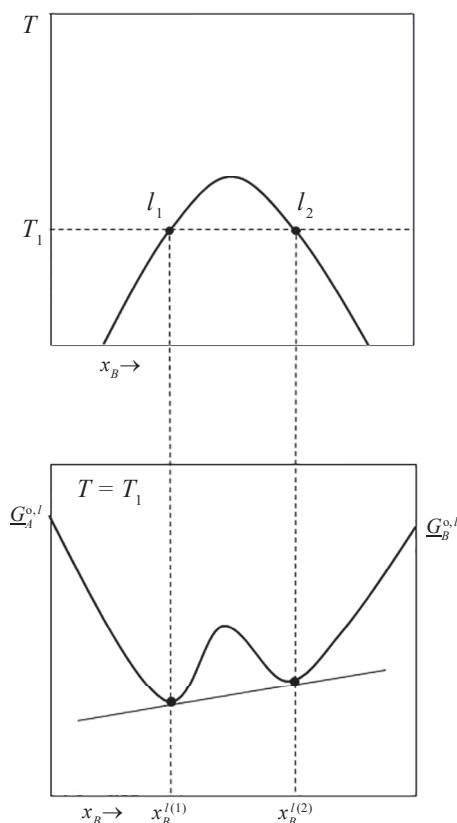


Рис. 5.14. Концентрационная зависимость мольной функции Гиббса фазы l с прерывной растворимостью компонентов при $p, T = \text{const}$ и проекция отрезка касательной к фрагментам этой зависимости на координатную плоскость « $T - x_B$ »

Трехфазные равновесия с участием жидкой фазы делятся на эвтектические (рис. 5.15, *а*) и перитектические (рис. 5.15, *б*). Как следует из рис. 5.15, отличие этих равновесий определяется местоположением концентрационной зависимости функции Гиббса жидкой фазы, при этом эвтектическому равновесию соответствует ее срединное расположение, тогда как перитектическому – крайнее.

Это приводит к тому, что жидкая фаза эвтектического состава (x_B^l на рис. 5.15, *а*) при температуре эвтектического равновесия (T_e на рис. 5.15, *а*) не обогащена ни одним из компонентов по сравнению с двумя твердыми фазами (составов x_B^α и x_B^β на рис. 5.15, *а*). Жидкая фаза перитектического состава (x_B^l на рис. 5.15, *б*) при температуре перитектического равновесия (T_n на рис. 5.15, *б*) всегда обогащена одним из компонентов (A на рис. 5.15, *б*) по сравнению с двумя твердыми фазами (составов x_B^α и x_B^β на рис. 5.15, *б*). Важно отметить, что температура эвтектического равновесия является наи-

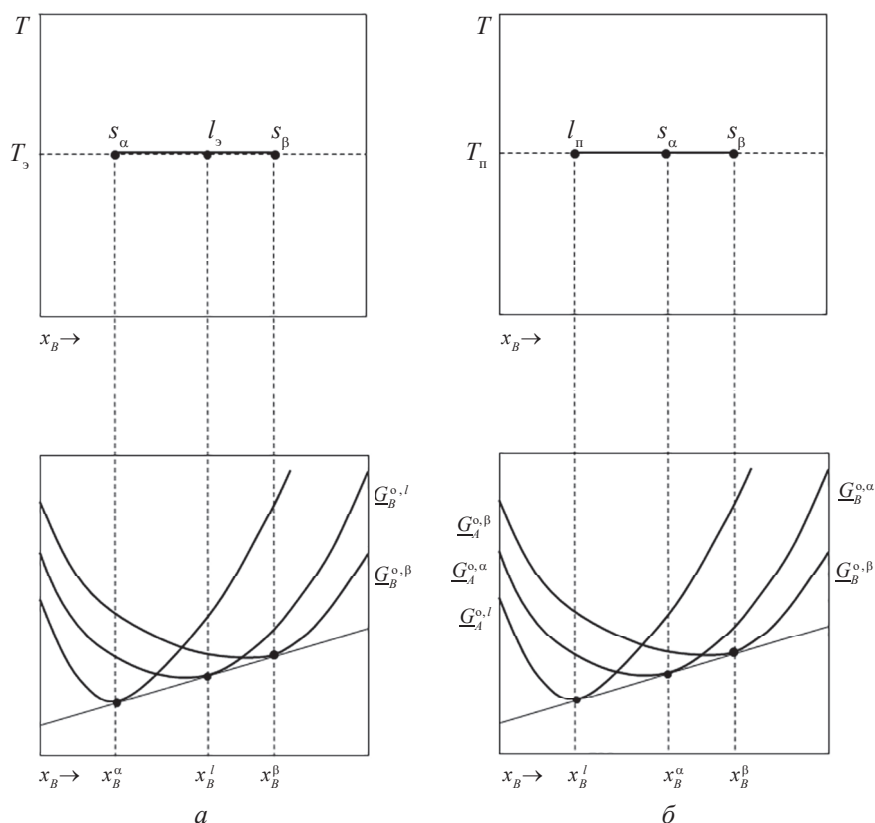


Рис. 5.15. Обоснование отображения эвтектического (а) и перитектического (б) трехфазного равновесия на диаграмме состояния двухкомпонентной системы

меньшей температурой, при которой еще может устойчиво существовать жидкая фаза, тогда как последняя является устойчивой даже ниже температуры перитектического равновесия.

Если в невариантном состоянии двухкомпонентной системы при $p = \text{const}$ в равновесии находятся три твердые фазы, то такое равновесие называется *эвтектоидным*, если по расположению концентрационных кривых функции Гиббса оно аналогично эвтектическому. В противном случае оно называется *перитектоидным*. В этой связи отметим, что агрегатное состояние фаз не накладывает никакого дополнительного ограничения на условия трехфазного равновесия, которые фундаментальным образом определяются системой (5.7).

Сочетание различных видов однофазных, двухфазных и трехфазных равновесий приводит к различным фазовым соотношениям в системе и, таким образом, определяет разнообразие диаграмм состояния различных двухкомпонентных систем. Для примера на рис. 5.16 приведено обоснование некоторых типов диаграмм состояния двухкомпонентных систем при помощи концентрационных кривых функции Гиббса.

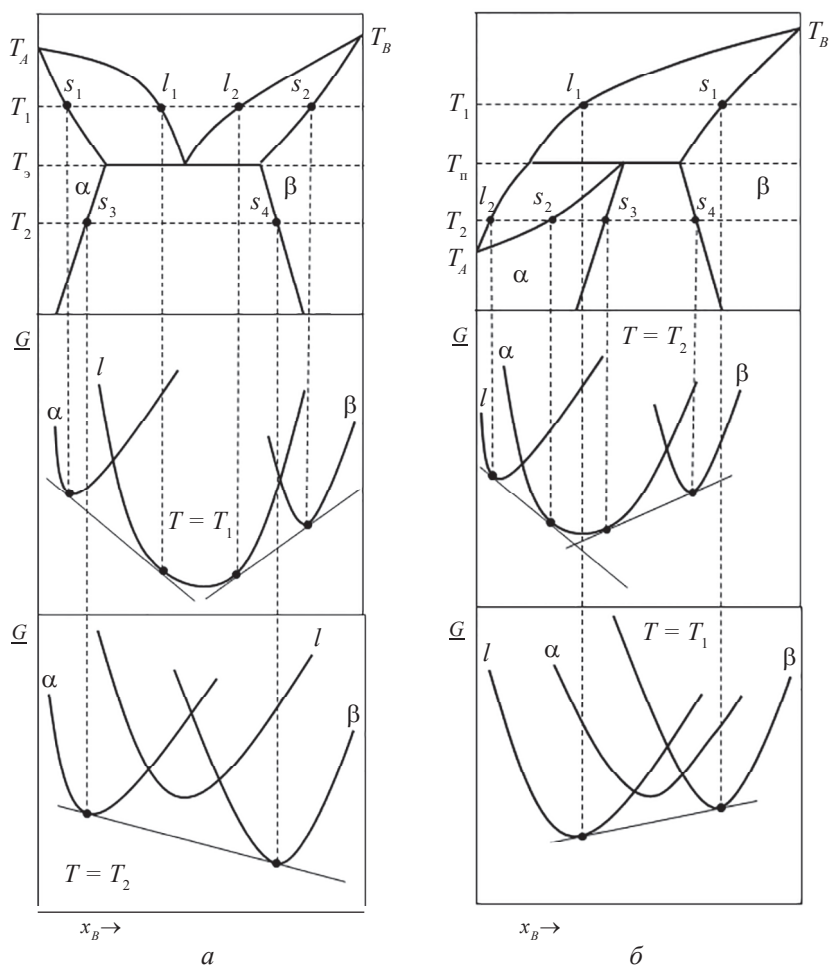


Рис. 5.16. Обоснование диаграмм состояния двухкомпонентной системы с эвтектическим (а) и перитектическим (б) трехфазными равновесиями и ограниченной растворимостью в твердом состоянии

Если между компонентами A и B образуется химическое соединение постоянного состава $A_m B_n$ по реакции



то число составляющих в системе увеличивается до трех, но наличие дополнительной связи между их концентрациями в виде уравнения реакции (5.22) оставляет число компонентов равным двум.

Однако если $A_m B_n$ плавится без разложения или, другими словами, имеет конгруэнтный (от греч. «равный сам себе») характер плавления (составы твердой фазы и расплава в точке плавления одинаковы), то это позволяет разбить диаграмму состояния на две отдельные части и анализировать их независимо друг от друга, как это показано на рис. 5.17.

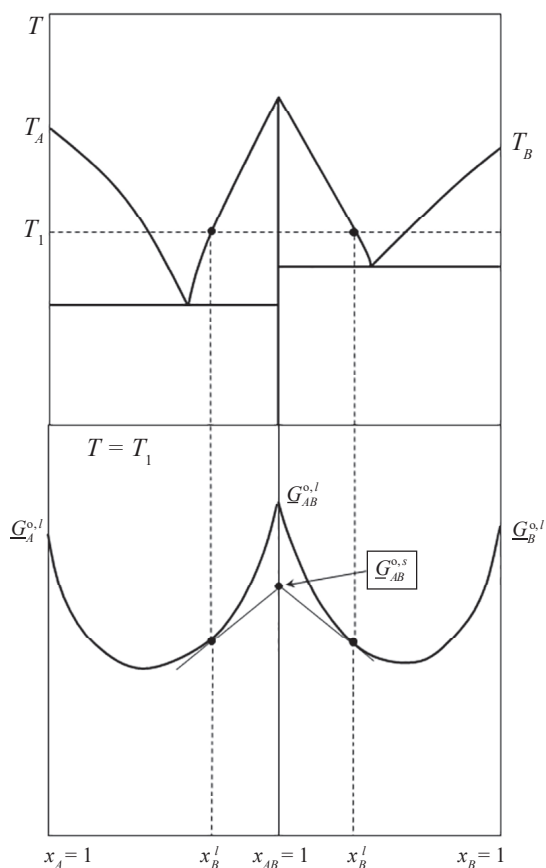


Рис. 5.17. Термодинамическое обоснование анализа диаграммы состояния « $T-x_B$ » двухкомпонентной системы с образованием конгруэнтно плавящегося соединения постоянного состава AB

Отметим также, что если в равновесии при данных условиях находятся фаза постоянного состава (соединение AB на рис. 5.17) и фаза переменного состава (расплав l на рис. 5.17), то геометрическим местом точек двухфазного равновесия является отрезок касательной к концентрационной кривой функции Гиббса фазы переменного состава, проходящий через точку, определяющую мольное значение функции Гиббса фазы постоянного состава при данных условиях, заключенный между этой точкой и точкой касания.

Проекция данного отрезка на плоскость диаграммы состояния « $T-x_B$ » определяет на последней область соответствующего равновесия, как показано на рис. 5.17.

Если соединение $A_m B_n$ плавится с разложением или, другими словами, имеет инконгруэнтный (от греч. «неравный сам себе») характер плавления (составы твердой фазы и расплава в точке плавления различаются), то диаграмма состояния такой системы (рис. 5.18) анализируется как единое целое.

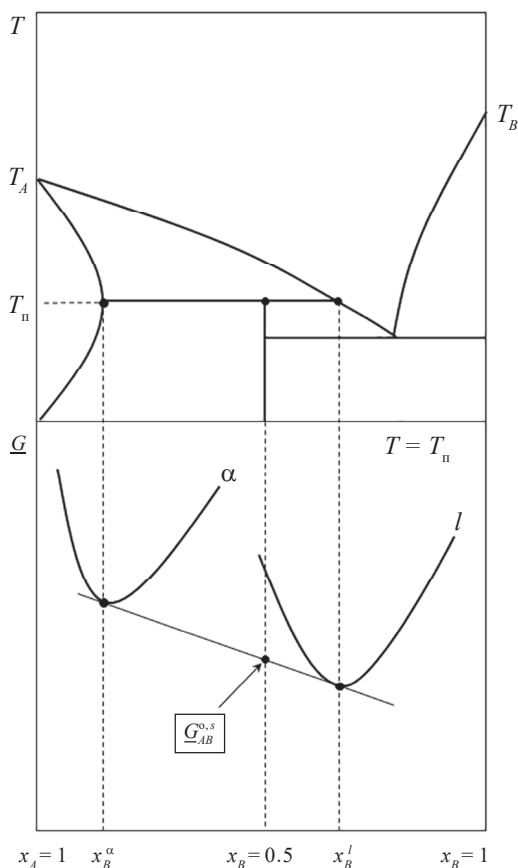


Рис. 5.18. Термодинамическое обоснование анализа диаграммы состояния « $T-x_B$ » двухкомпонентной системы с образованием инконгруэнтно плавящегося соединения постоянного состава AB

5.7. Построение и анализ диаграмм состояния

Диаграммы состояния строятся на основании опытных данных. Рассмотрим для примера двухкомпонентную систему, состоящую из двух чистых металлов, между которыми не образуются твердые растворы. Для получения диаграммы состояния такой системы при постоянном внешнем давлении чаще всего используется метод термического анализа, основанный на построении кривых охлаждения расплавленных чистых веществ и их смесей или, другими словами, сплавов с различным соотношением компонентов (брутто состава).

Кривыми охлаждения называются зависимости «температура – время». На этих кривых появляются горизонтальные участки (плато), соответствующие температуре плавления при кристаллизации чистых веществ и эвтектических смесей, и изломы, отвечающие началу кристаллизации одного из ком-

понентов при охлаждении расплава смеси с определенным соотношением компонентов. Эти характерные точки кривых охлаждения и используются при построении диаграмм состояния, которые передают зависимость температур плавления/кристаллизации (линии ликвидуса) от брутто состава системы. Поэтому диаграммы состояния сплавов часто называют диаграммами плавкости.

Следует подчеркнуть, что результаты термического анализа не всегда дают исчерпывающую информацию для построения диаграмм состояния систем, особенно таких, где взаимодействие компонентов приводит к образованию значительного количества твердых фаз. В таких системах для точного определения положения кривых равновесия твердых фаз данные термического анализа должны дополняться данными рентгенофазового анализа, измерениями различных свойств (электросопротивление, рассеивание и поглощение света, плотность, твердость и т. д.).

Допустим, что имеется чистый металл A ($k = \phi = 1$) в расплавленном состоянии. В соответствии с уравнением (5.12), переписанным в виде

$$f = k - \phi + 1, \quad (5.23)$$

так как внешнее давление постоянно, такая система будет иметь одну степень свободы ($f = 1$). При охлаждении ее температура будет изменяться до тех пор, пока не достигнет точки плавления (кристаллизации) A (левая кривая охлаждения на рис. 5.19, б). При достижении температуры плавления (кристаллизации), т. е. при появлении первых порций кристаллов A , число фаз увеличивается до двух и число степеней свободы становится равным нулю ($f = 0$), а система – невариантной. Дальнейший отвод теплоты от системы в окружающую среду компенсируется выделением теплоты кристаллизации; как следствие, температура не изменяется до тех пор, пока не закристаллизуется весь металл A . Это означает, что на кривой охлаждения чистого металла A при температуре кристаллизации (плавления) появляется горизонтальный участок (плато), как видно рис. 5.19, б.

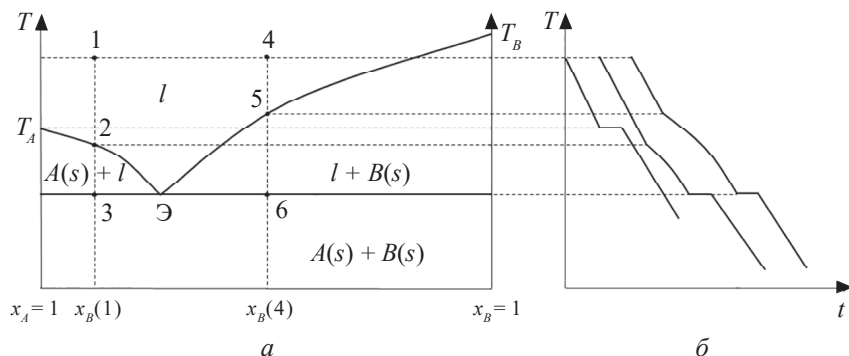


Рис. 5.19. Построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы (а) по кривым охлаждения чистых металлов и сплавов (б)

Рассмотрим теперь явления, которые будут наблюдаться при охлаждении жидкого металлического сплава, компонентами которого являются металлы A и B , неограниченно растворимые друг в друге в жидком состоянии и нерастворимые в твердом.

Возьмем расплав, соответствующий фигуративной точке (1), в котором содержание компонента B , $x_B(1)$, существенно меньше содержания A . Этот расплав представляет собой систему, имеющую в соответствии с уравнением (5.23) две степени свободы ($\phi = 1$, $k = 2$, $f = 2$). Одна степень свободы уже использована, так как состав задан, но температура может изменяться. При охлаждении (средняя кривая охлаждения на рис. 5.19, б) температура сплава будет понижаться, и при достижении фигуративной точки (2), находящейся на линии ликвидуса, начнется кристаллизация твердого A . Температура (точка перелома на средней кривой охлаждения на рис. 5.19, б), при которой выпадут первые кристаллы A , будет ниже температуры плавления чистого A , T_A . Это обусловлено той же причиной, которая приводит к понижению температуры замерзания обычных растворов и будет обсуждаться в следующем разделе.

Отметим, что выпадение твердого вещества A не приведет к температурной остановке, так как одна степень свободы в системе сохранится ($\phi = 2$, $k = 2$, $f = 1$). Однако выпадение A будет сопровождаться выделением теплоты кристаллизации, вследствие чего скорость охлаждения сплава уменьшится. Поэтому началу выпадения компонента A из жидкого расплава состава $x_B(1)$ будет отвечать перелом на средней кривой охлаждения на рис. 5.19, б. В ходе кристаллизации компонента A жидкий расплав будет обогащаться компонентом B . Вследствие этого при достижении точки (3), лежащей на линии эвтектического равновесия (рис. 5.19, а), жидкий расплав окажется насыщенным и по отношению к компоненту B , который начнет также выпадать из расплава, образуя третью фазу ($\phi = 3$). В соответствии с уравнением (5.23) наличие трех фаз уменьшает число степеней свободы до нуля ($\phi = 3$, $k = 2$, $f = 0$). Система становится инвариантной, следовательно, ни один интенсивный параметр не может меняться, пока существующее равновесие сохраняется и в результате на кривой охлаждения (средняя кривая на рис. 5.19, б) будет плато при $T = T_e$. Очевидно, что температура будет оставаться постоянной до тех пор, пока вся жидкая фаза не закристаллизуется. По окончании кристаллизации жидкого расплава число фаз в системе уменьшится до двух, появится одна степень свободы, как следствие, температура при дальнейшем охлаждении системы начнет снижаться.

Температура, при которой в равновесии с жидким расплавом находятся кристаллы компонентов A и B , как нам уже известно, называется эвтектической, а состав жидкой фазы, соответствующей этой температуре, – эвтектическим составом или просто эвтектикой. Затвердевший сплав состава $x_B(1)$ будет состоять из более крупных кристаллов A , выпавших при более высо-

ких температурах и поэтому имевших более благоприятные условия (запас времени) для роста, окруженных («цементированных») эвтектикой – механической смесью более мелких кристаллов A и B .

Кривая охлаждения расплава, обогащенного компонентом B , например соответствующего фигуративной точке (4) и имеющего состав $x_B(4)$ (правая кривая на рис. 5.19, б), будет аналогична разобранной выше кривой, только появление точки перелома на ней будет связано с началом выпадения твердого B .

По полученным таким образом кривым охлаждения можно построить диаграмму состояния системы. На осях ординат, которые соответствуют чистым компонентам A и B , обозначаются их температуры плавления T_A и T_B . Они соответствуют температурным остановкам на кривых охлаждения расплавленных металлов A и B . Затем на оси абсцисс отмечают точки, отвечающие составам расплавов, кривые охлаждения которых были получены (аналогичные $x_B(1)$ и $x_B(4)$). В этих точках пунктиром восстанавливают к оси абсцисс перпендикуляры, на которых отмечают температуры начала кристаллизации расплавов. Они соответствуют точкам перелома, аналогичным тем, которые наблюдались на разобранных выше кривых охлаждения соответствующих расплавов. Через точки T_A , T_B и точки перелома проводят линии ликвидуса, соответствующие температурам начала кристаллизации твердых фаз, продолжая их до точки пересечения друг с другом при эвтектической температуре T_E (точка Э на рис. 5.19, а). Выше линий ликвидуса в системе существует одна жидкая фаза – расплав. Ниже эвтектической линии, линии солидуса, система состоит только из твердых фаз. Поля диаграммы состояния, расположенные между линиями ликвидуса и солидуса, отвечают двухфазному равновесию жидкой и твердой фаз.

6. РАСТВОРЫ

6.1. Основные понятия и определения

Раствором называется гомогенная система, состоящая минимум из двух компонентов, в которой компоненты распределены на молекулярном, атомном или ионном уровне. При этом содержание компонентов в определенных границах может изменяться непрерывно, а компоненты раствора могут быть выделены в чистом виде.

Растворы могут находиться в различном агрегатном состоянии: газообразном, жидком или твердом. С точки зрения термодинамики все компоненты раствора равноценны, однако на практике используют понятия растворителя и растворенного вещества.

Растворителем называют компонент раствора, находящийся в избытке.

Важнейшей характеристикой раствора является его состав. Состав раствора выражается как количество растворенного вещества, отнесенное к определенному количеству раствора или растворителя. Основные типы концентраций представлены в табл. 6.1.

Т а б л и ц а 6.1

Способы выражения концентрации раствора

Тип концентрации	Обозначение	Единица измерения	Формула
<i>Массовая доля</i> – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора	ω	Доли	$\omega_i = \frac{g_i}{\sum_i g_i} \quad (6.1)$
<i>Мольная доля</i> – отношение числа молей i -го компонента (n_i) к сумме чисел молей всех компонентов раствора	x_i	Доли	$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (6.2)$
<i>Моляльность</i> – число молей растворенного вещества в 1 кг растворителя	m_i	Моль/кг	$m_i = \frac{n_i}{g_{\text{р-ра}}} \quad (6.3)$
<i>Молярность</i> – число молей растворенного вещества в 1 л раствора	c_i	Моль/л	$c_i = \frac{n_i}{V_{\text{р-ра}}} \quad (6.4)$

Очевидно, что различные концентрации взаимосвязаны или, другими словами, могут быть выражены друг через друга. Например, найдем взаимосвязь между моляльной концентрацией раствора m_2 и мольной долей второго

компонента. Для простоты рассмотрим двухкомпонентную систему, где второй компонент является растворенным веществом. Согласно определениям (6.2) и (6.3) можно получить искомую связь:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m_2}{\frac{1000}{M_1} + m_2} \Rightarrow m_2 = \frac{x_2}{1 - x_2} \cdot \frac{1000}{M_1}, \quad (6.5)$$

где M_1 – молярная масса растворителя, выраженная в г/моль.

Определим также связь между моляльностью и молярностью двухкомпонентного раствора. Объем такого раствора можно определить из следующего соотношения:

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{g_1 + n_2 M_2}{\rho}, \quad (6.6)$$

где g_1 – масса растворителя в данном объеме раствора с плотностью ρ , в котором содержится n_2 растворенного вещества с молярной массой M_2 .

Выразив g_1 и n_2 из равенства (6.6) и определения (6.4) соответственно и подставив обе величины в определение (6.3), получаем связь между моляльностью и молярностью раствора:

$$m_2 = \frac{c_2}{\rho - c_2 M_2}. \quad (6.7)$$

Из соотношения (6.7) вытекает, что для разбавленных водных растворов $m_2 \approx c_2$, когда $c_2 \rightarrow 0$ и ρ (плотность раствора) $\rightarrow \rho_1$ (плотность растворителя).

6.2. Парциальные мольные величины экстенсивных свойств растворов. Уравнение Гиббса–Дюгема

Экстенсивное свойство Z раствора зависит от температуры, давления и состава раствора:

$$Z = f(p, T, n_1, \dots, n_i, \dots, n_k). \quad (6.8)$$

Так как Z (U , H , или G) является функцией состояния, то ее элементарное изменение в условиях $p, T = \text{const}$ обладает свойством полного дифференциала:

$$(dZ)_{p,T} = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} dn_i = \sum_{i=1}^k \bar{Z}_i dn_i, \quad (6.9)$$

где

$$\overline{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad (6.10)$$

называется парциальной мольной величиной экстенсивного свойства Z i -компонента.

Парциальная мольная величина экстенсивного свойства Z i -компонента – это изменение данного свойства при добавлении в бесконечно большую систему (раствор) 1 моля i -компонента в условиях постоянства температуры, давления и состава.

Можно рассматривать dZ в уравнении (6.9) как элементарное значение этого свойства микроскопической системы в ее данном состоянии, т. е. при заданных значениях ее интенсивных параметров, включая температуру, давление и парциальные мольные величины экстенсивных свойств всех компонентов.

Для получения величины Z макроскопической системы необходимо проинтегрировать обе части уравнения (6.9) без изменения ее состояния, что сводится к простому увеличению числа молей компонентов в рассматриваемом растворе. В результате получаем

$$Z = \sum_{i=1}^k \overline{Z}_i n_i. \quad (6.11)$$

Полный формальный дифференциал Z из уравнения (6.11) равен

$$(dZ)_{p, T} = \sum_{i=1}^k \overline{Z}_i dn_i + \sum_{i=1}^k n_i d\overline{Z}_i. \quad (6.12)$$

Очевидно, что левые части уравнений (6.9) и (6.12) равны, следовательно, равны и правые части, т. е.

$$\sum_{i=1}^k n_i d\overline{Z}_i = 0. \quad (6.13)$$

Соотношение (6.13) известно в термодинамике как уравнение Гиббса–Дюгема. После деления обеих частей уравнения (6.13) на сумму молей компонентов раствора получаем иную форму уравнения Гиббса–Дюгема:

$$\sum_{i=1}^k x_i d\overline{Z}_i = 0, \quad (6.14)$$

где $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$ – мольная доля i -компонента.

Уравнение (6.14) можно переписать для двухкомпонентного раствора:

$$x_1 d\bar{Z}_1 = -x_2 d\bar{Z}_2 \quad (6.15)$$

и поделить обе части полученного равенства на dx_1 с учетом того, что в этом случае из определения мольной доли следует равенство $dx_1 = -dx_2$. В результате получаем еще одну форму записи уравнения Гиббса–Дюгема:

$$x_1 \frac{d\bar{Z}_1}{dx_1} = x_2 \frac{d\bar{Z}_2}{dx_2}. \quad (6.16)$$

6.3. Термодинамика образования идеальных растворов

Образование растворов из компонентов, как термодинамический процесс, сопровождается изменением экстенсивных термодинамических функций (свойств):

$$\Delta Z_{\text{см}} = Z_{\text{р-р}} - \sum_{i=1}^k \underline{Z}_i^{\circ} n_i, \quad (6.17)$$

где $\underline{Z}_i^{\circ}$ – мольное значение экстенсивного свойства Z для чистого i -компонента; $Z_{\text{р-р}}$ – значение экстенсивного свойства Z для всего раствора, образованного смешением $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_k$ молей k компонентов.

С термодинамической точки зрения все растворы можно разделить на идеальные и реальные по величине $\Delta Z_{\text{см}}$.

Образование идеальных растворов при $p, T = \text{const}$ происходит без изменения следующих функций: внутренней энергии, энтальпии и объема, т. е. при этом выполняются следующие равенства:

$$\Delta U_{\text{см}}^{\text{ид}} = 0, \quad \Delta H_{\text{см}}^{\text{ид}} = 0, \quad \Delta V_{\text{см}}^{\text{ид}} = 0. \quad (6.18)$$

С молекулярной точки зрения это возможно тогда, когда энергия бинарного взаимодействия разноразных частиц в растворе равна усредненной энергии бинарных взаимодействий односортовых частиц в растворе:

$$\varepsilon_{AB} = \frac{\varepsilon_A + \varepsilon_B}{2}, \quad (6.19)$$

где ε_{AB} , ε_A и ε_B – энергия бинарного взаимодействия разноразных частиц A и B , односортовых частиц компонента A и односортовых частиц компонента B соответственно.

Изменение энтропии при образовании идеального двухкомпонентного раствора можно определить с позиций молекулярной статистики, используя равенства (2.48) и (2.49), как

$$\Delta S_{\text{см}}^{\text{ид}} = k \ln \left[\frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \right], \quad (6.20)$$

где N_1 и N_2 – число частиц первого и второго компонентов в растворе соответственно.

Действительно, при $T = \text{const}$ и выполнении условия (6.19) распределение частиц в растворе идет по тем же уровням энергии, что и распределение частиц чистых компонентов, а все отличие раствора от чистых компонентов заключается только в числе переставляемых частиц.

Соотношение (6.20) можно преобразовать, воспользовавшись формулой Стирлинга $\ln(y!) = y \ln(y) - y$, следующим образом:

$$\Delta S_{\text{см}}^{\text{ид}} = -k \left[-(N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) + N_1 + N_2 + N_1 \ln(N_1) + N_2 \ln(N_2) - N_1 - N_2 \right]. \quad (6.21)$$

Приведя подобные члены в уравнении (6.21) и воспользовавшись свойством логарифмов, можно получить следующее выражение:

$$\Delta S_{\text{см}}^{\text{ид}} = -k \left[N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right], \quad (6.22)$$

которое можно, связав число частиц компонента с числом молей ($N_i = n_i N_A$), а число молей – с мольной долей по определению (6.2), привести к виду

$$\Delta S_{\text{см}}^{\text{ид}} = -k N_A (n_1 + n_2) [x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)]. \quad (6.23)$$

Наконец, учтя, что $R = k N_A$, уравнение (6.23) можно переписать для k -компонентного раствора:

$$\Delta S_{\text{см}}^{\text{ид}} = -R \sum_{i=1}^k n_i \left[\sum_{i=1}^k x_i \ln(x_i) \right]. \quad (6.24)$$

Сравнив уравнение (6.23) с уравнением (2.37) для изменения энтропии при изотермическом смешении идеальных газов, отмечаем, что они идентичны. Это неудивительно, так как идеальное смешение происходит независимо от агрегатного состояния без изменения энергии системы, а положительное изменение энтропии при этом определяется только увеличением числа частиц и, как следствие, увеличением числа их перестановок (способов распределения по имеющимся молекулярным уровням энергии).

Изменение функции Гиббса при изотермическом образовании идеального раствора можно определить по следующему выражению:

$$\Delta G_{\text{см}}^{\text{ид}} = \Delta H_{\text{см}}^{\text{ид}} - T \Delta S_{\text{см}}^{\text{ид}}, \quad (6.25)$$

которое получается для процесса образования конечного раствора при интегрировании уравнения (3.74) в условиях $p, T = \text{const}$.

С учетом равенств (6.18) и (6.24) получаем

$$\Delta G_{\text{см}}^{\text{ид}} = RT \sum_{i=1}^k n_i \left[\sum_{i=1}^k x_i \ln(x_i) \right]. \quad (6.26)$$

Отметим, что $\Delta G_{\text{см}}^{\text{ид}} < 0$ согласно уравнению (6.26), так как $x_i < 1$, следовательно, в соответствии с условием (3.19) образование раствора в изобарно-изотермических условиях является самопроизвольным процессом.

Определим теперь химический потенциал компонента в идеальном растворе.

Согласно определению (3.18) функция Гиббса идеального раствора при температуре T определяется как

$$G^{\text{ид}} = H^{\text{ид}} - TS^{\text{ид}}. \quad (6.27)$$

Поэтому, в соответствии с определением (3.29) для получения выражения химического потенциала i -компонента в идеальном растворе при температуре T , необходимо продифференцировать уравнение (6.27) по n_i при $p, T, n_{j \neq i} = \text{const}$. С учетом определения (3.47) для парциальной мольной энтропии и аналогичного выражения для парциальной мольной энтальпии

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \overline{H}_i \text{ получаем искомое}$$

$$\mu_i^{\text{ид}} = \overline{H}_i^{\text{ид}} - T \overline{S}_i^{\text{ид}}. \quad (6.28)$$

Остается только определить мольные значения энтальпии и энтропии i -компонента в идеальном растворе.

Для этого воспользуемся уравнением (6.17), чтобы выразить энтальпию:

$$H_{\text{р-р}} = \Delta H_{\text{см}} + \sum_{i=1}^k \underline{H}_i^{\circ} n_i \quad (6.29)$$

и энтропию раствора:

$$S_{\text{р-р}} = \Delta S_{\text{см}} + \sum_{i=1}^k \underline{S}_i^{\circ} n_i. \quad (6.30)$$

Дифференцируя уравнение (6.29) по n_i при $p, T, n_{j \neq i} = \text{const}$ с учетом определения (6.18) для идеального раствора, получаем

$$\overline{H}_i^{\text{ид}} = \underline{H}_i^{\circ}. \quad (6.31)$$

Аналогичное дифференцирование уравнения (6.30) приводит к

$$\bar{S}_i^{\text{ид}} = \left(\frac{\partial S_{\text{p-p}}}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \Delta S_{\text{см}}^{\text{ид}}}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} + \underline{S}_i^{\circ}. \quad (6.32)$$

Для простоты и наглядности временно ограничимся бинарным идеальным раствором, для которого, согласно определению (6.24), можно записать

$$\Delta S_{\text{см}}^{\text{ид}} = -R[(n_1 + n_2)x_1 \ln(x_1) + (n_1 + n_2)x_2 \ln(x_2)]. \quad (6.33)$$

Теперь продифференцируем выражение (6.33), например, по n_1 при $p, T, n_2 = \text{const}$, с учетом определения мольной доли и получим следующее выражение для производной:

$$\left(\frac{\partial \Delta S_{\text{см}}^{\text{ид}}}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} = -R \left[\ln(x_1) + n_1 \frac{(n_1 + n_2)}{n_1} \cdot \frac{(n_1 + n_2) - n_1}{(n_1 + n_2)^2} - \right. \\ \left. - n_2 \frac{(n_1 + n_2)}{n_2} \cdot \frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2} \right], \quad (6.34)$$

которая после очевидных преобразований упрощается до

$$\left(\frac{\partial \Delta S_{\text{см}}^{\text{ид}}}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} = -R \ln(x_1). \quad (6.35)$$

Тогда соответствующая производная по i -компоненту в общем случае многокомпонентного раствора определяется как

$$\left(\frac{\partial \Delta S_{\text{см}}^{\text{ид}}}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = -R \ln(x_i). \quad (6.36)$$

Подставив уравнения (6.31), (6.32) и (6.36) в уравнение (6.28), получаем следующее выражение:

$$\mu_i^{\text{ид}} = \underline{H}_i^{\circ} - T \underline{S}_i^{\circ} + RT \ln(x_i), \quad (6.37)$$

в правой части которого первые два слагаемых определяют стандартный химический потенциал:

$$\mu_i^{\circ} = \underline{H}_i^{\circ} - T \underline{S}_i^{\circ}. \quad (6.38)$$

С учетом последнего химический потенциал i -компонента идеального раствора определяется следующим образом:

$$\mu_i^{\text{ид}} = \mu_i^{\circ} + RT \ln(x_i). \quad (6.39)$$

Отметим, что, согласно определениям (6.17)–(6.18), внутренняя энергия, энтальпия и объем идеального раствора определяются как простая сумма соответствующих мольных значений свойств для компонентов, умноженных на число молей компонентов:

$$Z_{p-p} = \sum_{i=1}^k \underline{Z}_i^{\circ} n_i \quad (6.40)$$

или, другими словами, являются аддитивными величинами.

Если $\Delta Z_{\text{см}} \neq 0$, то соответствующие экстенсивные свойства растворов не являются аддитивными, а такие растворы называются реальными. Для вычисления экстенсивного свойства Z реального раствора используют парциальные мольные величины $\underline{Z}_i$. Тогда изменение экстенсивного свойства Z при образовании реального раствора с учетом равенства (6.11) определяется как

$$\Delta Z_{\text{см}} = \sum_{i=1}^k \overline{Z}_i n_i - \sum_{i=1}^k \underline{Z}_i^{\circ} n_i = \sum_{i=1}^k (\overline{Z}_i - \underline{Z}_i^{\circ}) n_i = \sum_{i=1}^k (\Delta \overline{Z}_i) n_i, \quad (6.41)$$

где $\Delta \overline{Z}_i = \overline{Z}_i - \underline{Z}_i^{\circ}$ – относительное изменение парциальной мольной величины свойства Z i -компонента при образовании данного раствора.

6.4. Методы определения парциальных мольных величин

Разберем три метода определения парциальных мольных величин.

1. *Аналитический метод.* Экспериментально определяется аналитическая зависимость $Z_i = f(n_i)_{T, p, n_{j \neq i}}$, которую затем дифференцируют по n_i . Полученная производная равна по определению (6.10) парциальной мольной величине Z ($\underline{Z}_i$) i -компонента.

2. *Первый графический метод.* По сути аналогичен предыдущему методу, отличие заключается только в способе дифференцирования: оно является графическим. В точке графической зависимости $Z_i = f(n_i)_{T, p, n_{j \neq i}}$ с заданным значением n_i воспроизводится касательная, тангенс угла которой равен искомой величине.

3. *Второй графический метод.* Применяется для двухкомпонентного раствора. Строится зависимость мольного значения свойства Z от мольной доли одного из компонентов, например, второго, $\underline{Z} = f(x_2)_{T, p}$, как показано на рис. 6.1.

В точке D проведем касательную, которая отсекает на оси первого компонента отрезок $|AB|$, а на оси второго – отрезок $|KE|$ (рис. 6.1). Уравнением этой касательной будет

$$\underline{Z} = |AB| + x_2 \frac{d\underline{Z}}{dx_2}. \quad (6.42)$$

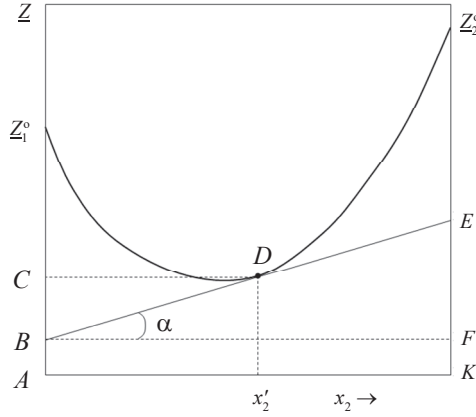


Рис. 6.1. Концентрационная зависимость мольной величины свойства Z бинарного раствора при $p, T = \text{const}$

Докажем, что на осях чистых компонентов касательная отсекает отрезки, равные парциальным мольным величинам свойства Z этих компонентов, т. е. $|AB| = \bar{Z}_1$ и $|KE| = \bar{Z}_2$, в растворе состава x_2' .

Очевидно, что мольное значение свойства Z в точке D определяется суммой

$$\underline{Z} = \bar{Z}_1 x_1 + \bar{Z}_2 x_2, \quad (6.43)$$

из которой можно определить производную, входящую в уравнение (6.42):

$$\begin{aligned} \frac{d\underline{Z}}{dx_2} &= \bar{Z}_1 \frac{dx_1}{dx_2} + x_1 \frac{d\bar{Z}_1}{dx_2} + \bar{Z}_2 + x_2 \frac{d\bar{Z}_2}{dx_2} = \\ &= -\bar{Z}_1 + \bar{Z}_2 + x_1 \frac{d\bar{Z}_1}{dx_2} + x_2 \frac{d\bar{Z}_2}{dx_2} = \bar{Z}_2 - \bar{Z}_1, \end{aligned} \quad (6.44)$$

так как $x_1 \frac{d\bar{Z}_1}{dx_2} + x_2 \frac{d\bar{Z}_2}{dx_2} = 0$, что следует из уравнения (6.14), если разделить обе его части на dx_2 . Теперь перепишем уравнение (6.43) в виде

$$\underline{Z} = \bar{Z}_1(1 - x_2) + \bar{Z}_2 x_2 = \bar{Z}_1 + x_2(\bar{Z}_2 - \bar{Z}_1) \quad (6.45)$$

и, подставив в этот результат соотношение (6.44), получим выражение

$$\underline{Z} = \bar{Z}_1 + x_2 \frac{d\underline{Z}}{dx_2}, \quad (6.46)$$

сравнение которого с уравнением (6.42) позволяет сделать вывод о том, что $|AB| = \bar{Z}_1$.

Теперь полученный результат подставим в уравнение (6.44) и, учитывая, что $\frac{dZ}{dx_2} = \frac{|FE|}{|BF|}$, $|AB| = |KF|$ (рис. 6.1), а $|BF| = 1$ по определению мольной доли, окончательно находим, что $|KE| = |KF| + |FE| = \bar{Z}_2$. Таким образом, мы доказали, что касательная, построенная в точке заданного состава на зависимости $Z = f(x_2)_{T,p}$, отсекает на осях чистых компонентов отрезки, равные парциальным мольным величинам свойства Z этих компонентов в растворе данного состава.

6.5. Давления пара компонента над раствором. Законы Рауля и Генри

Рассмотрим идеальный бинарный жидкий раствор, находящийся при $p_{\text{общ}}$, $T = \text{const}$ в равновесии с паром, который является идеальным газом. Пусть первый компонент находится в растворе в избытке и мы будем считать его растворителем, а второй компонент соответственно – растворенным веществом. Равновесие в такой гетерогенной двухфазной и двухкомпонентной системе, согласно условиям гетерогенного равновесия (5.7), определяется системой уравнений

$$\begin{cases} \mu_1^{\text{ж}} = \mu_1^{\text{пар}}, \\ \mu_2^{\text{ж}} = \mu_2^{\text{пар}}, \end{cases} \quad (6.47)$$

в которой, согласно определениям (6.39) и (3.39) соответственно,

$$\mu_1^{\text{ж}} = \mu_1^{\text{o, ж}} + RT \ln (x_1^{\text{ж}}) \quad (6.48)$$

и

$$\mu_1^{\text{n}} = \mu_1^{\text{o, n}} + RT \ln (p_1), \quad (6.49)$$

где p_1 – парциальное давление паров первого компонента, приведенное к стандартному (аналогичное обозначение будет использоваться дальше по тексту) соответственно.

Равновесие чистого растворителя со своим паром при $p_{\text{общ}}$, $T = \text{const}$ определяется равенством

$$\mu_1^{\text{o, ж}} = \mu_1^{\text{o, n}} + RT \ln (p_1^{\text{o}}), \quad (6.50)$$

где p_1^{o} – давление паров растворителя над чистым жидким растворителем.

С учетом равенств (6.48)–(6.50) первую строку системы (6.47) можно переписать следующим образом: $\mu_1^{\text{o, n}} + RT \ln (p_1^{\text{o}}) + RT \ln (x_1^{\text{ж}}) = \mu_1^{\text{o, n}} + RT \ln (p_1)$.

После приведения подобных членов можно получить связь между давлениями компонента в парах над раствором и чистым жидким компонентом при $T = \text{const}$:

$$p_1 = p_1^{\circ} x_1^{\text{ж}}, \quad (6.51)$$

которая впервые была установлена (1887) французским физикохимиком Франсуа Мари Раулем и известна как закон Рауля: парциальное давление пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле растворителя в растворе с коэффициентом пропорциональности, равным давлению пара растворителя над чистым растворителем.

Отметим, что связь, аналогичную (6.51), можно вывести для любого летучего (присутствующего в паре над раствором) компонента раствора.

С учетом того что сумма мольных долей компонентов раствора равна единице, т. е. для бинарного раствора $x_1 + x_2 = 1$, аналитическое выражение (6.51) закона Рауля можно преобразовать к иному виду:

$$\frac{p_1^{\circ} - p_1}{p_1^{\circ}} = \frac{\Delta p}{p_1^{\circ}} = x_2^{\text{ж}}, \quad (6.52)$$

где x_2 – мольная доля растворенного вещества, а величина $\frac{p_1^{\circ} - p_1}{p_1^{\circ}}$ представ-

ляет собой относительное понижение давления пара растворителя над раствором по сравнению с чистым растворителем. Рауль эмпирически установил, что связи между давлениями (6.51) и (6.52) хорошо выполняются во всей концентрационной области для растворов, теплота образования которых равна нулю и объем раствора равен сумме объемов исходных компонентов, т. е. таких растворов, которые называются идеальными. Мы показали, что эти соотношения выводятся непосредственно из условия гетерогенного равновесия (6.47) и определения (6.48) химического потенциала компонента в идеальном растворе. Согласно уравнению (6.51) и его аналогу для второго компонента, $p_2 = p_2^{\circ} x_2^{\text{ж}}$, зависимости парциальных давлений в паре обоих компонентов от состава бинарного идеального раствора линейны во всем интервале, как показано на рис. 6.2.

Эмпирически было показано, что давление пара растворителя над реальным раствором также подчиняется закону Рауля, но только в концентрационной области, примыкающей к чистому растворителю. Такой реальный раствор называется предельно разбавленным относительно растворенного вещества.

Обоснуем такое наблюдение термодинамически. Подставим в уравнение (6.16) в качестве парциальных мольных величин химические потенциалы растворителя ($\mu_1^{\text{ж}}$) и растворенного вещества ($\mu_2^{\text{ж}}$), так как они являются парциальными мольными величинами функции Гиббса по определению (3.29):

$$\frac{d\mu_1^{\text{ж}}}{dx_1} = \frac{x_2^{\text{ж}}}{x_1^{\text{ж}}} \frac{d\mu_2^{\text{ж}}}{dx_2}. \quad (6.53)$$

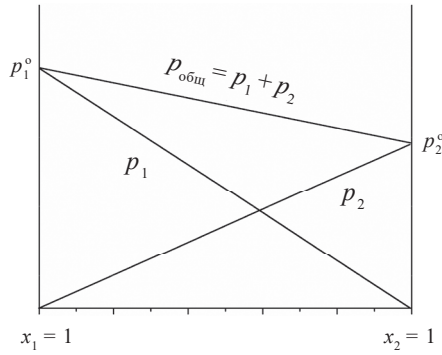


Рис. 6.2. Зависимость парциальных давлений компонентов в паре над идеальным бинарным раствором от его состава при $T = \text{const}$

Выразив их с помощью уравнений (6.47) и (3.39), получим, с учетом того, что стандартные химические потенциалы компонентов при $T = \text{const}$ являются постоянными, уравнение

$$\frac{d \ln (p_1)}{dx_1} = \frac{x_2^{\text{ж}}}{x_1^{\text{ж}}} \frac{d \ln (p_2)}{dx_2}, \quad (6.54)$$

известное как уравнение Дюгема–Маргулеса. Правую часть уравнения (6.54) можно переписать с учетом вида дифференциала логарифмической функции

$$\frac{x_2^{\text{ж}}}{x_1^{\text{ж}}} \frac{d \ln (p_2)}{dx_2} = \frac{x_2^{\text{ж}}}{x_1^{\text{ж}}} \frac{1}{p_2} \frac{dp_2}{dx_2} \quad (6.55)$$

и воспользоваться свойством производной малой величины $\lim_{\substack{x_2 \rightarrow 0 \\ p_2 \rightarrow 0}} \frac{dp_2}{dx_2^{\text{ж}}} = \frac{p_2}{x_2^{\text{ж}}}$,

которое выполняется для второго компонента, так как раствор относительно него является предельно разбавленным:

$$\frac{x_2^{\text{ж}}}{x_1^{\text{ж}}} \frac{1}{p_2} \frac{dp_2}{dx_2} = \frac{x_2^{\text{ж}}}{x_1^{\text{ж}}} \frac{1}{p_2} \frac{p_2}{x_2^{\text{ж}}} = \frac{1}{x_1^{\text{ж}}}. \quad (6.56)$$

Теперь перепишем уравнение (6.54) с учетом результата преобразования (6.56), разделим переменные и проинтегрируем от состояния чистого растворителя до его состояния в растворе, предельно разбавленном относительно второго компонента:

$$\int_{p_1^o}^{p_1} d \ln (p_1) = \int_{x_1 = 1}^{x_1^{\text{ж}}} \frac{dx_1^{\text{ж}}}{x_1^{\text{ж}}}. \quad (6.57)$$

Результатом является соотношение

$$\frac{p_1}{p_1^o} = x_1^{\text{ж}}, \quad (6.58)$$

которое представляет собой закон Рауля, как это следует из сравнения с уравнением (6.51).

Таким образом, мы доказали, что давление пара-растворителя над реальным раствором также подчиняется закону Рауля в концентрационной области, примыкающей к чистому растворителю.

Английский химик Уильям Генри экспериментально установил (1803) закон, согласно которому при постоянной температуре растворимость газа в данной жидкости прямо пропорциональна давлению этого газа над раствором. Позднее эмпирически было показано, что давление пара растворенного вещества над раствором, предельно разбавленным относительно этого компонента, прямо пропорционально его мольной доле в этом растворе. Другими словами, закон Генри выполняется для растворенного вещества в случае реального раствора тогда, когда для растворителя выполняется закон Рауля. Обоснуем это положение термодинамически. Для этого воспользуемся уравнением Гиббса–Дюгема (6.15), в котором выразим $\mu_1^{\text{ж}}$ по уравнению (6.48), а $\mu_2^{\text{ж}}$ – с помощью уравнений (6.47) и (3.39):

$$x_1^{\text{ж}} d \ln (x_1^{\text{ж}}) = -x_2^{\text{ж}} d \ln (p_2). \quad (6.59)$$

Равенство (6.59) преобразуется с учетом вида дифференциала логарифмической функции и равенства дифференциалов $dx_1^{\text{ж}} = -dx_2^{\text{ж}}$ для бинарного раствора к уравнению

$$\frac{dx_2^{\text{ж}}}{x_2^{\text{ж}}} = d \ln (p_2), \quad (6.60)$$

от левой и правой части которого можно взять неопределенные интегралы

$$\int \frac{dx_2^{\text{ж}}}{x_2^{\text{ж}}} = \int d \ln (p_2) \quad (6.61)$$

и окончательно получить искомое соотношение

$$p_2 = K \cdot x_2^{\text{ж}}, \quad (6.62)$$

где K – константа интегрирования, представляющая собой константу Генри.

Константа Генри по физическому смыслу – давление паров компонента над гипотетическим чистым жидким состоянием этого компонента, свойства которого идентичны свойствам этого же компонента в растворе, предельно разбавленном относительно него.

Уравнение (6.62) является аналитическим выражением закона Генри, которому подчиняется растворенное вещество в предельно разбавленном растворе и согласно которому растворимость этого вещества увеличивается прямо пропорционально его давлению над раствором.

6.6. Зависимость идеальной растворимости газов в жидкости от температуры

Рассмотрим случай растворимости газа в нелетучей жидкости при постоянном внешнем давлении. Тогда общее давление над раствором определяется давлением растворяемого газа: $p_{\text{общ}} = p_1 + p_2 = p_2 = \text{const}$. Пусть при этом давлении и некоторой температуре устанавливается равновесие газа с идеальным раствором, полученным в результате растворения газа. Согласно условию гетерогенного равновесия (6.47) и определениям химического потенциала компонента в идеальном жидком растворе (6.39) и идеальном газе (3.39)

$$\mu_2^{\text{о, ж}} + RT \ln (x_2^{\text{ж}}) = \mu_2^{\text{о, г}} + RT \ln (p_{\text{общ}}). \quad (6.63)$$

Теперь запишем в левой части равенства (6.63) только стандартные потенциалы, а в правой – логарифмические члены и поделим обе части на температуру:

$$\frac{\mu_2^{\text{о, ж}}}{T} - \frac{\mu_2^{\text{о, г}}}{T} = -R \ln (x_2^{\text{ж}}) + R \ln (p_{\text{общ}}). \quad (6.64)$$

Выразив из уравнения (6.64) логарифм мольной доли растворенного газа и продифференцировав по температуре, получим равенство

$$R \left(\frac{\partial \ln (x_2^{\text{ж}})}{\partial T} \right)_p = \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_2^{\text{о, г}}}{T} \right)}{\partial T} \right]_p - \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_2^{\text{о, ж}}}{T} \right)}{\partial T} \right]_p, \quad (6.65)$$

так как $\left(\frac{\partial \ln (p_{\text{общ}})}{\partial T} \right)_p = 0$.

С учетом уравнения Гиббса–Гельмгольца (3.51) равенство (6.65) можно переписать

$$\left(\frac{\partial \ln (x_2^{\text{ж}})}{\partial T} \right)_p = -\frac{H_2^{\text{о, г}}}{RT^2} + \frac{H_2^{\text{о, ж}}}{RT^2} = \frac{\Delta H_2^{\text{конд}}}{RT^2}, \quad (6.66)$$

так как для идеального газа и идеального раствора парциальная молярная величина энтальпии компонента равна молярной: $\underline{H}_2^{\text{о,г}} = \overline{H}_2^{\text{о,г}}$ и $\underline{H}_2^{\text{о,ж}} = \overline{H}_2^{\text{о,ж}}$ соответственно, а $\underline{H}_2^{\text{о,ж}} - \underline{H}_2^{\text{о,г}} = \Delta H_2^{\text{конд}}$ – молярная теплота конденсации газа.

Разделив переменные в уравнении (6.66) и выполнив неопределенное интегрирование в предположении, что теплота конденсации не зависит от температуры в рассматриваемом интервале ее изменения, получим соотношение

$$\int d \ln (x_2^{\text{ж}}) = \int \frac{\Delta H_2^{\text{конд}}}{RT^2} dT \Rightarrow \ln (x_2^{\text{ж}}) = -\frac{\Delta H_2^{\text{конд}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}, \quad (6.67)$$

где const – постоянная интегрирования.

Зависимость (6.67) представлена на рис. 6.3. Как следует из рисунка, с ростом температуры растворимость газа в жидкости уменьшается, так как

$$\text{tg } \alpha = -\frac{\Delta H_2^{\text{конд}}}{R} > 0 \quad (\Delta H_2^{\text{конд}} < 0).$$

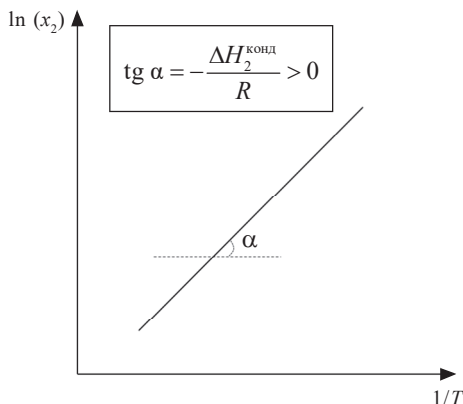


Рис. 6.3. Зависимость идеальной растворимости газа в нелетучей жидкости от обратной температуры при $p = \text{const}$

6.7. Зависимость идеальной растворимости твердых тел в жидкости от температуры

Пусть при постоянном давлении и некоторой температуре твердое тело растворяется в жидкости так, что устанавливается равновесие между твердым телом и образовавшимся идеальным раствором. Согласно условию гетерогенного равновесия пара с раствором (6.47) и определению химического потенциала компонента в идеальном жидком растворе (6.39), а также тому обстоятельству, что химический потенциал компонента в индивидуальном твердом состоянии равен только своей стандартной величине, можно записать

$$\mu_2^{\text{о,тв}} = \mu_2^{\text{о,ж}} + RT \ln (x_2^{\text{ж}}). \quad (6.68)$$

Выразим из равенства (6.68) логарифм мольной доли растворенного вещества и поделим обе части полученного уравнения на температуру:

$$R \ln (x_2^*) = \frac{\mu_2^{\text{о, ТВ}}}{T} - \frac{\mu_2^{\text{о, ж}}}{T}. \quad (6.69)$$

Продифференцировав полученный результат по температуре, получим равенство

$$R \left(\frac{\partial \ln (x_2^*)}{\partial T} \right)_p = \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_2^{\text{о, ТВ}}}{T} \right)}{\partial T} \right]_p - \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_2^{\text{о, ж}}}{T} \right)}{\partial T} \right]_p. \quad (6.70)$$

С учетом уравнения Гиббса–Гельмгольца (3.51) равенство (6.70) можно переписать:

$$\left(\frac{\partial \ln (x_2^*)}{\partial T} \right)_p = -\frac{\underline{H}_2^{\text{о, ТВ}}}{RT^2} + \frac{\underline{H}_2^{\text{о, ж}}}{RT^2} = \frac{\Delta H_2^{\text{пл}}}{RT^2}, \quad (6.71)$$

так как для идеального раствора парциальная мольная величина энтальпии компонента равна мольной: $\underline{H}_2^{\text{о, ж}} = \overline{H}_2^{\text{о, ж}}$, а $\underline{H}_2^{\text{о, ТВ}} = \overline{H}_2^{\text{о, ТВ}}$ и $\underline{H}_2^{\text{о, ж}} - \underline{H}_2^{\text{о, ТВ}} = \Delta H_2^{\text{пл}}$ – мольная теплота плавления твердого тела.

Разделив переменные в уравнении (6.71) и выполнив неопределенное интегрирование в предположении, что теплота плавления не зависит от температуры в рассматриваемом интервале ее изменения, получим соотношение

$$\int d \ln (x_2^*) = \int \frac{\Delta H_2^{\text{пл}}}{RT^2} dT \Rightarrow \ln(x_2^*) = -\frac{\Delta H_2^{\text{пл}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}, \quad (6.72)$$

где const – постоянная интегрирования.

Зависимость (6.72), известная как уравнение Шредера, была впервые выведена (1890) Иваном Федоровичем Шредером (представлена на рис. 6.4).

Как следует из рисунка, с ростом температуры растворимость твердого тела в жидкости увеличивается, поскольку $\text{tg } \alpha = -\frac{\Delta H_2^{\text{пл}}}{R} < 0$ ($\Delta H_2^{\text{пл}} > 0$).

Кроме того, из уравнения Шредера следует, что чем больше теплота плавления твердого тела, тем ниже его растворимость при данной температуре и тем сильнее эта растворимость зависит от температуры.

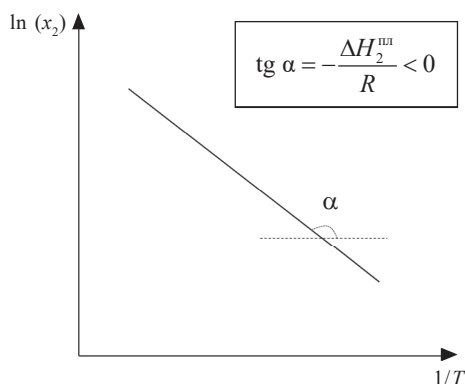


Рис. 6.4. Зависимость идеальной растворимости твердого тела в жидкости от обратной температуры при $p = \text{const}$

6.8. Повышение температуры кипения раствора: явление эбулиоскопии

Экспериментально было показано, что температура кипения раствора при данном внешнем (общем) давлении выше, чем температура кипения чистого растворителя. Соответствующее повышение температуры кипения можно обосновать с помощью диаграммы состояния растворителя как однокомпонентной системы и закона Рауля. Рассмотрим для примера в качестве растворителя воду. Ее диаграмма состояния приведена на рис. 5.6 и схематично воспроизведена на рис. 6.5, на котором также изображена пунктирной линией температурная зависимость давления пара воды как растворителя над водным раствором в соответствии с законом Рауля (6.52), согласно которому давление паров над раствором (p_1 на рис. 6.5) всегда меньше давления паров над чистым растворителем (p° на рис. 6.5) при данной температуре: $\frac{p^\circ - p_1}{p^\circ} = x_2^*$. Это приводит к тому, что температура кипения раствора

(T_1 на рис. 6.5), как температура, при которой давление насыщенных паров над жидкостью (раствором) становится равным атмосферному (p° на рис. 6.5), становится выше, чем температура кипения чистого растворителя (T° на рис. 6.5).

Обоснуем явление эбулиоскопии, основываясь на гетерогенном равновесии кипящей жидкости (раствора) с насыщенным паром растворителя. Примем, что раствор образован летучим растворителем и нелетучим растворенным веществом. В данном случае $p_{\text{общ}} = p_1 + p_2 = p_1 = \text{const}$. Пусть при этом давлении и некоторой температуре устанавливается равновесие насыщенного пара растворителя с идеальным раствором. Согласно условию гетерогенного равновесия (6.47) и определениям химического потенциала компонента в идеальном жидком растворе (6.39) и идеальном газе (3.39) получаем

$$\mu_1^{\text{о,ж}} + RT \ln(x_1^*) = \mu_1^{\text{о,п}} + RT \ln(p_{\text{общ}}). \quad (6.73)$$

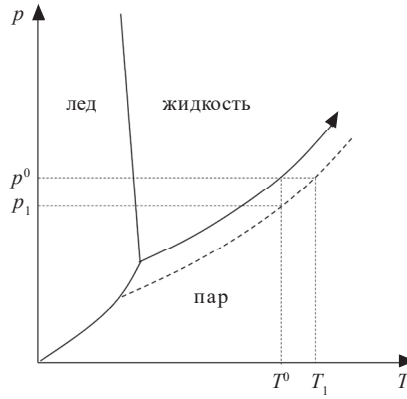


Рис. 6.5. Диаграмма состояния воды и термодинамическое обоснование повышения температуры кипения водного раствора по сравнению с чистым растворителем – водой

Выразим из равенства (6.73) логарифм мольной доли растворителя в растворе:

$$R \ln (x_1^{\text{ж}}) = \frac{\mu_1^{\text{о, п}}}{T} - \frac{\mu_1^{\text{о, ж}}}{T} + R \ln (p_{\text{общ}}). \quad (6.74)$$

Продифференцировав уравнение (6.74) по температуре, получим равенство

$$R \left(\frac{\partial \ln (x_1^{\text{ж}})}{\partial T} \right)_p = \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_1^{\text{о, п}}}{T} \right)}{\partial T} \right]_p - \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_1^{\text{о, ж}}}{T} \right)}{\partial T} \right]_p, \quad (6.75)$$

так как $\left(\frac{\partial \ln (p_{\text{общ}})}{\partial T} \right)_p = 0$.

С учетом уравнения Гиббса–Гельмгольца (3.51) равенство (6.75) можно переписать:

$$\left(\frac{\partial \ln (x_1^{\text{ж}})}{\partial T} \right)_p = -\frac{\underline{H}_1^{\text{о, п}}}{RT^2} + \frac{\underline{H}_1^{\text{о, ж}}}{RT^2} = \frac{\Delta H_1^{\text{конд}}}{RT^2}, \quad (6.76)$$

так как для идеального газа и идеального раствора парциальная мольная величина энтальпии компонента равна мольной, $\underline{H}_1^{\text{о, п}} = \overline{H}_1^{\text{о, ж}}$ и $\underline{H}_1^{\text{о, ж}} = \overline{H}_1^{\text{о, ж}}$ соответственно, а $\underline{H}_1^{\text{о, ж}} - \underline{H}_1^{\text{о, г}} = \Delta H_1^{\text{конд}}$ – мольная теплота конденсации паров растворителя.

Разделим переменные в уравнении (6.76), затем выполним определенное интегрирование от состояния чистого растворителя до его состояния в кипящем растворе в предположении, что теплота конденсации не зависит

от температуры в рассматриваемом интервале ее изменения, в результате получим соотношение

$$\int_{x_1=1}^{x_1} d \ln (x_1^{\text{ж}}) = \int_{T_1^{\circ}}^{T_1} \frac{\Delta H_1^{\text{конд}}}{RT^2} dT \Rightarrow \ln (x_1^{\text{ж}}) = -\frac{\Delta H_1^{\text{конд}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1^{\circ}} \right), \quad (6.77)$$

где T_1° и T_1 – температура кипения чистого растворителя и раствора соответственно.

Преобразуем левую часть уравнения (6.77) согласно определению мольной доли бинарного раствора и разложению логарифмической функции в ряд Тейлора с учетом разбавленности раствора ($x_2^{\text{ж}} \ll 1$):

$$\ln (x_1^{\text{ж}}) = \ln (1 - x_2^{\text{ж}}) = -x_2^{\text{ж}} - \frac{(x_2^{\text{ж}})^2}{2!} - \frac{(x_2^{\text{ж}})^3}{3!} - \dots = -x_2^{\text{ж}}. \quad (6.78)$$

Перепишем уравнение (6.77) с учетом разложения (6.78). Учтя что $T_1^{\circ} T_1 \cong (T_1^{\circ})^2$ и $\Delta H_1^{\text{конд}} = -\Delta H_1^{\text{исп}}$, получим

$$x_2^{\text{ж}} = \frac{\Delta H_1^{\text{исп}}}{R} \left(\frac{T_1 - T_1^{\circ}}{T_1 T_1^{\circ}} \right) = \frac{\Delta H_1^{\text{исп}} \Delta T_1}{R (T_1^{\circ})^2}, \quad (6.79)$$

где $\Delta T_1 = T_1 - T_1^{\circ}$ – повышение температуры кипения раствора относительно растворителя.

Повышение температуры кипения раствора можно выразить из уравнения (6.79) с учетом связи (6.5) мольной доли растворенного вещества с моляльной концентрацией достаточно разбавленного раствора ($n_1 = 1000/M_1 \gg m_2$) следующим образом:

$$\Delta T_1 = \frac{R (T_1^{\circ})^2 M_1}{\Delta H_1^{\text{исп}} \cdot 1000} m_2, \quad (6.80)$$

где M_1 – молярная масса растворителя, выраженная в г/моль, или

$$\Delta T_1 = K_3 \cdot m_2, \quad (6.81)$$

где K_3 – эбулиоскопическая постоянная.

Эбулиоскопическая постоянная определяется исключительно природой растворителя:

$$K_3 = \frac{R \cdot (T_1^{\circ})^2 \cdot M_1}{\Delta H_1^{\text{исп}} \cdot 1000}. \quad (6.82)$$

Значения эбулиоскопических постоянных некоторых растворителей приведены в табл. 6.2.

Значения эбулиоскопических (K_b) и криоскопических ($K_{кр}$) постоянных для некоторых распространенных растворителей

Растворитель	$T_{\text{зам}}^{\circ}, ^{\circ}\text{C}$	$K_{\text{кр}}, \text{K} \cdot \text{кг/моль}$	$T_{\text{кип}}^{\circ}, ^{\circ}\text{C}$	$K_b, \text{K} \cdot \text{кг/моль}$
Вода H_2O	0	1.86	100	0.52
Бензол C_6H_6	5.53	5.12	80.10	2.53
Четыреххлористый углерод CCl_4	-23	30	76.6	4.95
Ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	-95	2.40	56.3	1.71

6.9. Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем: явление криоскопии

Из экспериментальных наблюдений известно, что температура замерзания раствора при данном внешнем (общем) давлении ниже температуры замерзания чистого растворителя. Соответствующее понижение температуры замерзания известно как явление криоскопии, которое впервые Ф. Рауль предложил (1882) в качестве метода исследования растворов.

По аналогии с эбулиоскопией явление криоскопии можно обосновать с помощью диаграммы состояния растворителя как однокомпонентной системы и закона Рауля. Рассмотрим снова в качестве растворителя воду. Ее диаграмма схематично воспроизведена на рис. 6.5, на котором также изображена пунктирной линией температурная зависимость давления пара воды над водным раствором в соответствии с законом Рауля (6.52). Однако в подразд. 6.8 мы не фокусировали внимание на точке пересечения линии-образа закона Рауля с линией равновесия «твердое $\leftrightarrow$ газ». Теперь следует отметить, что эта точка является тройной точкой для разбавленного водного раствора при условии, что в твердом растворителе отсутствует растворимость второго компонента. Смещение тройной точки водного раствора приводит к соответствующему смещению линии плавления (равновесия «твердое $\leftrightarrow$ $\leftrightarrow$ жидкость»), как это показано пунктирной линией на рис. 6.6. Вследствие чего, например, нормальная (при $p = 1$ атм) температура замерзания раствора (T_1) понижается относительно температуры (T° на рис. 6.6) чистого растворителя.

Дадим обоснование явлению криоскопии, основываясь на гетерогенном равновесии замерзающей жидкости (раствора) с образующимися кристаллами растворителя.

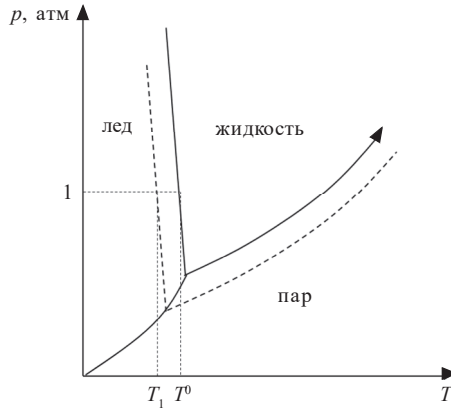


Рис. 6.6. Диаграмма состояния воды
и термодинамическое обоснование понижения температуры замерзания
водного раствора по сравнению с чистым растворителем – водой

Согласно условию гетерогенного равновесия (6.47) и определению химического потенциала компонента в идеальном жидком растворе (6.39), а также с учетом того, что химический потенциал растворителя в индивидуальном твердом состоянии равен своей стандартной величине, можно записать

$$\mu_1^{\text{о, ТВ}} = \mu_1^{\text{о, Ж}} + RT \ln (x_1^{\text{Ж}}). \quad (6.83)$$

Выразим из равенства (6.83) логарифм мольной доли растворителя и поделим обе части полученного уравнения на температуру:

$$R \ln (x_1^{\text{Ж}}) = \frac{\mu_1^{\text{о, ТВ}}}{T} - \frac{\mu_1^{\text{о, Ж}}}{T}. \quad (6.84)$$

Продифференцировав результат (6.84) по температуре, получим равенство

$$R \left(\frac{\partial \ln (x_1^{\text{Ж}})}{\partial T} \right)_p = \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_1^{\text{о, ТВ}}}{T} \right)}{\partial T} \right]_p - \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_1^{\text{о, Ж}}}{T} \right)}{\partial T} \right]_p. \quad (6.85)$$

С учетом уравнения Гиббса–Гельмгольца (3.51) равенство (6.85) можно переписать:

$$\left(\frac{\partial \ln (x_1^{\text{Ж}})}{\partial T} \right)_p = -\frac{\underline{H}_1^{\text{о, ТВ}}}{RT^2} + \frac{\underline{H}_1^{\text{о, Ж}}}{RT^2} = \frac{\Delta \underline{H}_1^{\text{пл}}}{RT^2}, \quad (6.86)$$

так как для идеального раствора парциальная мольная величина энтальпии компонента равна мольной, $\underline{H}_1^{\text{о, Ж}} = \overline{H}_1^{\text{о, Ж}}$, а $\underline{H}_1^{\text{о, ТВ}} = \overline{H}_1^{\text{о, ТВ}}$ и $\underline{H}_1^{\text{о, Ж}} - \underline{H}_1^{\text{о, ТВ}} = \Delta \underline{H}_1^{\text{пл}}$ – мольная теплота плавления твердого растворителя.

Разделим переменные в уравнении (6.86), затем выполним определенное интегрирование от состояния чистого растворителя, замерзающего при T_1^o , до его состояния в замерзающем при T_1 растворе в предположении, что теплота плавления чистого растворителя не зависит от температуры в рассматриваемом интервале ее изменения, и получим соотношение

$$\int_{x_1=1}^{x_1} d \ln (x_1^{\text{ж}}) = \int_{T_1^o}^{T_1} \frac{\Delta H_1^{\text{пл}}}{RT^2} dT \Rightarrow \ln (x_1^{\text{ж}}) = -\frac{\Delta H_1^{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1^o} \right), \quad (6.87)$$

где T_1^o и T_1 – температура замерзания чистого растворителя и раствора соответственно.

Преобразовав левую часть уравнения (6.87), согласно определению мольной доли бинарного раствора и разложению логарифмической функции в ряд Тейлора по уравнению (6.78) с учетом того, что раствор является достаточно разбавленным ($x_2^{\text{ж}} \ll 1$), и учтя, что $T_1^o T_1 \cong (T_1^o)^2$, получим

$$x_2^{\text{ж}} = \frac{\Delta H_1^{\text{пл}}}{R} \left(\frac{T_1^o - T_1}{T_1 T_1^o} \right) = \frac{\Delta H_1^{\text{пл}} \Delta T_1}{R (T_1^o)^2}, \quad (6.88)$$

где $\Delta T_1 = T_1 - T_1^o$ – понижение температуры замерзания раствора относительно растворителя.

Понижение температуры замерзания раствора выражается из уравнения (6.88) с учетом связи (6.5) мольной доли растворенного вещества с моляльной концентрацией достаточно разбавленного раствора ($n_1 = 1000/M_1 \gg m_2$) следующим образом:

$$\Delta T_1 = \frac{R (T_1^o)^2 M_1}{\Delta H_1^{\text{пл}} \cdot 1000} m_2, \quad (6.89)$$

где M_1 – молярная масса растворителя, выраженная в г/моль,

или

$$\Delta T_1 = K_{\text{кр}} \cdot m_2, \quad (6.90)$$

где $K_{\text{кр}}$ – криоскопическая постоянная.

Криоскопическая постоянная, как и эбулиоскопическая постоянная, определяется исключительно природой растворителя:

$$K_{\text{кр}} = \frac{R \cdot (T_1^o)^2 \cdot M_1}{\Delta H_1^{\text{пл}} \cdot 1000}. \quad (6.91)$$

Значения криоскопических постоянных некоторых растворителей приведены в табл. 6.2.

6.10. Осмотическое давление раствора

Если растворитель и раствор поместить в цилиндр, снабженный двумя поршнями, на каждый из которых действует одинаковое внешнее (атмосферное) давление так, что растворитель отделен от раствора мембраной, проницаемой только для молекул растворителя, как это показано на рис. 6.7, то молекулы растворителя начнут самопроизвольно переходить в раствор.

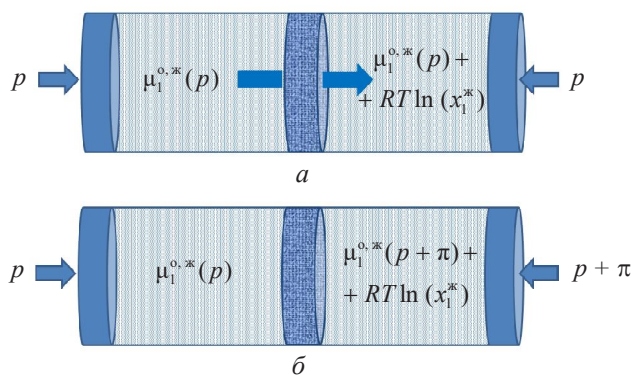


Рис. 6.7. Обоснование осмотического давления:

самопроизвольное проникновение молекул растворителя из чистого растворителя (слева) в раствор (справа) через полупроницаемую мембрану под действием градиента химического потенциала (а) и равновесие между растворителем и раствором, обусловленное элиминированием градиента химического потенциала вследствие увеличения общего давления на величину осмотического давления (б)

Самопроизвольный переход молекул растворителя в раствор через полупроницаемую мембрану, впервые описанный (1748) аббатом Нолле, называется *осмосом*.

Движущей силой осмоса является изменение химического потенциала растворителя при переходе из чистого растворителя, как начального состояния, в раствор – как конечное состояние.

Это изменение при атмосферном давлении p , которое может быть определено как

$$\Delta\mu_1^{ж*} = \mu_1^{ж*} - \mu_1^{о,ж*}(p) = \mu_1^{о,ж*}(p) + RT \ln(x_1^{ж*}) - \mu_1^{о,ж*}(p) = RT \ln(x_1^{ж*}), \quad (6.92)$$

является отрицательным, так как $x_2^{ж*} < 1 \Rightarrow \ln(x_2^{ж*}) < 0$, следовательно, согласно критерию (3.19), перенос молекул растворителя в раствор через полупроницаемую мембрану является самопроизвольным. Этот процесс прекращается только тогда, когда соответствующий градиент химического потенциала, как движущая сила, становится равным нулю. Это происходит, если на раствор действует дополнительное давление, называемое осмотическим, которое, согласно уравнению (3.37), обуславливает увеличение стандартного хими-

ческого потенциала растворителя в растворе, которое, в свою очередь, компенсирует в соответствии с уравнением (6.92) отрицательный вклад логарифма мольной доли растворителя. Итак, давление, которое необходимо приложить к раствору дополнительно к атмосферному для предотвращения явления осмоса (установления равновесия между раствором и растворителем), называется *осмотическим* давлением.

Чтобы определить осмотическое давление, запишем уравнение (3.37) для стандартного химического потенциала растворителя:

$$\left(\frac{\partial \mu_1^{o, ж}}{\partial p} \right)_T = \underline{V}_1^{o, ж}, \quad (6.93)$$

где $\underline{V}_1^{o, ж}$ – мольный объем растворителя.

Разделив переменные в уравнении (6.93) и выполнив определенное интегрирование от атмосферного давления p до давления $p + \pi$, при условии, что мольный объем растворителя при этом не меняется, получим

$$\int_{\mu_1^o(p)}^{\mu_1^o(p+\pi)} d\mu_1^{o, ж} = \int_{p_{атм}}^{p_{атм} + \pi} \underline{V}_1^{o, ж} dp \Rightarrow \mu_1^{o, ж}(p + \pi) - \mu_1^{o, ж}(p) = \underline{V}_1^{o, ж} \pi. \quad (6.94)$$

Записав выражение для градиента химического потенциала растворителя, равного нулю, когда на раствор действует давление $p + \pi$, получим, с учетом соотношения (6.94),

$$\begin{aligned} \Delta \mu_1^{ж} &= \mu_1^{ж}(p + \pi) - \mu_1^{o, ж}(p) = \mu_1^{o, ж}(p + \pi) + \\ &+ RT \ln(x_1^{ж}) - \mu_1^{o, ж}(p) = \underline{V}_1^{o, ж} \pi + RT \ln(x_1^{ж}) = 0, \end{aligned} \quad (6.95)$$

откуда следует выражение для осмотического давления

$$\pi = - \frac{RT}{\underline{V}_1^{o, ж}} \ln(x_1^{ж}). \quad (6.96)$$

Заменив $x_1^{ж}$ в уравнении (6.96) на $x_2^{ж}$, согласно разложению логарифмической функции (6.78) и с учетом условия разбавленного раствора,

$$x_2^{ж} = \frac{n_2^{ж}}{n_1^{ж} + n_2^{ж}} \cong \frac{n_2^{ж}}{n_1^{ж}}, \quad \text{получаем}$$

$$\pi = RT \frac{1}{\underline{V}_1^{o, ж}} \cdot \frac{n_2^{ж}}{n_1^{ж}}, \quad (6.97)$$

где $\frac{1}{\underline{V}_1^{o, ж}} \cdot \frac{n_2^{ж}}{n_1^{ж}} = \frac{n_2^{ж}}{V_{p-p}} = c$ по определению молярной концентрации разбавленного раствора, в котором $V_{p-p} \approx V_1$.

Тогда количественная связь между осмотическим давлением и составом раствора неэлектролита, которая была впервые эмпирически получена (1884) Якобом Хендриком Вант-Гоффом, известная как закон Вант-Гоффа, записывается следующим образом:

$$\pi = cRT, \quad (6.98)$$

где π – осмотическое давление; c – молярная концентрация раствора; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Следует отметить, что если к раствору приложить дополнительное давление Δp , которое превышает осмотическое, то градиент химического потенциала растворителя $\Delta\mu_1^* = \mu_1^*(p + \pi + \Delta p) - \mu_1^{0,*}(p)$ становится положительным и вследствие этого частицы растворителя из раствора через полупроницаемую мембрану начинают проникать в чистый растворитель. Это явление, известное как *обратный осмос*, используется, например, для опреснения морской воды.

Отметим, что такие свойства растворов, как относительное понижение давления паров растворителя над раствором, эбулиоскопия, криоскопия и осмотическое давление, называются коллигативными, так как они не зависят от природы растворенного вещества, а определяются только его концентрацией (числом частиц в растворе) и природой растворителя.

Измерение коллигативных свойств является эффективным средством исследования растворов, например, определения молекулярной массы растворенного вещества. Наиболее легкорееализуем экспериментально метод криоскопии. Однако недостатком метода является низкая концентрация растворенного вещества в растворе при температуре его замерзания, что ведет к небольшой величине понижения температуры замерзания и, как следствие, к большой погрешности в определении молекулярной массы. Другой недостаток метода криоскопии – образование твердого раствора, а не чистого твердого растворителя, при замерзании раствора.

Применение метода эбулиоскопии ограничено большим влиянием внешнего (атмосферного) давления на температуру кипения раствора, следовательно, колебания давления ведут к большой погрешности измеряемой температуры, как следствие – определяемой молекулярной массы. Кроме того, критически важно, чтобы растворенное вещество имело очень маленькое давление пара над раствором.

Измерение относительного понижения давления пара растворителя над раствором в принципе возможно в широком диапазоне температур между температурами замерзания и кипения, но его применение ограничено требованием очень маленького давления пара над раствором для растворенного вещества. Другим недостатком этого метода является невысокая точность.

Остановимся на применении в этой связи метода измерения осмотического давления, так как он является самым точным методом определения

молекулярной массы и нашел широкое применение в области исследования высокомолекулярных соединений.

Пусть раствор получен смешением навесок растворителя g_1 (г) и растворенного вещества g_2 (г) с неизвестной молекулярной массой. Измерив осмотическое давление этого раствора, можно определить молекулярную массу растворенного вещества. Действительно, подставив очевидные соотношения $n_2 = \frac{g_2}{M_2}$, $V_1^0 = \frac{g_1}{\rho_1}$ в уравнение (6.97) и выразив молекулярную массу растворенного вещества, получаем окончательно

$$M_2 = RT \cdot \frac{\rho}{\pi} \cdot \frac{g_2}{g_1} \cdot 1000, \quad (6.99)$$

где M_2 – молекулярная масса растворенного вещества (г/моль); ρ – плотность растворителя (г/см³); π – измеренное осмотическое давление приготовленного раствора.

Схема экспериментального устройства для измерения осмотического давления (осмометра) приведена на рис. 6.8. Как видно, осмометр представляет собой U-образную трубку, разделенную полупроницаемой мембраной. Для высокомолекулярных соединений в качестве мембраны нашла применение целлофановая пленка, тогда как для низкомолекулярных соединений – пленка, приготовленная из ферроцианида меди (2+) $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ путем пропитывания тонкой керамической пластины. Со стороны раствора у трубки имеется ответвление, к которому подключен манометр. Если давление с обеих сторон мембраны одинаковое и равно атмосферному, то происходит переход растворителя в раствор и уровень растворителя в трубке вследствие этого понижается. Во время измерений давление на раствор увеличивают до тех пор, пока не добиваются неизменности начального уровня растворителя. Достигнутую величину общего давления $p + \pi$ и соответственно величину π определяют с помощью манометра.

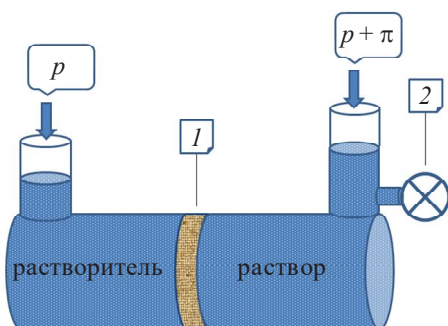


Рис. 6.8. Схема установки для измерения осмотического давления:

1 – полупроницаемая мембрана; 2 – манометр

Стоит отметить, что измеренная величина осмотического давления ближе к значению, рассчитанному по выражению (6.96), чем к значению, рассчитанному по выражению (6.98) закона Вант-Гоффа, как это следует из табл. 6.3. Причиной данного расхождения являются допущения, которые обсуждались выше и которые лежат в основе преобразования уравнения (6.96) в равенство (6.98).

Т а б л и ц а 6.3

**Измеренные и рассчитанные значения осмотического давления
для водного раствора сахарозы в зависимости от концентрации при 303 К**

Концентрация		π, атм		
m, моль/кг	с, моль/л	Эксперимент	Расчет	
			Уравнение (6.96)	Уравнение (6.98)
0.1	0.097	2.47	2.47	2.40
1.0	0.082	27.2	27.0	20.4
2.0	1.41	58.4	58.5	35.1
3.0	1.82	95.2	96.2	45.2
5.0	2.43	187.3	183.0	64.5

6.11. Реальные растворы. Активность и коэффициент активности. Стандартное состояние

Как было показано в подразд. 6.3, образование идеальных растворов при $p, T = \text{const}$ происходит без изменения внутренней энергии, энтальпии и объема. Это возможно, когда энергии бинарных взаимодействий односортовых и разноразных частиц в растворе связаны соотношением (6.19), что ведет к тому, что давления паров компонентов над раствором подчиняются закону Рауля (6.51). Очевидно, что близкие к идеальным растворы образуют компоненты с близким строением и свойствами, например, бензол и толуол. Однако если это не так, например в случае ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (будем рассматривать его как компонент A) и хлороформа CHCl_3 (будем рассматривать его как компонент B), то идеальные растворы не образуются. Действительно, между кислородом ацетона и водородом хлороформа в растворе образуется водородная связь, что ведет к неравенству

$$\varepsilon_{AB} > \frac{\varepsilon_A + \varepsilon_B}{2}, \quad (6.100)$$

где ε_{AB} , ε_A и ε_B – энергия бинарного взаимодействия разноразных частиц A и B , односортовых частиц компонента A и односортовых частиц компонента B

соответственно, следовательно, к дополнительному удерживанию разноразных частиц в растворе по сравнению с чистыми компонентами. Это, в свою очередь, выражается в том, что количество частиц A и B в паровой фазе над раствором определенного состава становится меньше при данной температуре по сравнению с идеальным раствором, и, как результат, парциальные давления компонентов в паре над раствором уменьшаются по сравнению с рассчитанными по закону Рауля (6.51), как показано на рис. 6.9. В этом случае говорят об отрицательных отклонениях от закона Рауля.

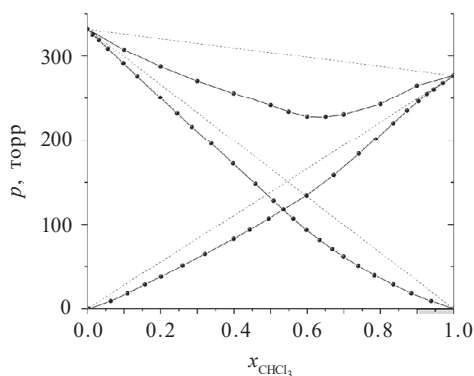


Рис. 6.9. Зависимость парциальных давлений ацетона и хлороформа в паре над реальным бинарным раствором от его состава при $T = 308$ К:
сплошные линии и символы – экспериментальные значения,
пунктирные линии – значения, рассчитанные по закону Рауля (6.51)

Если энергия бинарного взаимодействия разноразных частиц A и B меньше усредненной энергии взаимодействия односоразных частиц компонентов A и B :

$$\epsilon_{AB} < \frac{\epsilon_A + \epsilon_B}{2}, \quad (6.101)$$

как это имеет место в случае системы «сероуглерод (CS_2) – ацетон ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)», то частицы компонентов в растворе удерживаются слабее по сравнению с чистыми компонентами и их в паровой фазе над раствором определенного состава становится больше при данной температуре по сравнению с идеальным раствором, в результате парциальные давления компонентов в паре над раствором увеличиваются по сравнению с их давлениями, рассчитанными по закону Рауля (6.51), как показано на рис. 6.10. В этом случае говорят о положительных отклонениях от закона Рауля.

Чтобы использовать термодинамические соотношения, например, закон действия масс, уравнение изотермы и изобары реакции Вант-Гоффа, полученные для идеальных систем (растворов), для реальных систем (растворов) американский физикохимик Джилберт Ньютон Льюис ввел (1907) понятие *активности*, под которой понимают эффективную или «исправленную»

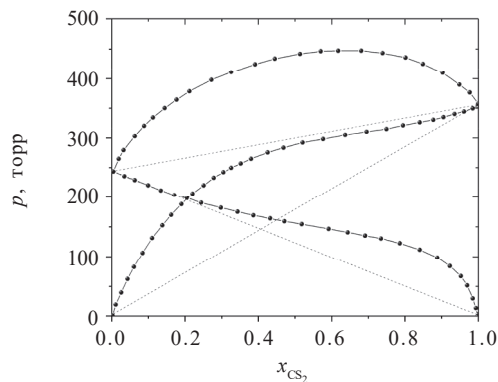


Рис. 6.10. Зависимость парциальных давлений ацетона и сероуглерода в паре над реальным бинарным раствором от его состава при $T = 308$ К: сплошные линии и символы – экспериментальные значения, пунктирные линии – значения, рассчитанные по закону Рауля (6.51)

концентрацию, которую следует подставлять в термодинамические уравнения, полученные для идеальных систем, чтобы они выполнялись для реальных систем. Тем самым он сделал основополагающий шаг в направлении адаптации имеющегося термодинамического аппарата к реальным (неидеальным) системам.

Позднее датский химик Нильс Янниксен Бьеррум развил метод активностей Льюиса, дополнив его (1918) понятием *коэффициента активности*, умножение которого на концентрацию i -компонента реального раствора дает активность этого компонента:

$$a_i = \gamma_i x_i, \quad (6.102)$$

где x_i – мольная доля i -компонента; γ_i – его коэффициент активности.

С именем голландского физика-теоретика Петера Йозефа Вильгельма Дебая связано установление (1924) прямой связи между химическим потенциалом i -компонента реального раствора и активностью (коэффициентом активности):

$$\begin{aligned} \mu_i^{\text{реал}} &= \mu_i^{\circ} + RT \ln(a_i) = \mu_i^{\circ} + RT \ln(\gamma_i x_i) = \\ &= \mu_i^{\circ} + RT \ln(\gamma_i) + RT \ln(x_i). \end{aligned} \quad (6.103)$$

Из связи (6.102) вытекает, что выбор стандартного состояния i -компонента, когда $\mu_i^{\text{реал}} = \mu_i^{\circ}$, определяется двумя условиями:

- 1) компонент должен быть чистым ($x_i = 1$);
- 2) его коэффициент активности должен равняться единице: $\gamma_i = 1$.

В этой связи можно выбрать два стандартных состояния.

В качестве *первого стандартного состояния* выбирают физически достижимое состояние чистого компонента с $x_i = 1$. Остается показать, что

в этом случае $\gamma_i = 1$, или, другими словами, свойство чистого компонента, например давление паров над чистым жидким компонентом, определяется законом, установленным для идеального раствора, – законом Рауля. Из закона Рауля (6.51) вытекает, что в этом случае давление паров растворителя над раствором должно определяться произведением давления паров растворителя над чистым растворителем и мольной долей растворителя. Это условие, как мы знаем (см. вывод уравнения (6.58) и рис. 6.9 и 6.10), выполняется для растворителя в концентрационной области реального раствора, примыкающей к чистому растворителю. В результате можно записать

$$p_i^{\text{реал}} = p_i^{\circ} a_i = p_i^{\circ} \gamma_i^{\text{I}} x_i^{\text{ж}} = p_i^{\text{ид}} \gamma_i^{\text{I}}, \quad (6.104)$$

откуда вычисляется коэффициент активности γ_i^{I} , определяемый первым стандартным состоянием, как

$$\gamma_i^{\text{I}} = \frac{p_i^{\text{реал}}}{p_i^{\text{ид}}}, \quad (6.105)$$

где $p_i^{\text{реал}}$ – экспериментально определяемое давление паров i -компонента; $p_i^{\text{ид}}$ – их давление, рассчитываемое из закона Рауля (6.51), над раствором данной концентрации при данной температуре.

Первое стандартное состояние обычно выбирается для компонентов раствора, которые при данной температуре представляют собой жидкости.

Однако давление паров компонента над предельно разбавленным относительно него реальным раствором тоже прямо пропорционально мольной доле этого компонента, так как оно подчиняется закону Генри (6.60), как это было показано в подразд. 6.5.

В результате можно записать

$$p_i^{\text{реал}} = K a_i = K \gamma_i^{\text{II}} x_i^{\text{ж}} = p_i^{\text{ид}} \gamma_i^{\text{II}} \quad (6.106)$$

и вычислить коэффициент активности γ_i^{II} , определяемый *вторым стандартным состоянием*, как

$$\gamma_i^{\text{II}} = \frac{p_i^{\text{реал}}}{p_i^{\text{ид}}}, \quad (6.107)$$

где $p_i^{\text{реал}}$ – экспериментально определяемое давление паров i -компонента и $p_i^{\text{ид}}$ – их давление, рассчитываемое из закона Генри (6.60), над предельно разбавленным раствором данной концентрации при данной температуре, а K – константа Генри, представляющая собой по физическому смыслу давление паров компонента над гипотетическим чистым жидким компонентом, свойства которого идентичны свойствам этого же компонента в растворе, предельно разбавленном относительно него.

Поэтому в качестве второго стандартного состояния i -компонента выбирают гипотетическое (физически недостижимое) состояние чистого ($x_i = 1$) компонента, свойства которого идентичны свойствам этого же компонента в бесконечно разбавленном растворе. В этой связи отметим, что из выбора стандартных состояний I и II следует, что $\mu_i^{\circ, I} \neq \mu_i^{\circ, II}$.

Рассмотрим на примере бинарного раствора, образованного ацетоном и хлороформом, с $x_{\text{CHCl}_3}^{\text{ж}} = 0.65$ вычисление коэффициентов активности хлороформа, определенных по первому и второму стандартным состояниям.

Из сопоставления равенства (6.104) и рис. 6.11 следует, что

$$\gamma_{\text{CHCl}_3}^I (x_{\text{CHCl}_3} = 0.65) = \frac{p_{\text{CHCl}_3}^{\text{реал}}}{p_{\text{CHCl}_3}^{\text{ид}}} = \frac{|AC|}{|AD|} = 0.839,$$

тогда как сопоставление равенства (6.106) и рис. 6.11 позволяет вычислить

$$\gamma_{\text{CHCl}_3}^{II} (x_{\text{CHCl}_3} = 0.65) = \frac{p_{\text{CHCl}_3}^{\text{реал}}}{p_{\text{CHCl}_3}^{\text{ид}}} = \frac{|AC|}{|AB|} = 1.411.$$

Полученный результат демонстрирует, что значения коэффициентов активности, вычисленные с применением разных стандартных состояний для одного компонента раствора, нельзя сравнивать между собой, сравнению подлежат только значения коэффициентов активности, вычисленные для компонентов раствора с применением одного и того же стандартного состояния при одинаковой температуре или, другими словами, в одинаковой шкале.

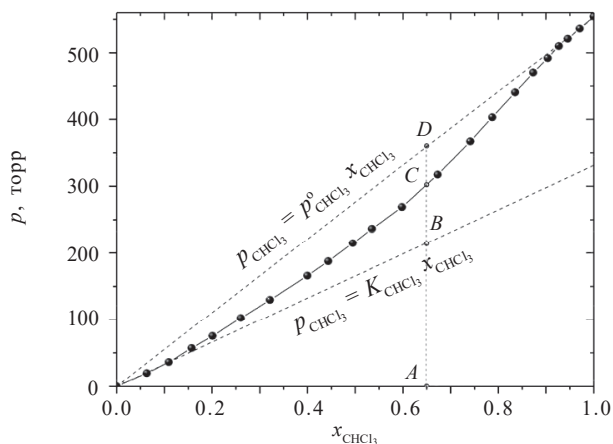


Рис. 6.11. Зависимость парциального давления хлороформа в паре над реальным бинарным раствором ацетона и хлороформа от его состава при $T = 308$ К:

сплошная линия и символы – экспериментальные значения, пунктирные линии – значения, рассчитанные по законам Рауля (6.51) и Генри (6.60)

В этой связи следует заметить, что изменение температуры приведет к изменению величины стандартного химического потенциала компонента согласно выражению (3.49) и, как следствие, к изменению значения коэффициента активности компонента, определяемого в шкале заданного стандартного состояния при одинаковой концентрации раствора.

Отметим, что в термодинамике бинарных жидких растворов используют две системы выбора стандартного состояния. Первая, симметричная, система предполагает, что для обоих компонентов выбирается одинаковое стандартное состояние – либо I, либо II. Если оба компонента являются жидкими в чистом состоянии при данной температуре, то для обоих выбирают первое стандартное состояние.

Если же первый компонент является жидким, а второй, например, твердым, то применяют несимметричную систему, в рамках которой для первого компонента выбирают первое стандартное состояние, а для второго – второе.

6.12. Реальные растворы.

Состав раствора и равновесного с ним пара.

Законы Гиббса–Коновалова

Рассмотрим при данной температуре раствор и равновесный с ним пар. Если обе фазы являются идеальными, то они подчиняются соответственно закону Рауля (6.51) и Дальтона. Выразим из закона Дальтона мольную долю i -компонента в паре:

$$x_i^{\text{п}} = \frac{p_i}{p_{\text{общ}}}, \quad (6.108)$$

воспользовавшись законом Рауля (6.51), получим

$$x_i^{\text{п}} = \frac{p_i^{\circ} x_i^{\text{ж}}}{p_{\text{общ}}}. \quad (6.109)$$

Из уравнения (6.109) выразим отношение мольных долей компонента в паре и растворе:

$$\frac{x_i^{\text{п}}}{x_i^{\text{ж}}} = \frac{p_i^{\circ}}{p_{\text{общ}}}. \quad (6.110)$$

Согласно уравнению (6.110) возможны три случая при $T = \text{const}$:

1. Давление паров над чистым i -компонентом больше общего давления: $p_i^{\circ} > p_{\text{общ}}$. В этом случае $x_i^{\text{п}} > x_i^{\text{ж}}$, согласно уравнению (6.110), т. е. пар обогащен i -компонентом по сравнению с раствором, как это показано для примера на диаграмме двухкомпонентной системы, изображенной на рис. 6.12, а.

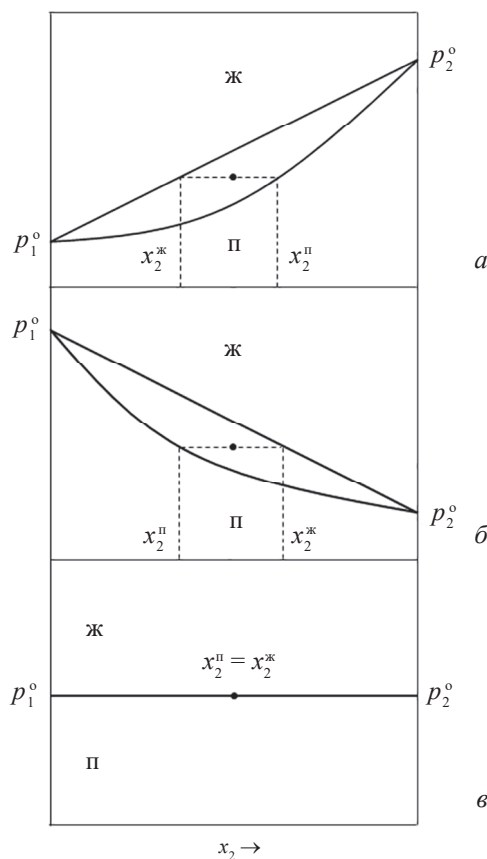


Рис. 6.12. Зависимость общего давления пара над идеальным бинарным раствором от его состава при $T = \text{const}$ и $p_2^\circ > p_{\text{общ}}$ (а); $p_2^\circ < p_{\text{общ}}$ (б); $p_2^\circ = p_{\text{общ}}$ (в)

2. Давление паров над чистым i -компонентом меньше общего давления: $p_i^\circ < p_{\text{общ}}$. В этом случае $x_i^\text{п} < x_i^\text{ж}$, согласно уравнению (6.110), т. е. пар обеднен i -компонентом по сравнению с раствором, как это показано на диаграмме, изображенной на рис. 6.12, б.

3. Давление паров над чистым i -компонентом равно общему давлению: $p_i^\circ = p_{\text{общ}}$. В этом случае $x_i^\text{п} = x_i^\text{ж}$, согласно уравнению (6.110), т. е. составы пара и равновесного с ним раствора одинаковы, как это показано на диаграмме, изображенной на рис. 6.12, в.

Все разобранные варианты соотношения состава раствора и равновесного с ним пара представлены на рис. 6.13.

Уравнение (6.110) и следствия из него получены в предположении идеальности жидкого раствора, поэтому не отражают случаи, возможные для реальных растворов.

Если парциальное давление компонента в паре над раствором всегда меньше, чем в паре над чистым компонентом, независимо от того, каким

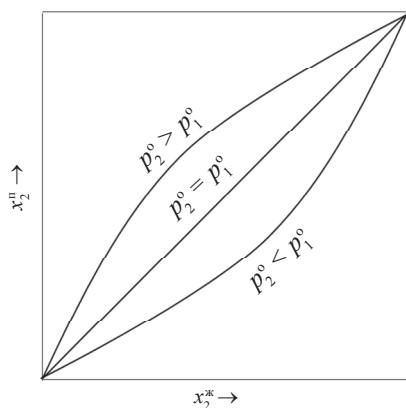


Рис. 6.13. Зависимость состава бинарного идеального раствора и равновесного с ним пара от соотношения давлений паров над чистыми компонентами при $T = \text{const}$

является раствор – реальным или идеальным, т. е. меняется от состава раствора монотонно, то общее давление паров над реальным раствором может иметь экстремум.

Например, общее давление над раствором превышает давления паров над чистыми компонентами при данной температуре во всей концентрационной области в том случае, когда для обоих компонентов наблюдаются положительные отклонения от закона Рауля

Это приводит к максимуму на зависимости общего давления от состава раствора в так называемой азеотропной точке, когда составы раствора и равновесного с ним пара идентичны, как это показано на рис. 6.14.

Заметим, что термодинамическое обоснование диаграммы состояния двухкомпонентной системы, показанной на рис. 6.14, а, обсуждалось нами в 5.6.2 (см. рис. 5.13, б).

Явление, когда перегоняемый пар и жидкость имеют одинаковый состав при максимальном общем давлении, было открыто (1810) английским химиком Джоном Дальтоном при изучении водных растворов азотной кислоты. Д. Дальтон объяснил это явление образованием эквимольного соединения $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, так как для данных растворов мольная доля пара при перегонке приблизительно равна таковой кипящего раствора. Позже было показано (1859), что мольная доля компонента, определяющая одинаковый состав пара и жидкости, зависит от общего давления. Термин «азеотропия» был введен в 1911 г. для обозначения подобного класса явлений. Зависимость состава азеотропной смеси от общего давления лежит в основе ее разрушения, что является необходимым при разделении компонентов жидкого раствора в процессе перегонки (ректификации), основанном на неравенстве составов кипящей жидкости и равновесного с ней пара.

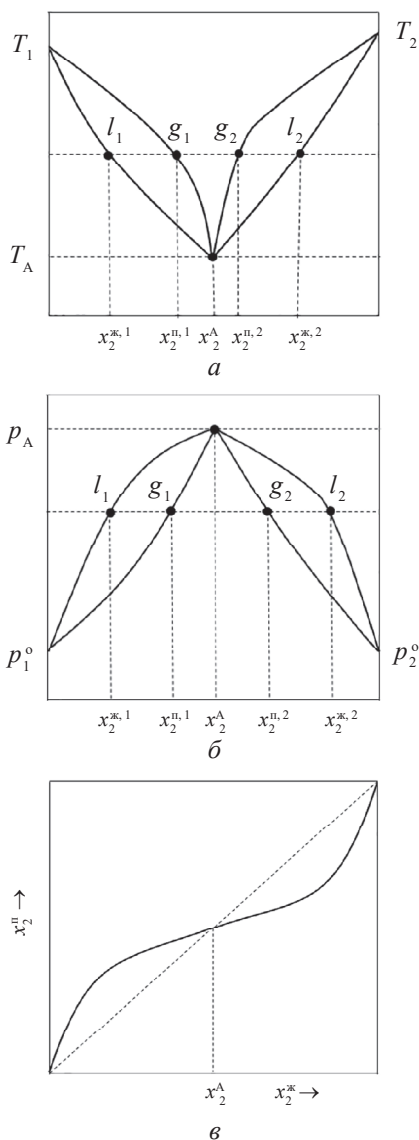


Рис. 6.14. Зависимость температуры от состава раствора при $p = \text{const}$ (а); общего давления паров над реальным раствором от его состава при $T = \text{const}$ (б); состава пара от состава раствора при $p, T = \text{const}$ при образовании азеотропной смеси А (в)

Рассмотрим двухкомпонентную систему, диаграмма состояния которой приведена на рис. 6.15. Как видно, первый компонент реального бинарного раствора является более летучим, так как температура его кипения T_1 ниже, чем температура кипения T_2 второго компонента. Поэтому первый компонент можно выделить из раствора путем его отгонки в паровую фазу. Для этого нагреем раствор с концентрацией x_2^a до температуры T_a , соответствующей

фигуративной точке a (рис. 6.15). В этой точке в равновесии находятся пар (точка c) и жидкий раствор (точка b), причем пар обогащен первым компонентом по сравнению с жидким раствором (точка b). Отогнанный пар соответствующего состава конденсируется, и полученный таким образом раствор нагревается до температуры T_d , соответствующей фигуративной точке d . В этой точке в равновесии наряду с раствором состава x_2^a находится пар, еще больше обогащенный первым компонентом по сравнению с паром (точка c), полученным на предшествующем шаге ректификации. Его конденсация с последующим нагревом конденсата до соответствующей температуры и отгонкой следующей порции пара позволят получить раствор, значительно обогащенный первым компонентом. Продолжая выполнять ректификацию таким образом, можно получить первый компонент с такой степенью чистоты, которая требуется.

В фигуративной точке a можно определить отношение количеств фаз (раствора и пара), находящихся в равновесии. Как следует из рис. 6.15, при нагревании исходного раствора состава x_2^a до температуры T_a в равновесии находятся пар (точка c) состава $x_2^{a,п}$ и кипящий раствор (точка b) состава $x_2^{a,ж}$. Если исходный раствор был взят в количестве 1 моля, то в точке a в равновесии находятся n молей пара и $1-n$ молей раствора.

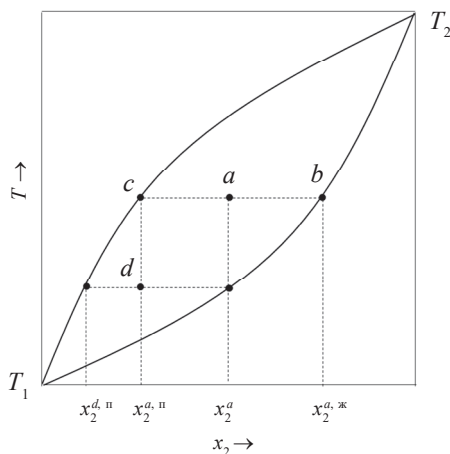


Рис. 6.15. Зависимость температуры от состава кипящего бинарного реального раствора и равновесного с ним пара при $p = \text{const}$

Тогда общее количество второго компонента в паре и растворе будет

$$x_2^a = nx_2^{a,п} + (1-n)x_2^{a,ж}, \text{ откуда можно выразить } n = \frac{x_2^{a,ж} - x_2^a}{x_2^{a,ж} - x_2^{a,п}} = \frac{|ab|}{|bc|}. \text{ Выразив}$$

$$1-n \text{ как } 1-n = \frac{x_2^a - x_2^{a,ж} - x_2^{a,п} + x_2^a}{x_2^{a,ж} - x_2^{a,п}} = \frac{x_2^a - x_2^{a,п}}{x_2^{a,ж} - x_2^{a,п}} = \frac{|ac|}{|bc|}, \text{ находим искомое отно-}$$

шение $\frac{n}{1-n} = \frac{|ab||bc|}{|bc||ac|} = \frac{|ab|}{|ac|}$, известное как правило рычага: *отношение количеств фаз, находящихся в равновесии в данной фигуративной точке, равно обратному отношению длин отрезков ноды, проведенных от фигуративной точки до соответствующих образов равновесных фаз.*

Выдающийся русский физикохимик Д. П. Коновалов эмпирически вывел (1881) два закона, определяющих связь между составом раствора и равновесным с ним паром:

1. Пар над раствором обогащен тем компонентом, добавление которого увеличивает общее давление при постоянной температуре или понижает температуру кипения при постоянном давлении.

2. В точке экстремума общего давления (при $T = \text{const}$) или температуры кипения (при $p = \text{const}$) составы пара и равновесного с ним раствора одинаковы.

В современной литературе эти законы известны как законы Гиббса–Коновалова, так как они могут быть выведены из уравнения Гиббса–Дюгема (6.16), записанного для химических потенциалов растворителя и растворенного вещества, с учетом условия гетерогенного равновесия (6.47) и определений (6.48) и (6.49). Ранее в подразд. 6.5 с использованием этих соотношений было получено уравнение Дюгема–Маргулеса (6.54), из кото-

рого с учетом свойства логарифмической функции, $d \ln(y) = \frac{dy}{y}$, можно выразить производную давления пара первого компонента по x_2 :

$$\frac{dp_1}{dx_2} = -\frac{dp_1}{dx_1} = -\frac{x_2^*}{x_1^*} \frac{p_1}{p_2} \frac{dp_2}{dx_2} = -\frac{x_2^*}{(1-x_2^*)} \frac{(1-x_2^n)}{x_2^n} \frac{dp_2}{dx_2}, \quad (6.111)$$

так как по закону Дальтона $p_i = p_{\text{общ}} \cdot x_i$. С помощью уравнения (6.111) можно определить зависимость общего давления от содержания второго компонента:

$$\begin{aligned} \frac{dp_{\text{общ}}}{dx_2} &= \frac{dp_1}{dx_2} + \frac{dp_2}{dx_2} = \frac{x_2^n - x_2^n x_2^* - x_2^* + x_2^n x_2^*}{(1-x_2^*)x_2^n} \frac{dp_2}{dx_2} = \\ &= \frac{x_2^n - x_2^*}{(1-x_2^*)x_2^n} \frac{dp_2}{dx_2}. \end{aligned} \quad (6.112)$$

Из уравнения (6.112) вытекают законы Гиббса–Коновалова.

Действительно, так как всегда $\frac{dp_2}{dx_2} > 0$ и $(1-x_2^*)x_2^n > 0$, то знак производной $\frac{dp_{\text{общ}}}{dx_2}$ определяется только разностью $x_2^n - x_2^*$. Поэтому $\frac{dp_{\text{общ}}}{dx_2} > 0$, если

$x_2^{\text{II}} - x_2^{\text{ж}} > 0$, т. е. пар обогащается тем компонентом, добавление которого в раствор увеличивает общее давление. Последнее утверждение представляет собой первый закон Гиббса–Коновалова.

Очевидно также, что $\frac{dp_{\text{общ}}}{dx_2} = 0$ только тогда, когда $x_2^{\text{II}} = x_2^{\text{ж}}$, или экстремум на зависимости общего давления от содержания второго компонента наблюдается только тогда, когда составы пара и равновесного с ним раствора идентичны. Это утверждение является вторым законом Гиббса–Коновалова.

Термодинамические свойства некоторых веществ

Вещество	$H_{f, 298}^{\circ}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$	$S_{298}^{\circ}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$c_p, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = a + c \cdot T + h \cdot T^{-2}$			
			a	$c \cdot 10^3$	$h \cdot 10^{-5}$	Температурный интервал, К
CaCO ₃	−1 206 477	88.57	104.52	21.92	−25.94	298–1200
CaO	−635 090.00	37.75	49.62	4.52	−6.95	298–1000
CO ₂	−393 522.00	213.795	44.14	9.04	−8.54	298–2500

**Вычислительный алгоритм
в среде компьютерной математики Maple
для расчета равновесного состава гомогенной газовой реакции
 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ по ее константе равновесия**

> restart;

Чтобы создать вычислительную модель, мы формулируем условие равновесия для каждой независимой реакции в терминах химической переменной или глубины пробега реакции (reaction extent) ξ [i].

Пусть $ne[i]$ – числа молей химических веществ (chemical species) $A[i]$ ($i = 1 \dots 3$), присутствующих в равновесии (equilibrium), и $n[i]$ – начальное число молей (initial number of moles of that species).

Мы знаем, что химическую реакцию в общем виде записывают как

$$> \sum v_i A_i = 0$$

Изменение числа молей произвольного участника реакции (1) связано с ее химической переменной

$$> \frac{d(n_i)}{v_i} = d(\xi)$$

$$d(n_i) = v_i d(\xi)$$

$$\int_{n_i}^{ne_i} n_i^0 dn_i = v_i \left(\int_0^{\xi} \xi^0 d\xi \right)$$

$$ne_i = n_i - v_i \xi; \quad ne_j = n_j + v_j \xi,$$

где стехиометрические коэффициенты для продуктов (j) записываются со знаком плюс, так как продукты прибывают, а стехиометрические коэффициенты для исходных веществ (i) – с минусом, так как реагенты расходуются.

Нам удобно представить стехиометрические коэффициенты участников реакции в виде вектора:

> restart;

> with(linalg):

nu:=vector ([-1, -3, 2]);

$$v: = [-1 \quad -3 \quad 2]$$

Таким образом, будем участников различать по номерам: n_1 – число молей водорода; n_2 – число молей азота; n_3 – число молей аммиака.

Составим вектор исходных чисел молей n .

>

> **n:= vector(3):**

> **print(n);**

$$[n_1 \ n_2 \ n_3]$$

Далее для простоты положим, что $n[3] = 0$ (в начале реакции нет продуктов), и составим вектор равновесных чисел молей.

>

> **for k from 3 to 3 do n[k]:=0 od: print(n);**

> **ne := matadd(n, xi*nu);**

$$[n_1 \ n_2 \ 0]$$

$$ne: = [n_1 - \xi \ n_2 - 3\xi \ 2\xi]$$

Составим вектор равновесных парциальных давлений.

>

> **P:= vector([p[N2], p[H2], p[NH3]]):**

> **print(P);**

$$[p_{N_2} \ p_{H_2} \ p_{NH_3}]$$

Теперь запишем в общем виде выражение для константы равновесия нашей реакции:

>

> **unprotect(eqn);**

> **eqn[1] := K[p] = Product(P[i]^nu[i], i=1..3):**

print(%);

print(value(%));

$$K_p = \prod_{i=1}^3 P_i^{\nu_i}$$

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3}$$

Теперь учтем связь между парциальным давлением и общим давлением по закону Дальтона

$$p_i = x_i P_{tot},$$

где p_i – парциальное давление i -участника реакции; P_{tot} – общее давление (j индекс показывает, что общее давление как параметр может меняться) и x_i – мольная доля вещества A_i .

Теперь посмотрим, как с учетом этого будет выглядеть выражение для константы равновесия.

```
>
> for i from 1 to 3 do P[i] := x[i]*Ptot[j] od: i:= 'i':
  eq:=K[p]=rhs(value(eqn[1]]):
> print(%);
```

$$K_p = \frac{x_3^2}{x_1 P_{tot}^2 x_2^3}$$

Мольная доля j вещества в равновесии x_i рассчитывается делением ne_i на общее число молей. Понятно, что сумма мольных долей по всем участникам реакции должна равняться единице.

$$n[sum] = \sum_{i=1}^3 ne[i]$$

```
> nsum := sum(ne[i], i=1..3);
```

$$nsum: = n_1 - 2\xi + n_2$$

```
>
```

Составим вектор равновесных мольных долей x

```
>
```

```
> x:= map (y -> y/nsum, ne):
```

```
> print(%);
```

$$\left[\frac{n_1 - \xi}{n_1 - 2\xi + n_2}, \frac{n_2 - 3\xi}{n_1 - 2\xi + n_2}, \frac{2\xi}{n_1 - 2\xi + n_2} \right]$$

и проверим, выполняется ли условие нормировки.

```
>
```

```
> Sum(x[i], i=1..3) = simplify(sum(x[i], i=1..3));
```

$$\sum_{i=1}^3 x_i = 1$$

Теперь выражение для константы равновесия можно переписать в терминах исходных количеств веществ и химической переменной:

```
>
```

```
> eq;
```

$$K_p = \frac{4(n_1 - 2\xi + n_2)^2 \xi^2}{(n_1 - \xi) P_{tot}^2 (n_2 - 3\xi)^3}$$

Зададим точные значения исходных чисел молей как $n_1 = 1$ и $n_2 = 3$

>

> **eq:=subs(n[1]=1,n[2]=3,eq);**

$$eq := K_p = \frac{4(4 - 2\xi)^2 \xi^2}{(1 - \xi) P_{tot_j}^2 (3 - 3\xi)^3}$$

Зададимся вопросом: какой степени уравнение относительно ξ ?

>

> **collect(lhs(eq)*denom(rhs(eq))-numer(rhs(eq)),xi);**

$$(27K_p P_{tot_j}^2 - 16)\xi^4 + (-108K_p P_{tot_j}^2 + 64)\xi^3 + \\ + (162K_p P_{tot_j}^2 - 64)\xi^2 - 108K_p P_{tot_j}^2 \xi + 27K_p P_{tot_j}^2$$

Ответ неутешительный: четвертая степень!

Есть два пути, как поступить дальше.

Первый путь – попытаться упростить уравнение на основании малости (предположительно) самой величины ξ .

Как это можно оценить?

Качественно это можно сделать, зная величину константы равновесия.

Чем меньше K_p , тем меньше будет ξ .

Для большинства газовых реакций K_p табулированы в виде температурных зависимостей (хотя, как вы знаете, получить такую зависимость несложно, в чем мы скоро убедимся на практике). В нашем текущем случае мы имеем (температура в кельвинах)

> **eqq:=ln(K[p])= -2.892+.164e-2*T+10697.441/T-3.399*ln(T)-78061.102/T^2;**
print(%);

$$\ln(K_p) = -2.892 + 0.00164T + \frac{10697.441}{T} - 3.399 \ln(T) - \frac{78061.102}{T^2}$$

>

Положим $T=1000$ К.

> **K[p][1]:=evalf(subs(T=1000,solve(eqq,K[p])));**

$$K_{p_1} := 7.433637892 \cdot 10^{-7}$$

Значение K_p мало при 1000 К, можно ожидать, что упрощение возможно. Попробуем чуть позже это сделать.

Положим $T = 600$ К.

```
> K[p][2]:=evalf(subs(T=600,solve(eq1,K[p])));
```

$$K_{p_2} := 0.002384103849$$

```
>
```

Значение K_p при 600 К не так мало, но все же можно ожидать, что упрощение возможно. Попробуем и это сделать. То есть перепишем выражения для константы равновесия:

$$K_p = \frac{4(4-2\xi)^2 \xi^2}{(1-\xi) P_{tot}^2 (3-3\xi)^3}$$

с учетом упрощения

```
> eq11:=K[p][1] = 4/(1)*(4)^2/Ptot[j]^2/(3)^3*xi^2:
```

```
> print(%);
```

$$7.433637892 \cdot 10^{-7} = \frac{64}{27} \frac{\xi^2}{P_{tot}^2}$$

```
> eq12 :=K[p][2] = 4/(1)*(4)^2/Ptot[j]^2/(3)^3*xi^2:
```

```
> print(%);
```

$$0.002384103849 = \frac{64}{27} \frac{\xi^2}{P_{tot}^2}$$

Итак, есть два уравнения. Решим каждое из них при разных значениях общего давления, сравним с соответствующим точным решением и сделаем окончательный вывод о правомочности наших упрощений.

Для этого зададим набор экспериментальных давлений (в приведенных единицах, но численно равных бар).

```
>
```

```
> Ptot:=[1,10,50,100,200,300,400];
```

$$P_{tot} := [1, 10, 50, 100, 200, 300, 400]$$

```
> for j from 1 to nops(Ptot) do xi[Ptot[j]]:=fsolve(eq11,xi, 0..1)
```

```
od; # Упрощенное решение (квадратного уравнения) для выбранных давлений при 1000 К!
```

$$\xi_1 := 0.0005600058916$$

$$\xi_{10} := 0.005600058916$$

$$\xi_{50} := 0.02800029458$$

$$\xi_{100} := 0.05600058916$$

$$\xi_{200} := 0.1120011783$$

$$\xi_{300} := 0.1680017675$$

$$\xi_{400} := 0.2240023567$$

>

Вывод: при таком относительно небольшом значении K_p упрощенное решение имеет как-будто физический смысл. Сравним позднее упрощенное решение с решением полного уравнения.

>

> **xi_simp_1000:=**[seq(xi[Ptot[i]],i=1..nops(Ptot))];

$xi_simp_1000 := [0.0005600058916, 0.005600058916, 0.02800029458,$
 $0.05600058916, 0.1120011783, 0.1680017675, 0.2240023567]$

> **i:='i';**

$i := i$

> **for j from 1 to nops(Ptot) do xi[Ptot[j]]:=fsolve(eq12,xi, 0..100)**
od; # Упрощенное решение (квадратного уравнения) для выбран-
ных давлений при 600 K!

$$\xi_1 := 0.03171425250$$

$$\xi_{10} := 0.3171425250$$

$$\xi_{50} := 1.585712625$$

$$\xi_{100} := 3.171425250$$

$$\xi_{200} := 6.342850499$$

$$\xi_{300} := 9.514275748$$

$$\xi_{400} := 12.68570100$$

>

Вывод: при таком относительно большом значении упрощенное решение имеет какой-то физический смысл только для первых двух давлений. Сравним позднее упрощенное решение с решением полного уравнения.

> **xi_simp_600:=**[seq(xi[Ptot[i]],i=1..2)];**i:='i':**

$xi_simp_600 := [0.03171425250, 0.3171425250]$

Решаем численно полное уравнение (полином четвертой степени!).

```
> for j from 1 to nops(Ptot) do
xi[Ptot[j]]:=fsolve((subs(K[p]=subs(T=1000,solve(eqq,K[p])),eq)),
xi,0..1) od; # Строгое решение (полинома 4-ой степени) для 1000K!
```

$$\xi_1 := 0.0005595359182$$

$$\xi_{10} := 0.005553452700$$

$$\xi_{50} := 0.02687659116$$

$$\xi_{100} := 0.05169644999$$

$$\xi_{200} := 0.09612396226$$

$$\xi_{300} := 0.1348404689$$

$$\xi_{400} := 0.1689732329$$

```
> xi_strict_1000:=[seq(xi[Ptot[i]],i=1..nops(Ptot));i:='i':
```

```
xi_simp_1000 := [0.0005595359182, 0.005553452700, 0.02687659116,
0.05169644999, 0.09612396226, 0.1348404689, 0.1689732329]
```

```
> for j from 1 to nops(Ptot) do
xi[Ptot[j]]:=fsolve((subs(K[p]=subs(T=600,solve(eqq,K[p])),eq)),
xi, 0..1) od; # Строгое решение (полинома 4-ой степени) для 600K!
```

$$\xi_1 := 0.03028111974$$

$$\xi_{10} := 0.21776670677$$

$$\xi_{50} := 0.5103815586$$

$$\xi_{100} := 0.6309649156$$

$$\xi_{200} := 0.7296872840$$

$$\xi_{300} := 0.7765526394$$

$$\xi_{400} := 0.8052697639$$

```
> xi_strict_600:=[seq(xi[Ptot[i]],i=1..nops(Ptot));i:='i':
```

```
xi_simp_600 := [0.03028111974, 0.2177670677, 0.5103815586,
0.6309649156, 0.7296872840, 0.7765526394, 0.8052697639]
```

>

Теперь можно представить результаты графически:

```
> xi_vs_P_simple_1000:=zip((Ptot,xi_simp_1000)->
[Ptot,xi_simp_1000],Ptot,xi_simp_1000);
```

```
xi_vs_P_simple_1000 := [[1, 0.0005600058916], [10, 0.005600058916],
[50, 0.02800029458], [100, 0.05600058916], [200, 0.1120011783],
[300, 0.1680017675], [400, 0.2240023567]]
```

```
> xi_vs_P_strict_1000:=zip((Ptot,xi_strict_1000)->
[Ptot,xi_strict_1000],Ptot,xi_strict_1000);
```

```
xi_vs_P_strict_1000 := [[1, 0.0005595359182], [10, 0.005553452700],
[50, 0.02687659116], [100, 0.05169644999], [200, 0.09612396226],
[300, 0.1348404689], [400, 0.1689732329]]
```

```
> xi_vs_P_simple_600:=zip((Ptot,xi_simp_600)->
[Ptot,xi_simp_600],Ptot,xi_simp_600);
```

```
xi_vs_P_simple_600 := [[1, 0.03171425250], [10, 0.3171425250]]
```

```
> xi_vs_P_strict_600:=zip((Ptot,xi_strict_600)->
[Ptot,xi_strict_600],Ptot,xi_strict_600);
```

```
xi_vs_P_strict_600 := [[1, 0.03028111974], [10, 0.2177670677],
[50, 0.5103815586], [100, 0.6309649156], [200, 0.7296872840],
[300, 0.7765526394], [400, 0.8052697639]]
```

```
> with(plots):
```

>

```
plot_1000_strict:=plot(xi_vs_P_strict_1000,style=POINT,symbol=
=circle,color=red,symbolsize=14,legend="1000 K strict");
```

>

```
plot_1000_simple:=plot(xi_vs_P_simple_1000,style=POINT,symbol=
=asterisk,color=blue,symbolsize=14,legend="1000 K simple");
```

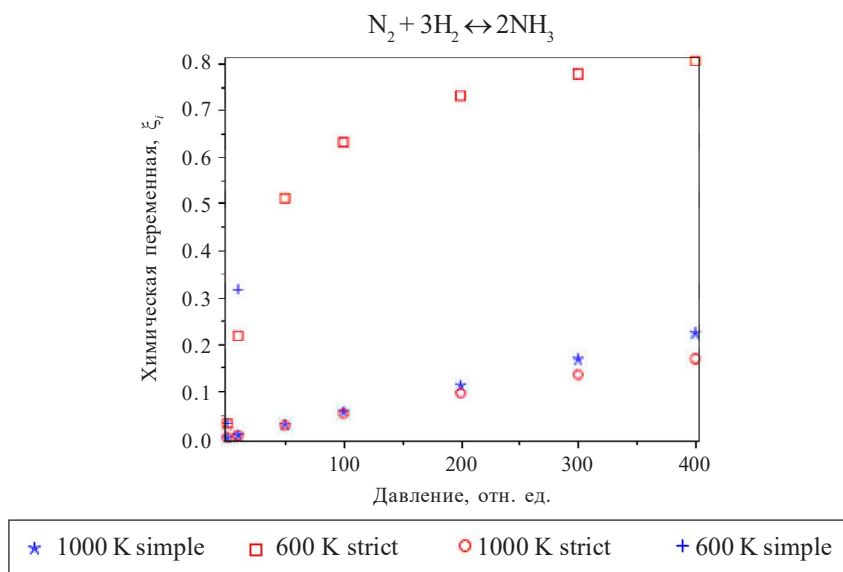
>

```
plot_600_strict:=plot(xi_vs_P_strict_600,style=POINT,symbol=
=box,color=red,symbolsize=14,legend="600 K strict");
```

>

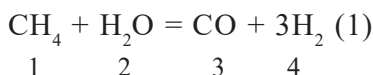
```
plot_600_simple:=plot(xi_vs_P_simple_600,style=POINT,symbol=
=cross,color=blue,symbolsize=14,legend="600 K simple");
```

```
> display(plot_1000_simple, plot_1000_strict, plot_600_simple,
plot_600_strict, labels=["Давление, отн. ед.",
"химическая переменнаяxi"], labeldirections=
[HORIZONTAL, VERTICAL], axes=boxed, axesfont=
[TIMES, ROMAN, 16], labelfont=[TIMES, ROMAN, 18],
title="N2 + 3H2 <-> 2NH3", titlefont=[TIMES, ROMAN, 18]);
```



>

**Вычислительный алгоритм
в среде компьютерной математики Maple
для расчета равновесного состава гомогенной газовой реакции
получения синтез-газа водяной конверсией природного газа
методом минимизации функции Гиббса**



> restart:

Равновесный состав при протекании реакции (1) определяется равновесными числами молей участников.

$$ne_i = n_i + v_i \xi$$

> with(linalg):

nu:= vector([-1, -1, 1, 3]); # Вектор стехиометрических коэффициентов

$$v := [-1 \quad -1 \quad 1 \quad 3]$$

> n:= vector(4): # Вектор начальных чисел молей

for k from 3 to 4 do n[k]:=0 od:

print(n);

$$[n_1 \quad n_2 \quad 0 \quad 0]$$

> ne := matadd(n, xi*nu); # Вектор равновесных чисел молей

$$ne := [n_1 - \xi \quad n_2 - \xi \quad \xi \quad 3\xi]$$

> nsum := sum('ne[i]', 'i'=1..4); # Сумма молей в равновесии

$$nsum := n_1 + 2\xi + n_2$$

> x:= map (y -> y/nsum, ne); # Вектор равновесных мольных долей

$$x := \left[\frac{n_1 - \xi}{n_1 + 2\xi + n_2}, \frac{n_2 - \xi}{n_1 + 2\xi + n_2}, \frac{\xi}{n_1 + 2\xi + n_2}, \frac{3\xi}{n_1 + 2\xi + n_2} \right]$$

> Sum('x[i]', 'i'=1..4) = simplify(sum('x[i]', 'i'=1..4)); # Проверка нормировки

$$\sum_{i=1}^4 x_i = 1$$

Закон Кирхгофа

$$\frac{\partial}{\partial T}(\Delta H_f) = \Delta C_p,$$

где ΔH_f – энтальпия образования данного вещества из простых веществ, а ΔC_p – соответствующее изменение теплоемкости при постоянном внешнем давлении. После деления переменных и интегрирования имеем

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{f_{298}}^0 + \int_{298}^{T_{up}} \Delta C_p dT.$$

Для вычислительных целей используют несколько иную форму:

$$H_T^0 = \Delta H_{f_{298}}^0 + \int_{298}^{T_{up}} C_p dT,$$

где C_p – теплоемкость данного вещества, участника реакции, при постоянном внешнем давлении.

Второе начало термодинамики

$$\frac{\partial}{\partial T} S = \frac{C_p}{T},$$

где S – абсолютная энтропия данного вещества при некоторой температуре. После деления переменных и интегрирования имеем

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^{T_{up}} \frac{C_p}{T} dT.$$

>

Теперь скомбинируем

$$G_T^0 = \mu_T^0 = H_T^0 - TS_T^0,$$

где G_T^0 – так называемая абсолютная вычислительная стандартная энергия Гиббса для i -компонента. Обозначение G_i будет использовано дальше для каждого компонента.

Теплоемкость вещества задается в виде температурного полинома, например, $C_p = a_0 + a_1 T + a_1 T^{-2} + a_3 T^2$ (вид полинома может меняться в зависимости от справочного источника).

> Cr:=a[0]+a[1]*T+a[2]*T^(-2)+a[3]*T^2; #температурный полином теплоемкости

$$C_p := a_0 + a_1 T + \frac{a_2}{T^2} + a_3 T^2.$$

Все необходимые для расчета термодинамические данные взяты из американской базы Thermodynamic Database JANAF 94-1-B-...JANAF 01/12/94.

> Cr_CH4:=subs(a[0]=2.23466,a[1]=0.09693,a[2]=610862.9,a[3]=-2.60253E-5,Cr);#температурный полином теплоемкости CH4

$$C_{p_CH_4} := 2.23466 + 0.09696T + \frac{6.108629 \cdot 10^5}{T^2} - 0.0000260253T^2$$

> Cr_H2O:=subs(a[0]=28.40916,a[1]=0.01247,a[2]=128326.9,a[3]=3.60916E-7,Cr);#температурный полином теплоемкости H2O

$$C_{p_H_2O} := 28.40916 + 0.01247T + \frac{1.283269 \cdot 10^5}{T^2} + 3.60916 \cdot 10^{-7} T^2$$

> Cr_CO:=subs(a[0]=25.84624,a[1]=0.00656,a[2]=111208.2,a[3]=9.81675E-7,Cr);#температурный полином теплоемкости CO

$$C_{p_CO} := 25.84624 + 0.00656T + \frac{1.112082 \cdot 10^5}{T^2} + 9.81675 \cdot 10^{-7} T^2$$

> Cr_H2:=subs(a[0]=31.35707,a[1]=-0.00552,a[2]=-113164.6,a[3]=4.47834E-6,Cr);#температурный полином теплоемкости H2

$$C_{p_H_2} := 31.35707 - 0.00552T - \frac{1.131646 \cdot 10^5}{T^2} + 0.00000447834T^2$$

> H[f,298](CH4):=-74600: # стандартная энтальпия образования CH4

H[f,298](H2O):=-241826: # стандартная энтальпия образования H2O

H[f,298](CO):=-110528.7: # стандартная энтальпия образования CO

H[f,298](H2):=0: # стандартная энтальпия образования H2

S[298](CH4):=186.25856: #стандартная энтропия CH4

S[298](H2O):=188.72256: #стандартная энтропия H2O

S[298](CO):=197.55556: #стандартная энтропия CO

S[298](H2):=130.57056: #стандартная энтропия H2

Теперь, согласно приведенным выше формулам, запишем выражения для стандартных значений энергии Гиббса (химического потенциала) всех участников реакции (1):

$$> G[1]=H[f,298](CH_4)+Int(Cp_CH_4,T = 298.15 .. T)- \\ T*(S[298](CH_4)+Int(Cp_CH_4/T,T = 298.15 .. T));\# G_T^0(CH_4)=\mu_T^0(CH_4)$$

$$> G[1]:=H[f,298](CH_4)+int(Cp_CH_4,T = 298.15 .. T, 'continuous')- \\ T*(S[298](CH_4)+int(Cp_CH_4/T,T = 298.15 .. T, 'continuous')):$$

$$G_1 = -74600 + \int_{298.15}^T \left(2.23466 + 0.09693T + \frac{6.108629 \cdot 10^5}{T^2} - 0.0000260253T^2 \right) dT - \\ - T \left(186.25856 + \int_{298.15}^T \frac{2.23466 + 0.09693T + \frac{6.108629 \cdot 10^5}{T^2} - 0.0000260253T^2}{T} dT \right)$$

$$> G[2]=H[f,298](H_2O)+Int(Cp_H_2O,T = 298.15 .. T)- \\ T*(S[298](H_2O)+Int(Cp_H_2O/T,T = 298.15 .. T));\# G_T^0(H_2O)=\mu_T^0(H_2O)$$

$$> G[2]:=H[f,298](H_2O)+int(Cp_H_2O,T = 298.15 .. T, 'continuous')- \\ T*(S[298](H_2O)+int(Cp_H_2O/T,T = 298.15 .. T, 'continuous')):$$

$$G_2 = -241826 + \int_{298.15}^T \left(28.40916 + 0.01247T + \frac{1.283269 \cdot 10^5}{T^2} + 3.60916 \cdot 10^{-7} T^2 \right) dT - \\ - T \left(188.72256 + \int_{298.15}^T \frac{28.40916 + 0.01247T + \frac{1.283269 \cdot 10^5}{T^2} + 3.60916 \cdot 10^{-7} T^2}{T} dT \right)$$

$$> G[3]=H[f,298](CO)+Int(Cp_CO,T = 298.15 .. T)- \\ T*(S[298](CO)+Int(Cp_CO/T,T = 298.15 .. T));\# G_T^0(CO)=\mu_T^0(CO)$$

$$> G[3]:=H[f,298](CO)+int(Cp_CO,T = 298.15 .. T, 'continuous')- \\ T*(S[298](CO)+int(Cp_CO/T,T = 298.15 .. T, 'continuous')):$$

$$G_3 = -1.105287 \cdot 10^5 + \int_{298.15}^T \left(25.84624 + 0.00656T + \frac{1.112082 \cdot 10^5}{T^2} + 9.81675 \cdot 10^{-7} T^2 \right) dT - \\ - T \left(197.55556 + \int_{298.15}^T \frac{25.84624 + 0.00656T + \frac{1.112082 \cdot 10^5}{T^2} + 9.81675 \cdot 10^{-7} T^2}{T} dT \right)$$

> G[4]=H[f,298](H2)+Int(Cp_H2,T = 298.15 .. T)-
 T*(S[298](H2)+Int(Cp_H2/T,T = 298.15 .. T));# $G_T^0(\text{H}_2) = \mu_T^0(\text{H}_2)$
 > G[4]:=H[f,298](H2)+int(Cp_H2,T = 298.15 .. T, 'continuous')-
 T*(S[298](H2)+int(Cp_H2/T,T = 298.15 .. T, 'continuous')):

$$G_4 = \int_{298.15}^T \left(31.35707 - 0.00552T - \frac{1.131646 \cdot 10^5}{T^2} + 0.00000447834T^2 \right) dT -$$

$$- T \left(130.57056 + \int_{298.15}^T \frac{31.35707 - 0.00552T - \frac{1.131646 \cdot 10^5}{T^2} + 0.00000447834T^2}{T} dT \right)$$

Теперь определим общую функцию Гиббса реакционной системы как сумму функций Гиббса всех участников реакции (1):

$$G = \sum_{i=1}^4 \left(G_i^0 + RT \ln (x_i P_j) \right) n e_i.$$

> eq:=G1=sum((G[i]+R*T*ln(x[i]*Pexp[j]))*ne[i],i = 1..4): #общая
 функция Гиббса реакционной системы

Задаем набор значений внешнего (общего) давления (приведенного к стандартному):

> Pexp:=[1,2,3,4,5,6,7,8,9,10];

$P_{exp} := [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]$

Задаем набор значений температуры (K):

> Texp:=[800,850,900,950,1000,1050,1100];

$T_{exp} := [800, 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100]$

Задаем начальные числа молей и определяем универсальную газовую постоянную:

> n[1]:=1;

n[2]:=1;

R:=8.314;

$n_1 := 1$

$n_2 := 1$

$R := 8.314$

Выбираем значение температуры и подставляем его в выражение для общей энергии Гиббса как верхний предел интегрирования. Получаем выражения для общей энергии Гиббса при всех значениях внешнего давления как функции ξ .

**> for j from 1 to nops(Pexp) do G1[Texp[3],
Pexp[j]]:=solve(value(subs(T=op(3,Texp),eq)),G1) od; # T=900 K**

$$G1_{900.1} := -6.851043917 \cdot 10^5 - 1803.005255\xi + \\ + 14965.20000 \ln \left(\frac{1. - 1.\xi}{2. + 2.\xi} \right) - 14965.20000 \ln \left(\frac{1. - 1.\xi}{2. + 2.\xi} \right) \xi + \\ + 7482.600000\xi \ln \left(\frac{\xi}{2. + 2.\xi} \right) + 22447.80000\xi \ln \left(\frac{3.\xi}{2. + 2.\xi} \right)$$

$$G1_{900.2} := -6.851043917 \cdot 10^5 - 1803.005255\xi + \\ + 14965.20000 \ln \left(\frac{2.(1. - 1.\xi)}{2. + 2.\xi} \right) - 14965.20000 \ln \left(\frac{2.(1. - 1.\xi)}{2. + 2.\xi} \right) \xi + \\ + 7482.600000\xi \ln \left(\frac{2.\xi}{2. + 2.\xi} \right) + 22447.80000\xi \ln \left(\frac{6.\xi}{2. + 2.\xi} \right)$$

$$G1_{900.3} := -6.851043917 \cdot 10^5 - 1803.005255\xi + \\ + 14965.20000 \ln \left(\frac{3.(1. - 1.\xi)}{2. + 2.\xi} \right) - 14965.20000 \ln \left(\frac{3.(1. - 1.\xi)}{2. + 2.\xi} \right) \xi + \\ + 7482.600000\xi \ln \left(\frac{3.\xi}{2. + 2.\xi} \right) + 22447.80000\xi \ln \left(\frac{9.\xi}{2. + 2.\xi} \right)$$

$$G1_{900.4} := -6.851043917 \cdot 10^5 - 1803.005255\xi + \\ + 14965.20000 \ln \left(\frac{4.(1. - 1.\xi)}{2. + 2.\xi} \right) - 14965.20000 \ln \left(\frac{4.(1. - 1.\xi)}{2. + 2.\xi} \right) \xi + \\ + 7482.600000\xi \ln \left(\frac{4.\xi}{2. + 2.\xi} \right) + 22447.80000\xi \ln \left(\frac{12.\xi}{2. + 2.\xi} \right)$$

$$G1_{900.5} := -6.851043917 \cdot 10^5 - 1803.005255\xi + \\ + 14965.20000 \ln \left(\frac{5.(1. - 1.\xi)}{2. + 2.\xi} \right) - 14965.20000 \ln \left(\frac{5.(1. - 1.\xi)}{2. + 2.\xi} \right) \xi + \\ + 7482.600000\xi \ln \left(\frac{5.\xi}{2. + 2.\xi} \right) + 22447.80000\xi \ln \left(\frac{15.\xi}{2. + 2.\xi} \right)$$

$$G_{1_{900.6}} := -6.851043917 \cdot 10^5 - 1803.005255\xi + \\ + 14965.20000 \ln \left(\frac{6.(1.-1.\xi)}{2.+2.\xi} \right) - 14965.20000 \ln \left(\frac{6.(1.-1.\xi)}{2.+2.\xi} \right) \xi + \\ + 7482.600000\xi \ln \left(\frac{6.\xi}{2.+2.\xi} \right) + 22447.80000\xi \ln \left(\frac{18.\xi}{2.+2.\xi} \right)$$

$$G_{1_{900.7}} := -6.851043917 \cdot 10^5 - 1803.005255\xi + \\ + 14965.20000 \ln \left(\frac{7.(1.-1.\xi)}{2.+2.\xi} \right) - 14965.20000 \ln \left(\frac{7.(1.-1.\xi)}{2.+2.\xi} \right) \xi + \\ + 7482.600000\xi \ln \left(\frac{7.\xi}{2.+2.\xi} \right) + 22447.80000\xi \ln \left(\frac{21.\xi}{2.+2.\xi} \right)$$

$$G_{1_{900.8}} := -6.851043917 \cdot 10^5 - 1803.005255\xi + \\ + 14965.20000 \ln \left(\frac{8.(1.-1.\xi)}{2.+2.\xi} \right) - 14965.20000 \ln \left(\frac{8.(1.-1.\xi)}{2.+2.\xi} \right) \xi + \\ + 7482.600000\xi \ln \left(\frac{8.\xi}{2.+2.\xi} \right) + 22447.80000\xi \ln \left(\frac{24.\xi}{2.+2.\xi} \right)$$

$$G_{1_{900.9}} := -6.851043917 \cdot 10^5 - 1803.005255\xi + \\ + 14965.20000 \ln \left(\frac{9.(1.-1.\xi)}{2.+2.\xi} \right) - 14965.20000 \ln \left(\frac{9.(1.-1.\xi)}{2.+2.\xi} \right) \xi + \\ + 7482.600000\xi \ln \left(\frac{9.\xi}{2.+2.\xi} \right) + 22447.80000\xi \ln \left(\frac{27.\xi}{2.+2.\xi} \right)$$

$$G_{1_{900.10}} := -6.851043917 \cdot 10^5 - 1803.005255\xi + \\ + 14965.20000 \ln \left(\frac{10.(1.-1.\xi)}{2.+2.\xi} \right) - 14965.20000 \ln \left(\frac{10.(1.-1.\xi)}{2.+2.\xi} \right) \xi + \\ + 7482.600000\xi \ln \left(\frac{10.\xi}{2.+2.\xi} \right) + 22447.80000\xi \ln \left(\frac{30.\xi}{2.+2.\xi} \right)$$

Соберем выражения для всех давлений в общий список:

> Gp:=[seq(G1[Temp[3],Pexp[j]],j=1..nops(Pexp))]:

Зададим графики зависимостей $G_T = f(\xi)$:

> for i to nops(Pexp) do

colors[i] :=ColorTools:-Color([rand()/1e12, rand()/1e12, rand()/1e12]);

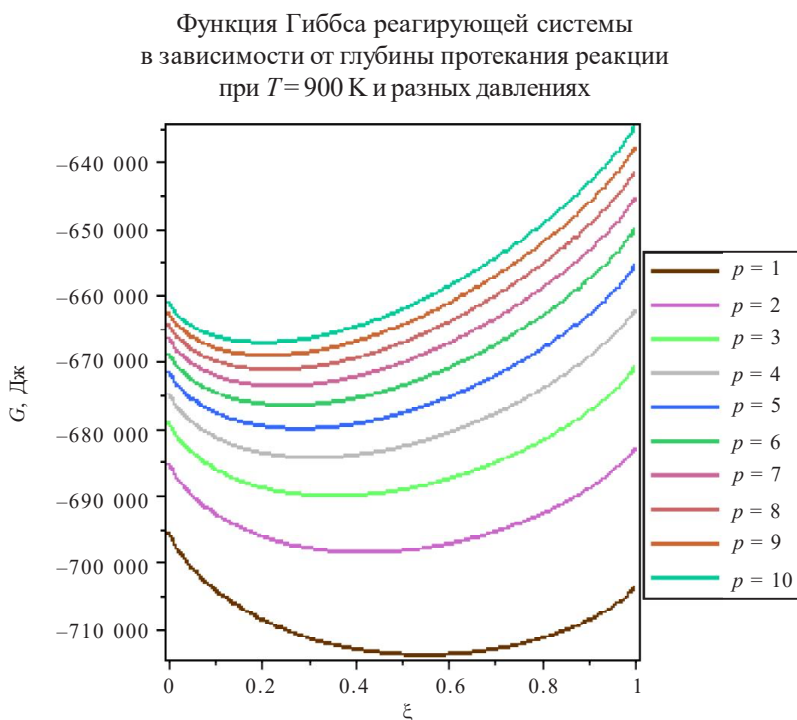
end do:

```
> colors:=seq(colors[i],i=1..nops(Pexp)):
> plotGp:=seq(plot(op(i,Gp),xi=0..1,color=colors[i],legend=cat("p=",
Pexp[i])),i=1..nops(Pexp))):
```

И построим эти графики. Отметим, что минимумы на этих графиках функций соответствуют состоянию равновесия исследуемой реакции в частных условиях закрепления внешних параметров (T , P).

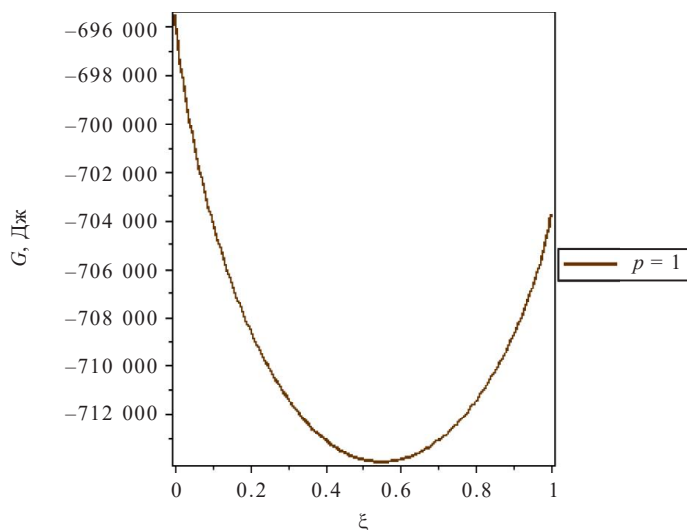
```
> with(plots):
```

```
> display(seq(plotGp[i],i=1..nops(Pexp)),title=cat("Функция Гиббса
реагирующей системы\n в зависимости от глубины\n протекания
реакции при T=",convert(Texp[3],string)," К и разных давлений"),
labels=['xi',"G, Дж"],labeldirections=[HORIZONTAL,VERTICAL],
axes=boxed,legendstyle=[font=[Times,roman,12],location=right],
titlefont=[Arialcyr,OBLIQUE,14]);
```



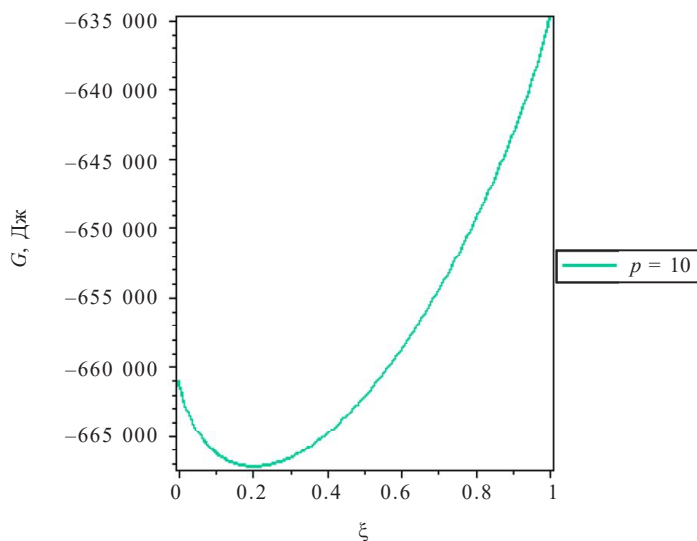
```
> display(plotGp[1],title=cat("Функция Гиббса реагирующей
системы\n в зависимости от глубины\n протекания реакции
при p=",convert(Pexp[1],string)," и T=",convert(Texp[3],string),"
К"),labels=['xi',"G, Дж"],labeldirections=[HORIZONTAL,VERTICAL],
axes=boxed,legendstyle=[font=[Times,roman,12],
location=right],titlefont=[Arialcyr,OBLIQUE,14]);
```

Функция Гиббса реагирующей системы
в зависимости от глубины протекания реакции при $p = 1$ и $T = 900$ К



```
> display(plotGp[10],title=cat("Функция Гиббса реагирующей  
системы\n в зависимости от глубины\n протекания реакции  
при p=",convert(Pexp[10],string)," и T=",convert(Texp[3],string),"  
К"),labels=['xi','G, Дж'],labeldirections=[HORIZONTAL,VERTICAL],  
axes=boxed,legendstyle=[font=[Times,roman,12],location=right],  
titlefont=[Arialcyr,OBLIQUE,14]);
```

Функция Гиббса реагирующей системы
в зависимости от глубины протекания реакции при $p = 10$ и $T = 900$ К



Выбираем теперь значение давления, например 1 атм, и подставляем его в выражение для функции Гиббса системы, а в верхний предел интегрирования последовательно подставляем значения температуры из заданного списка. Получаем выражения для функции Гиббса системы при всех значениях температуры как функции ξ .

```
> eq1:=G2=add((G[i]+R*T*ln(x[i]*Pexp[1]))*ne[i],i = 1..4):
> for j from 1 to nops(Texp) do
G2[Texp[j],Pexp[1]]:=solve(value(subs(T=Texp[j],eq1)),G2) od;
```

$$G_{2_{800.1}} := -6.388101266 \cdot 10^5 + 23178.48363\xi + \\ + 13302.40000 \ln\left(\frac{1.-1.\xi}{2.+2.\xi}\right) - 13302.40000 \ln\left(\frac{1.-1.\xi}{2.+2.\xi}\right)\xi + \\ + 6651.200000\xi \ln\left(\frac{\xi}{2.+2.\xi}\right) + 19953.60000\xi \ln\left(\frac{3.\xi}{2.+2.\xi}\right)$$

$$G_{2_{850.1}} := -6.618011774 \cdot 10^5 + 10710.45999\xi + \\ + 14133.80000 \ln\left(\frac{1.-1.\xi}{2.+2.\xi}\right) - 14133.80000 \ln\left(\frac{1.-1.\xi}{2.+2.\xi}\right)\xi + \\ + 7066.900000\xi \ln\left(\frac{\xi}{2.+2.\xi}\right) + 21200.70000\xi \ln\left(\frac{3.\xi}{2.+2.\xi}\right)$$

$$G_{2_{900.1}} := -6.851043917 \cdot 10^5 - 1803.005255\xi + \\ + 14965.20000 \ln\left(\frac{1.-1.\xi}{2.+2.\xi}\right) - 14965.20000 \ln\left(\frac{1.-1.\xi}{2.+2.\xi}\right)\xi + \\ + 7482.600000\xi \ln\left(\frac{\xi}{2.+2.\xi}\right) + 22447.80000\xi \ln\left(\frac{3.\xi}{2.+2.\xi}\right)$$

$$G_{2_{950.1}} := -7.087110695 \cdot 10^5 - 14352.93468\xi + \\ + 15796.60000 \ln\left(\frac{1.-1.\xi}{2.+2.\xi}\right) - 15796.60000 \ln\left(\frac{1.-1.\xi}{2.+2.\xi}\right)\xi + \\ + 7898.300000\xi \ln\left(\frac{\xi}{2.+2.\xi}\right) + 23694.90000\xi \ln\left(\frac{3.\xi}{2.+2.\xi}\right)$$

$$G_{2_{1000.1}} := -7.326131344 \cdot 10^5 - 26931.76737\xi + \\ + 16628.00000 \ln \left(\frac{1-1.\xi}{2.+2.\xi} \right) - 16628.00000 \ln \left(\frac{1-1.\xi}{2.+2.\xi} \right) \xi + \\ + 8314.000000\xi \ln \left(\frac{\xi}{2.+2.\xi} \right) + 24992.00000\xi \ln \left(\frac{3.\xi}{2.+2.\xi} \right)$$

$$G_{2_{1050.1}} := -7.568030329 \cdot 10^5 - 39533.15462\xi + \\ + 17459.40000 \ln \left(\frac{1-1.\xi}{2.+2.\xi} \right) - 17459.40000 \ln \left(\frac{1-1.\xi}{2.+2.\xi} \right) \xi + \\ + 8729.700000\xi \ln \left(\frac{\xi}{2.+2.\xi} \right) + 26189.10000\xi \ln \left(\frac{3.\xi}{2.+2.\xi} \right)$$

$$G_{2_{1100.1}} := -7.812736512 \cdot 10^5 - 52151.79779\xi + \\ + 18290.80000 \ln \left(\frac{1-1.\xi}{2.+2.\xi} \right) - 18290.80000 \ln \left(\frac{1-1.\xi}{2.+2.\xi} \right) \xi + \\ + 9145.400000\xi \ln \left(\frac{\xi}{2.+2.\xi} \right) + 27436.20000\xi \ln \left(\frac{3.\xi}{2.+2.\xi} \right)$$

Соберем выражения для всех температур в общий список:

> G_T:=[seq(G2[Texp[j],Pexp[1]],j=1..nops(Texp))]:

Зададим графики зависимостей $G_T = f(\xi)$ при $T = \text{const}$:

**> for i to nops(Texp) do # Определение набора цветов графики
с применением библиотеки цветов ColorTools
colors[i] :=ColorTools:-Color([rand()/1e12, rand()/1e12, rand()/1e12]);
end do:**

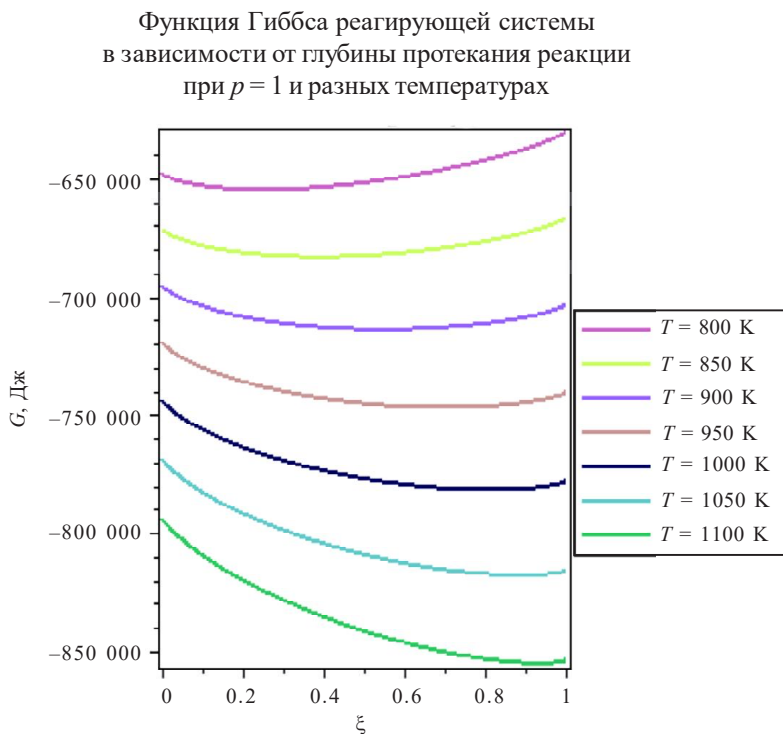
**> colors:=[seq(colors[i],i=1..nops(Texp))]: # список цветов графики
> plot_G_T:=[seq(plot(op(i,G_T),xi=0..1,color=colors[i],
legend=cat("T=",Texp[i]," K")),i=1..nops(Texp))]: # список графиков
при заданных температурах**

И построим эти графики. Отметим, что минимумы на этих графиках функции Гиббса соответствуют состоянию равновесия исследуемой реакции (1) в частных условиях закрепления внешних параметров (T, P).

```

> with(plots):
> display(seq(plot_G_T[i],i=1..nops(Texp)),title=cat("Функция Гиббса
реагирующей системы\n в зависимости от глубины\n протекания
реакции при p= ",convert(Pexp[1],string)," и разных температурах"),
labels=['xi',"G, Дж"],labeldirections=[HORIZONTAL,VERTICAL],
axes=boxed,legendstyle=[font=[Times,roman,12],location=right],
titlefont=[Arialcyr,OBLIQUE,14]);

```

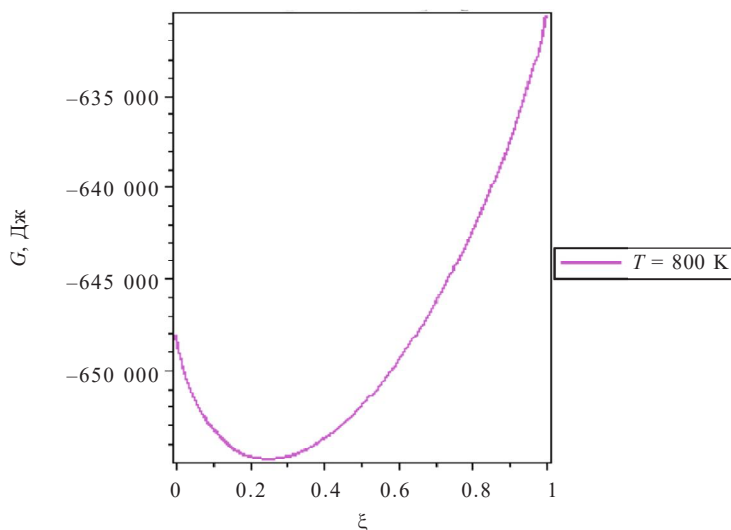


```

> display(plot_G_T[1],title=cat("Функция Гиббса реагирующей
системы\n в зависимости от глубины\n протекания реакции
при p= ",convert(Pexp[1],string)," и T=",convert(Texp[1],string),"
K"),labels=['xi',"G, Дж"],labeldirections=[HORIZONTAL,VERTICAL],
axes=boxed,legendstyle=[font=[Times,roman,12],location=right],
titlefont=[Arialcyr,OBLIQUE,14]);

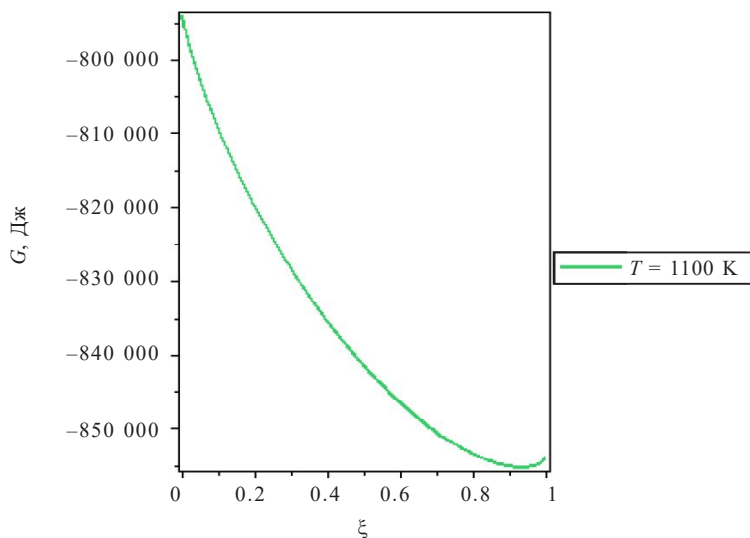
```

Функция Гиббса реагирующей системы
в зависимости от глубины протекания реакции при $p = 1$ и $T = 800$ К



```
> display(plot_G_T[7],title=cat("Функция Гиббса реагирующей
системы\n в зависимости от глубины\n протекания реакции
при p= ",convert(Pexp[1],string)," и T=",convert(Texp[7],string),"
K"),labels=['xi','G, Дж'],labeldirections=[HORIZONTAL,VERTICAL],
axes=boxed,legendstyle=[font=[Times,roman,12],location=right],
titlefont=[Arialcyr,OBLIQUE,14]);
```

Функция Гиббса реагирующей системы
в зависимости от глубины протекания реакции при $p = 1$ и $T = 1100$ К



Теперь найдем точные равновесные значения глубин протекания реакции при разных внешних условиях. Для этого надо только решить уравнение

$$\frac{\partial}{\partial \xi} G = 0,$$

соответствующее равновесию в выбранных изобарно-изотермических условиях протекания химической реакции.

Сначала для условий, когда температура зафиксирована как $T = 1000$ К, а давление закрепляется последовательно из списка давлений!

```
>
> i:='i': for i from 1 to nops(Gp) do Dif_Gp[i]:=diff(Gp[i],xi) od:
> Dif_Gp:=[seq(Dif_Gp[i],i=1..nops(Gp))]:
> i:='i': for i from 1 to nops(Dif_Gp) do xi[i]:=fsolve(Dif_Gp[i],xi,0..1) od:
> xi:=[seq(xi[i],i=1..nops(Pexp))];

ξ := [0.5502167245, 0.4223372619, 0.3555693113, 0.3129170069,
0.2826629163, 0.2597701558, 0.2416681020, 0.2268895227,
0.2145279095, 0.2039889874]

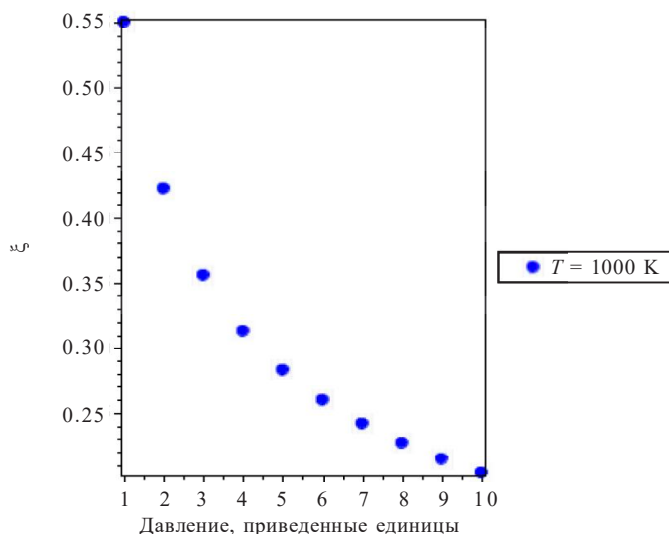
> pair:=(Pexp,xi)->[Pexp,xi];
pair := (Pexp, ξ) → [Pexp, ξ]

> A:=zip(pair,Pexp,xi);

A := [[1, 0.5502167245], [2, 0.4223372619], [3, 0.35556993113],
[4, 0.3129170069], [5, 0.2826629163], [6, 0.2597701558], [7, 0.2416681020],
[8, 0.2268895227], [9, 0.2145279095], [10, 0.2039889874]]

> plot(A,labels=["Давление, приведенные единицы",'xi'],
labeldirections=[HORIZONTAL,VERTICAL],style=point,symbol=solidcircle,
symbolsize=16,color=blue,legend=cat("T=",convert(Texp[5],string),"
K"),title=cat("Зависимость глубины протекания реакции (1)\n
от общего давления при T= ",convert(Texp[5],string)," K"),
axes=boxed,legendstyle=[font=[Times,roman,12],
location=right],titlefont=[Arialcyr,OBLIQUE,14]);
```

Зависимость глубины протекания реакции (1)
от общего давления при $T = 1000$ К



Теперь для условий, когда давление зафиксировано как $P = 1$ атм, а температура закрепляется последовательно из списка температур!

```
> i:='i':xi:='xi':
> for i from 1 to nops(G_T) do Dif_G_T[i]:=diff(G_T[i],xi) od:
> Dif_G_T:=[seq(Dif_G_T[i],i=1..nops(G_T))]:
> i:='i': for i from 1 to nops(Dif_G_T) do xi[i]:=fsolve(Dif_G_T[i],xi,0..1) od:
> xi:=[seq(xi[i],i=1..nops(Texp))];

ξ := [0.2512743170, 0.3909369952, 0.5502167245, 0.6989002172,
      0.8126244782, 0.8873740517, 0.9324663143]

> pair:=(Texp,xi)->[Texp,xi];
      pair := (Texp, ξ) → [Texp, ξ]

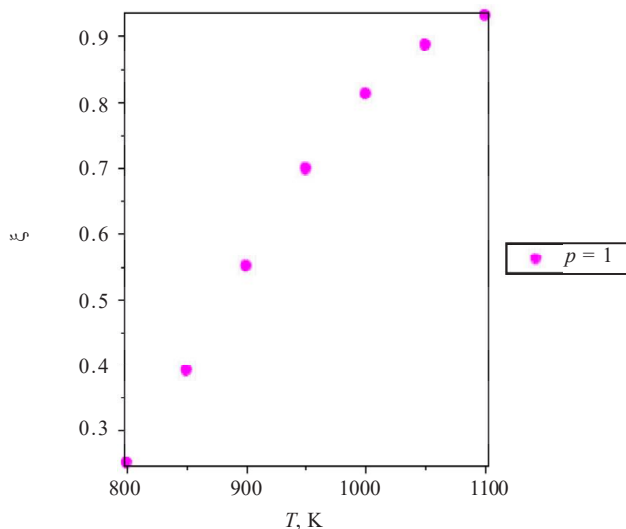
> B:=zip(pair,Texp,xi);

B := [[800, 0.2512743170], [850, 0.3909369952],
      [900, 0.5502167245], [950, 0.6989002172], [1000, 0.8126244782],
      [1050, 0.8873740517], [1100, 0.9324663143]]

> plot(B,labels=["T, K",'xi'],labeldirections=[HORIZONTAL,
VERTICAL],style=POINT,symbol=SOLIDCIRCLE,symbolsize=16,
color=magenta,legend=cat("p=",convert(Pexp[1],string)),title=cat
("Зависимость глубины протекания реакции (1)\n от температуры
```

```
при p=", convert(Pexp[1],string)), axes=boxed, legendstyle=
[font=[Times,roman,12], location=right],titlefont=[Arialcyr,OBLIQUE,14]);
```

Зависимость глубины протекания реакции (1)
от температуры при $p = 1$



```
> xi:= 'xi':i:= 'i':
```

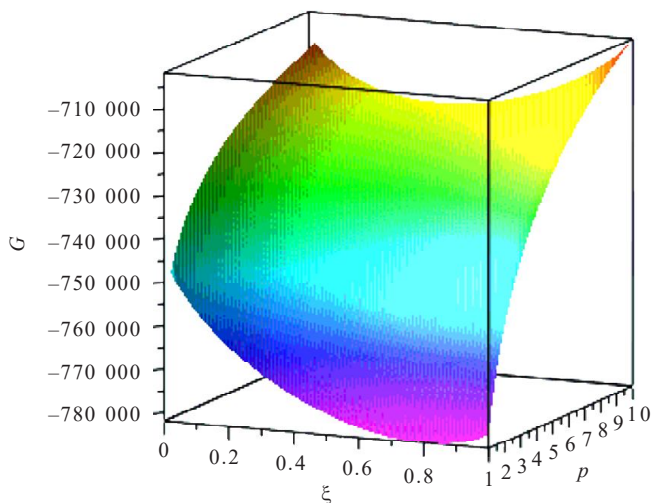
```
> G[T,p]:=sum((G[i]+R*T*ln(x[i]*Ptot))*ne[i],i = 1..4):# Функция Гиббса  
реакции (1) в зависимости от температуры,  $\xi$  и общего давления
```

```
> G[Texp[5],p]:=subs(T=op(5,Texp),G[T,p]): # Функция Гиббса  
реакции (1) в зависимости от общего давления и при  $T = 1000$  К
```

```
> G[T,Pexp[10]]:=subs(Ptot=Pexp[1],G[T,p]): # Функция Гиббса  
реакции (1) в зависимости от температуры и при  $P = 1$  атм
```

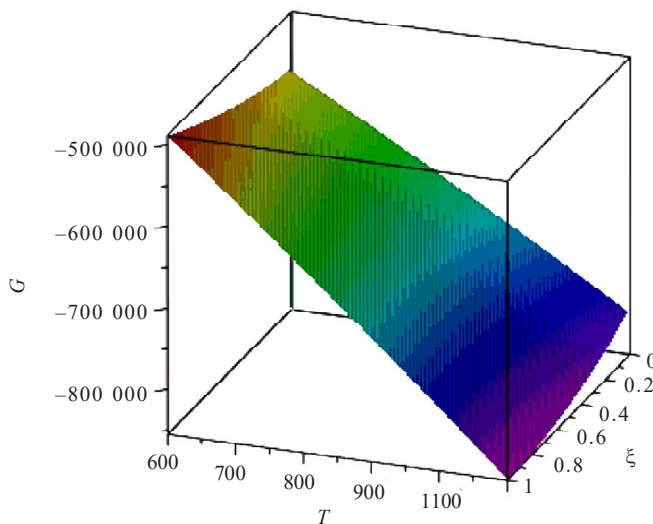
```
> plot3d(G[Texp[5],p],xi=0..1,Ptot=1..10,shading=ZHUE,  
style=patchnogrid,axes=boxed,orientation=[-66,79],labels=['xi','p','G'],  
title=cat("Функция Гиббса реакции (1)\n в зависимости  
от общего давления\n и координаты реакции при T=",  
convert(Texp[3],string), " K"),titlefont=[Arialcyr,OBLIQUE,14]);
```

Функция Гиббса реакции (1) в зависимости
от общего давления и координаты реакции при $T = 900$ К



```
> plot3d(G[T,Pexp[10]],xi=0..1,T=600..1100,shading=ZHUЕ,  
style=patchnogrid,axes=boxed,orientation=[20,66],labels=['xi','T','G'],title=cat  
( "Функция Гиббса реакции (1)\n в зависимости от температуры\n  
и координаты реакции при p=",convert(Pexp[1],string)),  
titlefont=[Arialcyr,OBLIQUE,14]);
```

Функция Гиббса реакции (1) в зависимости
от температуры и координаты реакции при $p = 1$



>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Герасимов Я. И. Термодинамика растворов / Я. И. Герасимов, В. А. Гейдерих. – М. : Изд-во МГУ, 1980.

Глазов В. М. Основы физической химии / В. М. Глазов. – М. : Высш. шк., 1981.

Еремин Е. Н. Основы химической термодинамики / Е. Н. Еремин. – М. : Высш. шк., 1978.

Еремин В. В. Основы физической химии / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунин. – Т. 1 : Теория. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2013. – ISBN 978-5-9963-0535-3.

Еремин В. В. Основы физической химии / В. В. Еремин, И. А. Успенская, С. И. Каргов, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунин. – Т. 2 : Задачи. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2013. – ISBN 978-5-9963-0536-0.

Жуховицкий А. А. Физическая химия / А. А. Жуховицкий Л. А. Шварцман. – М. : Металлургия, 1976.

Курс физической химии / под общ. ред. Я. И. Герасимова. – М. : Химия, 1969. – Т. 1, 2.

Полторак О. М. Термодинамика в физической химии / О. М. Полторак. – М. : Высш. шк., 1991.

Пригожин И. Современная термодинамика / И. Пригожин, Д. Кондепуди. – М. : Мир, 2002. – ISBN 5-03-003538-9.

Стромберг А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М. : Высш. шк., 2001. – ISBN 5-06-003627-8.

Эткинс П. Физическая химия : в 3 ч. / П. Эткинс, Дж. де Паула. – М. : Мир, 2007. – ISBN 5-03-003786-1.

Учебное издание

Серия «Учебник УрФУ»

Зуев Андрей Юрьевич
Цветков Дмитрий Сергеевич

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Учебник

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *Т. А. Федорова*
Корректор *Т. А. Федорова*
Компьютерная верстка *Г. Б. Головина*

Подписано в печать 22.10.2020. Формат 70×100/16.
Бумага офсетная. Цифровая печать.
Уч.-изд. л. 9,5. Усл. печ. л. 14,84. Тираж 150 экз. Заказ 114.

Издательство Уральского университета.
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

ДЛЯ ЗАМЕТОК

