

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия – наука о закономерностях протекания химических процессов и химических явлений. Она объясняет эти явления на основе фундаментальных положений физики и стремится к количественному описанию этих процессов.

Объектами ее являются любые системы, в которых могут протекать химические превращения. Физическая химия изучает происходящие в этих системах изменения, сопровождающиеся переходом химической формы движения в различные физические формы движения – тепловую, электрическую, лучистую и др. Таким образом, физическая химия изучает химические процессы не сами по себе, а в неразрывной связи с сопровождающими их физическими явлениями – выделением (поглощением) теплоты, энергии излучения, прохождением электрического тока и т.д.

К главным задачам физической химии можно отнести изучение и объяснение основных закономерностей, определяющих направленность химических процессов, скорость их протекания, влияние на них среды, примесей, излучения и т.п., условия получения максимального выхода продуктов. Для современной физической химии центральной является проблема установления связи между строением вещества и его реакционной способностью.

Название науки – физическая химия – отражает как историю возникновения ее на стыке двух наук – физики и химии, так и в значительно большей мере то, что она широко использует теоретические и экспериментальные методы физики при исследовании химических явлений.

При решении основных задач физическая химия пользуется следующими методами физики:

- 1) *Термодинамический метод* – применяется для исследования направленности процессов, законов химических и фазовых равновесий. Метод позволяет количественно связывать различные свойства и рассчитывать одни из этих свойств на основании опытных величин других свойств.
- 2) *Метод статистической физики* – дает возможность рассчитать свойства макроскопических тел, исходя из свойств частиц, образующих эти тела.
- 3) *Квантово-механический метод* – устанавливает способ описания и законы движения микрочастиц, а также связь величин, характеризующих частицы и системы, с физическими величинами, непосредственно измеряемыми на опыте.

Физическая химия включает несколько разделов, характеризующих направление развития этой науки и определяющих ее предмет. Это в первую очередь **химическая термодинамика** с ее основными законами и учением о растворах. Сюда же относят и термодинамику необратимых процессов, которая по существу является границей раздела между термодинамикой и кинетикой.

Химическая кинетика и катализ изучает скорости протекания химических процессов как в гомогенных, так и в гетерогенных системах, в замкнутом объеме и в потоке, влияние внешних условий на скорость и механизм реакций. В этот раздел включают **фотохимию**, исследующую взаимодействие излучения с веществами, участвующими в химических превращениях.

Электрохимия исследует физико–химические свойства ионных систем, а также явления, возникающие на границе двух фаз с участием заряженных частиц.

Законы термодинамики и полученные на их основе общие соотношения являются основой физической химии. Поэтому изучение физической химии начинают с феноменологической термодинамики.

Характерная для физической химии особенность – применение методов физики при изучении химических явлений – отмечалась уже М.В. Ломоносовым, от которого и ведет начало само название науки «Физическая химия». Соответствующий курс впервые был прочитан М.В. Ломоносовым для студентов в 1752-1753 гг. Им же написан и первый учебник по физической химии – «истинной физической химии для учащейся молодежи».

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.

Классическая термодинамика (дословно – наука о движении тепла) относится к разделу физических наук, в которых не рассматривается атомная структура материи. Ее основной объект – взаимопревращения различных видов энергии, главным образом теплоты и работы.

Термодинамика – наука, изучающая свойства энергии и законы ее превращения, а также направление и пределы самопроизвольного протекания различных процессов в данных условиях. Термодинамика рассматривает лишь те объекты, которые состоят из большого количества

частиц (молекул, атомов, ионов и т.д.), т.е. *макроскопические объекты*; отдельные частицы не являются предметом ее изучения.

Химическая термодинамика – раздел физической химии, посвященный изучению макроскопических химических систем и процессов на основе общих законов взаимопревращения теплоты, различных видов работы и энергии. Основное содержание настоящего курса составляет исследование закономерностей теплового движения в равновесных системах и при переходе систем в равновесие. При этом возможны два метода исследования – *термодинамический* и *статистический*. Первый, *термодинамический*, не учитывает конкретную природу веществ, квантование энергии, не опирается ни на какие модельные представления об атомно–молекулярной структуре веществ, т.е. является феноменологическим методом, устанавливающим связи между непосредственно наблюдаемыми величинами. Вторым, *статистический* метод, основанный на учете строения вещества и квантовых эффектов, позволяет предсказать макроскопическое поведение на основе анализа процессов, происходящих на микроскопическом уровне. Этот метод составляет предмет *статистической термодинамики*.

1.1. Система.

Термодинамический метод характеризуется тем, что для него объектом исследования является тело или группа тел, произвольно выделяемая нами из внешнего мира. **Термодинамическая система** – совокупность тел, могущих энергетически взаимодействовать между собой и с другими телами и обмениваться с ними веществом. Таким образом, окружающий мир термодинамика делит на две части: систему—любой материальный объект, выделенный для исследования, и окружающую среду. Система отделена от окружающей среды *граничной (контрольной)* поверхностью, реально существующей или воображаемой. Термодинамическая система всегда является *макроскопической* и находится в состоянии *термодинамического равновесия* (в системе не только все параметры постоянны во времени, но и нет стационарных потоков вследствие действия каких-нибудь внешних источников).

Термодинамической системой может быть что угодно: колба с веществом, реактор, кусок металла или сплава, газ в объеме, раствор, твердое тело, система электрических зарядов, расплавы солей и металлов, ректификационная колонна, плазма.

По способу взаимодействия системы с окружающей средой (иначе, по пропускной способности граничной поверхности) или другими системами различают:

- а) *изолированные системы*, которые не обмениваются энергией и веществом;
- б) *закрытые системы*, которые не обмениваются веществом, но обмениваются энергией;
- в) *открытые системы*, в которых имеет место обмен веществом и энергией;
- г) *адиабатические системы*, в которых отсутствует теплообмен с другими системами.

С целью указания способа обмена энергией и веществом применяют понятия *теплового (термического)*, *механического* и *диффузионного контактов*:

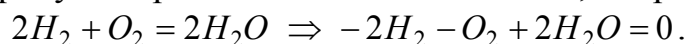
открытая система имеет диффузионные контакты с внешней средой, для изолированной системы любые с ней контакты невозможны.

Влияние свойств внешней среды на свойства системы зависят от перечисленных свойств граничной поверхности. *Внешняя среда выполняет при этом роль источника или поглотителя энергии и вещества, обладающего неограниченной емкостью.* Термодинамические системы могут быть гомогенными, гетерогенными, изотермическими, изобарическими, адиабатическими и т.д., т.е. находиться в различных состояниях.

Следует отметить, что закрытая система может изменять свой состав, если в ней протекает химическая реакция, которую символически можно записать в виде

$$\sum \nu_i A_i = 0,$$

где A_i – некоторое химическое соединение, ν_i – стехиометрический коэффициент; причем для исходных веществ значения ν_i берутся со знаком «минус», а для продуктов реакции со знаком «плюс», например



Это уравнение показывает, что при протекании реакции в системе число молей водорода уменьшилось на 2, кислорода на 1, а число молей воды увеличилось на 2.

1.2. Параметры и состояние системы.

Все макроскопические признаки, характеризующие систему и ее отношение к окружающей среде, называются *макроскопическими параметрами* или *параметрами системы*. ***Термодинамические параметры*** – *физические величины, характеризующие состояние термодинамической системы* (температура, объем, плотность, давление, масса, намагниченность, электрическая поляризация, теплоемкость при постоянном объеме и другие), т.е. любые признаки, имеющие количественную меру и

относящиеся к системе в целом или к ее макроскопическим частям (кроме характеристик потоков энергии и массы, в размерность которых входит время). Свойства, заимствованные термодинамикой у физики, химии, техники рассматриваются в зависимости от типичной термодинамической характеристики – температуры.

Величины, *количественно выражающие термодинамические параметры (свойства)*, называют также *термодинамическими переменными*. Поскольку все они взаимосвязаны, их разделяют на *независимые переменные* и *функции*, что эквивалентно делению математических величин на аргументы и функции. Параметры, поддающиеся прямому измерению, считаются *основными* (температура, давление, плотность, объем, концентрация). Внутренняя энергия, энтропия, энтальпия и другие аналогичные параметры считаются *функциями основных параметров*. Так как параметры взаимосвязаны, то для характеристики состояния системы достаточно задать только определенное число переменных. Эти переменные называют *независимыми*, остальные рассматриваются как функции независимых переменных. Таким образом, *одна и та же характеристика в зависимости от контекста может называться термодинамической величиной, переменной, параметром, функцией или просто свойством*.

Параметры разделяют на ***внешние*** и ***внутренние***. *Внешние параметры – это величины, определяемые положением не входящих в систему тел* (объем, магнитная индукция, напряженность электрического поля, если система находится в соответствующих полях):

$$\{a_i\} \equiv (a_1, a_2, \dots, a_n).$$

Внешние параметры являются функциями координат внешних тел.

Внутренние параметры – это величины, определяемые совокупным движением и распределением в пространстве входящих в систему частиц (температура, давление, внутренняя энергия, плотность, поляризованность, намагниченность):

$$\{b_i\} \equiv (b_1, b_2, \dots, b_m).$$

Поскольку само пространственное расположение входящих в систему частиц – атомов и молекул – зависит от расположения внешних тел, то ***внутренние параметры определяются положением и движением частиц системы и значением внешних параметров***.

Естественно, что величины внутренних параметров зависят от внешних параметров. В зависимости от условий, в которых находится система, одна и та же величина может являться как внешним, так и внутренним параметром. Так, при фиксированном положении стенок сосуда объем V является внешним параметром, а давление P – внутренним; в

условиях же, когда система находится в сосуде с подвижным поршнем, P становится внешним параметром, а V – внутренним. Число внешних параметров всегда должно быть меньше или равно числу внутренних параметров, т.е. $n \leq m$.

Все термодинамические параметры системы разделяют на **экстенсивные** и **интенсивные**. *Параметры, пропорциональные массе данной системы, значение которых равно сумме значений таких же параметров отдельных частей системы, называются экстенсивными параметрами* (объем, внутренняя энергия, энтропия, энтальпия, энергии Гиббса и Гельмгольца). *Термодинамические параметры, не зависящие от массы термодинамической системы, называются интенсивными параметрами* (давление, температура, концентрация, химический потенциал и др.). Интенсивные величины имеют тенденцию к выравниванию по всему объему системы.

Экстенсивные параметры характеризуют систему как целое, в то время как интенсивные параметры могут принимать определенные значения в каждой точке системы. Экстенсивные величины, деленные на объем системы, называют **плотностями**, деленные на количество вещества – **молярными свойствами или величинами**, а на массу – **удельными свойствами**. Очевидно, что *плотности, молярные и удельные свойства, также как и частные от деления друг на друга экстенсивных величин, являются интенсивными величинами*.

Интенсивные параметры отражают физико-химическую индивидуальность вещества, а экстенсивные – конкретный, представленный образец вещества. Как следует из определения экстенсивных параметров, они обладают свойством **аддитивности**. Именно благодаря существованию экстенсивных (аддитивных) величин в термодинамике возможны расчеты свойств сложных систем по свойствам их частей или составляющих веществ. Имея данные об интенсивных (удельных или молярных) свойствах ряда веществ, можно по определенным правилам конструировать из них разнообразные сложные системы и теоретически предсказывать их равновесные свойства.

*Совокупность независимых термодинамических параметров определяет **состояние системы**. Состояние, в которое приходит система при постоянных внешних условиях, характеризующееся неизменностью во времени термодинамических параметров и отсутствием в системе потоков вещества и теплоты, называется **равновесным термодинамическим состоянием**. При термодинамическом равновесии выполняются условия механического, термического и химического равновесия* (постоянство во всем объеме системы давления, температуры, химиче-

ского потенциала). Равновесное состояние системы носит динамический характер.

Термодинамические параметры характеризуют данное состояние системы, т.е. состояние системы в данный момент и не дают сведений о предыстории системы. Следовательно, при переходе системы из одного состояния в другое изменение ее свойств не зависит от пути перехода, а определяется лишь конечным и начальным ее состояниями, т.е. значениями термодинамических параметров в этих равновесных состояниях.

1.3. Термодинамический процесс.

*Изменение состояния системы, характеризующееся изменением ее термодинамических параметров, называется **термодинамическим процессом**.* Иными словами, если система переходит из исходного состояния в конечное, отличное от исходного, то совершается процесс. Чаще всего в термодинамике рассматриваются следующие процессы:

- 1) *изотермический* ($T = \text{const}$), {греческое therme – жар, теплота};
- 2) *изобарный* ($p = \text{const}$), {греческое baros – тяжесть, вес};
- 3) *изохорный* ($V = \text{const}$), {греческое chora – пространство};
- 4) *изобарно-изотермический* ($p = \text{const}, T = \text{const}$);
- 5) *изохорно-изотермический* ($V = \text{const}, T = \text{const}$);
- 6) *адиабатический* (отсутствует обмен теплотой между системой и внешней средой).

Процесс, в результате которого система, выйдя из начального состояния и претерпев ряд превращений, вновь в него возвращается, называется *круговым процессом* или *циклом*.

Изменение состояния системы может происходить при различных условиях. Поэтому различают в первую очередь **равновесные (квазистатические)** и **неравновесные** процессы. *Процесс, рассматриваемый как непрерывный ряд равновесных состояний системы, называется **равновесным процессом**.* При равновесном процессе все параметры системы меняются бесконечно медленно, так что система все время находится в состоянии равновесия.

Чтобы термодинамический процесс осуществлялся квазистатически (равновесно), необходимо выполнение следующих условий:

1. Бесконечно малая разность действующих и противодействующих сил (например, давление в системе на бесконечно малую величину отличается от внешнего давления).
2. Бесконечно медленное течение процесса.

3. Совершение максимальной работы (при неравновесном процессе работа всегда меньше, чем при равновесном и может быть равной нулю – например, расширение идеального газа в вакуум).
4. Изменение внешней силы на бесконечно малую величину меняет направление процесса на обратный.
5. Абсолютные значения работ прямого и обратного процессов одинаковы, а их пути совпадают.

Процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное называется **релаксацией**, а продолжительность этого процесса – **временем релаксации**. У различных процессов время релаксации неодинаково: от 10^{-7} секунды для установления равновесного давления в газе до нескольких лет при выравнивании концентраций в твердых сплавах.

Следует отметить, что реальные процессы протекают при нарушении равновесия между системой и окружающей средой, при этом возникают потоки энергии и или вещества внутри системы, нарушая в ней равновесие. *Поэтому реальные процессы, протекающие с нарушением равновесного состояния системы, являются **неравновесными**. В классической (феноменологической) термодинамике изучаются только равновесные процессы.* Выводы, полученные термодинамикой для равновесных процессов, играют в ней роль своего рода предельных теорем.

Физически бесконечно медленным или квазистатическим (равновесным) изменением какого-либо параметра «а» называют такое его изменение со временем, когда скорость изменения da/dt значительно меньше средней скорости изменения этого параметра при релаксации (здесь t – время). Если при релаксации параметр «а» изменился на Δa , а время релаксации τ , то при **равновесных процессах**

$$\frac{da}{dt} \ll \frac{\Delta a}{\tau}$$

Если изменение параметра «а» происходит за время t , меньшее или равное времени релаксации τ , так что

$$\frac{da}{dt} \leq \frac{\Delta a}{\tau}$$

то такой процесс является **неравновесным** или **нестатическим**.

Кроме понятий равновесных (квазистатических) и неравновесных процессов в термодинамике все процессы делят на **обратимые** и **необратимые**. *Обратимый термодинамический процесс – процесс перехода термодинамической системы из одного состояния в другое, который может протекать как в прямом, так и в обратном направлении через те же промежуточные состояния без каких бы то ни было изменений в окружающей среде.* Если же процесс перехода системы из одного со-

стояние в другое нельзя осуществить в прямом и обратном направлениях без изменения в окружающей среде, то его называют **необратимым** процессом. *Очевидно, что **равновесный процесс всегда обратим, а обратимый процесс всегда протекает равновесным путем.***

Примеры необратимых процессов:

1. *Процесс теплопередачи при конечной разности температур необратим.* Обратимый процесс (как равновесный) начинается с состояния равновесия. Наличие разности температур указывает на неравновесность (нестатичность) процесса.
2. *Расширение газа в вакуум необратимо,* поскольку при таком расширении не совершается работа, а сжать газ так, чтобы не совершить работы, невозможно.
3. *Процесс диффузии газов необратим.* Если в сосуде с двумя различными газами, разделенными перегородкой, убрать перегородку, то каждый газ будет диффундировать в другой. Для разделения газов каждый из них нужно сжимать. Чтобы они не нагревались, необходимо отнять у них теплоту и превратить в работу, что невозможно без изменения в окружающей среде (второй закон термодинамики).

1.4. Функции состояния.

При изучении изменения свойств системы в процессе используется *метод функций*. Различают функции состояния и функции перехода (процесса).

Функции состояния – функции независимых параметров, определяющих равновесное состояние термодинамической системы, т.е. это величины, не зависящие от предыстории системы и полностью определяемые ее состоянием в данный момент. Изменение термодинамических функций состояния в процессе перехода от начального состояния (1) до конечного состояния (2) не зависит от пути (характера процесса), а определяется только разностью значений данной функции в конечном и начальном состоянии.

Например, давление газа – однозначная функция объема и температуры. В то же время работа может зависеть от пути перехода системы в конечное состояние, поэтому она является функцией процесса, а не состояния.

Другими словами, если Φ – функция состояния, то

$$\int_{(1-2)} d\Phi = \int_1^2 d\Phi = \Phi_2 - \Phi_1.$$

Функциями состояния являются внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца и др. *Поскольку изменение функции состояния не зависит от пути перехода, то бесконечно малое изменение функции состояния является полным дифференциалом.*

Полный дифференциал функции нескольких переменных $Z = Z(x_1, x_2, \dots, x_k)$ равен

$$dZ = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq x_i} dx_i. \quad (1.1)$$

Термодинамические функции чаще рассматриваются как функции двух переменных $Z = Z(x, y)$ и их дифференциал записывается в форме

$$dZ = Mdx + Ndy \quad (1.2)$$

При рассмотрении соотношений вида (1.2) самым важным будет *установить, является ли полным дифференциал функции Z .*

Если dZ – полный дифференциал, то величина изменения функции Z при переходе из состояния (1) в состояние (2) равно разности значений функции Z в этих состояниях:

$$\int_1^2 dZ = Z_2 - Z_1.$$

Если dZ не является полным дифференциалом, то величина изменения функции Z при переходе из состояния (1) в состояние (2) будет различной в зависимости от того, по какому пути осуществляется переход. *Функции, величина изменения которых зависит от пути процесса, называются функциями процесса (теплота, работа).*

Далее, если $dZ = Mdx + Ndy$ является полным дифференциалом, то

$$M = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y \text{ и } N = \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x.$$

Тогда в соответствии с теоремой Бернулли-Эйлера для функции $Z = Z(x, y)$ значение ее второй производной не зависит от порядка дифференцирования

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

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y. \quad (1.4)$$

Таким образом, *если для дифференциального соотношения типа (1.2) выполняется соотношение (1.4), то дифференциал dZ является полным дифференциалом, а функция Z является функцией состояния.*

Если же условие (1.4) не выполняется, то в уравнении (1.2) dZ не является полным дифференциалом, а функция Z будет функцией процесса. Следует иметь в виду, что для дифференциала функции процесса dZ можно найти такую функцию $\lambda(x,y)$, умножением на которую дифференциал функции процесса dZ превращается в полный дифференциал функции состояния $R(x,y)$:

$$dZ \cdot \lambda(x, y) = dR(x, y).$$

Такую функцию $\lambda(x,y)$ называют *интегрирующим множителем*. (Например, величина $1/T$ является интегрирующим множителем для dQ , где Q – теплота (функция процесса), а $dS = dQ/T$ – полный дифференциал функции состояния энтропии).

Следует отметить также, что Z является функцией состояния, если в круговом (циклическом) процессе ее изменение равно нулю:

$$\Delta Z = \oint \delta Z = 0.$$

1.5. Уравнения состояния.

Параметры, совокупностью которых определяется состояние системы, связаны друг с другом. При изменении одного из них изменяется по крайней мере хотя бы еще один. *Эта взаимосвязь параметров находит выражение в функциональной зависимости термодинамических параметров.*

Уравнение, связывающее термодинамические параметры системы в равновесном состоянии (например, для однородного тела – давление, объем, температура) **называется уравнением состояния**. Общее число уравнений состояния системы равно числу ее степеней свободы (вариантности равновесной системы), т.е. числу независимых параметров, характеризующих состояние системы.

При изучении свойств равновесных систем термодинамика прежде всего рассматривает свойства простых систем. **Простой системой** называют систему с постоянным числом частиц, состояние которой определяется только одним внешним параметром «а» и температурой, т.е. простая система—это однофазная система, определяемая двумя параметрами.

Так, уравнение

$$f(p, V, T) = 0$$

является уравнением состояния чистого вещества при отсутствии внешних электрических, магнитных, гравитационных полей. Графически уравнение состояния выразится поверхностью в координатах P - V - T , которую называют *термодинамической поверхностью*. Каждое состояние

системы на такой поверхности изобразится точкой, которую называют **фигуративной точкой**. При изменении состояния системы фигуративная точка перемещается по термодинамической поверхности, описывая некоторую кривую. Термодинамическая поверхность представляет геометрическое место точек, изображающих равновесное состояние системы в функциях от термодинамических параметров.

Вывести уравнение состояния на основе законов термодинамики нельзя; они или устанавливаются из опыта, или находятся методами статистической физики.

Уравнения состояния связывают температуру T , внешний параметр a_i (например, объем) и какой-либо равновесный внутренний параметр b_k (например, давление).

Если внутренним параметром b_k является внутренняя энергия U , то уравнение

$$U = U(a_1, \dots, a_i, T)$$

называется уравнением энергии или калорическим уравнением состояния.

Если внутренним параметром b_k является сопряженная внешнему параметру a_i сила A_i (например, давление P является силой объема V), то уравнение

$$A_i = A_i(a_1, \dots, a_i, T)$$

называется термическим уравнением состояния.

Термические и калорические уравнения состояния простой системы имеют вид:

$$A = A(a, T) \text{ и } U = U(a, T).$$

Если $A = P$ (давление) и, следовательно, $a = V$ (объем системы), то уравнения состояния системы запишутся соответственно:

$$P = P(V, T) \text{ и } U = U(V, T).$$

Например, при изучении газообразного состояния используют понятие идеального газа. *Идеальный газ* представляет собой совокупность материальных точек (молекул или атомов), находящихся в хаотическом движении. Эти точки рассматриваются как абсолютно упругие тела, обладающие нулевым объемом и не взаимодействующие между собой.

Для такой простой системы как идеальный газ **термическим уравнением состояния является уравнение Клапейрона-Менделеева**

$$PV = nRT, \quad (1.5)$$

где P – давление, Па; V – объем системы, м³; n – количество вещества, моль; T – термодинамическая температура, К; R – универсальная газовая постоянная.

$$R = 8.31447 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 1.9872 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 8.2057 \cdot 10^{-2} \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Калорическим уравнением состояния идеального газа является закон Джоуля о независимости внутренней энергии идеального газа от объема при постоянной температуре:

$$\Delta U = \int_1^2 C_V dT, \quad (1.6)$$

где C_V – теплоемкость при постоянном объеме. Для одноатомного идеального газа C_V не зависит от температуры, поэтому

$$U_2 - U_1 = C_V (T_2 - T_1),$$

или, если $T_1 = 0 \text{ К}$, то $U - U_0 = C_V T$.

Для реальных газов эмпирически установлено более 150 термических уравнений состояния. Наиболее простым из них и качественно правильно передающим поведение реальных газов даже при переходе их в жидкость является *уравнение Ван-дер-Ваальса*:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT, \quad (1.7)$$

или для n молей газа:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT.$$

Это уравнение отличается от уравнения Клапейрона-Менделеева двумя поправками: на собственный объем молекул b и на внутреннее давление a/V^2 , определяемое взаимным притяжением молекул газа (a и b – константы, не зависящие от T и P , но разные для различных газов; в газах с бóльшим a при постоянных T и V давление меньше, а с бóльшим b – больше).

Более точными *двухпараметрическими* термическими уравнениями состояния являются:

первое и второе уравнения Дитеричи:

$$P \cdot e^{a/VRT} (V - b) = RT \text{ и } \left(P + \frac{a}{V^{5/3}} \right) (V - b) = RT; \quad (1.8)$$

уравнение Бертло:

$$\left(P + \frac{a}{V^2 T} \right) (V - b) = RT; \quad (1.9)$$

уравнение Редлиха-Квонга:

$$\left(P + \frac{a}{T^{0.5} V (V + b)} \right) (V - b) = RT. \quad (1.10)$$

Приведенные уравнения Бертло, Дитеричи и особенно Редлиха-Квонга имеют более широкую область применимости, чем уравнение Ван-дер-Ваальса. Следует отметить, однако, что постоянные a и b для данного вещества не зависят от температуры и давления только в небольших интервалах этих параметров. *Двухпараметрические уравнения типа Ван-дер-Ваальса описывают и газообразную, и жидкую фазы, и отражают фазовый переход жидкость-пар, а также наличие критической точки этого перехода, хотя точных количественных результатов для широкой области газообразного и жидкого состояний с помощью этих уравнений при постоянных параметрах a и b получить не удастся.*

Изотермы идеального и реального газов, а также газа Ван-дер-Ваальса представлены на рис. 1.1.

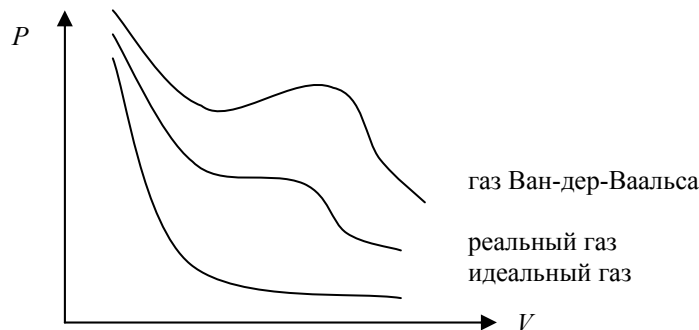


Рис. 1. Изотермы различных газов.

Точное описание поведения реального газа можно получить с помощью уравнения, предложенного в 1901 году Каммерлинг-Оннесом и Кизомом и получившего название *уравнения состояния с вириальными коэффициентами* или *вириального уравнения состояния*:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \dots + \frac{B_8(T)}{V^7}, \quad (1.11)$$

которое записывается как *разложение фактора сжимаемости*

$$Z = PV / RT$$

по степеням обратного объема. Коэффициенты $B_2(T)$, $B_3(T)$ и т.д. зависят только от температуры, называются вторым, третьим и т.д. вириальным коэффициентом и описывают отклонения свойств реального газа от идеального при заданной температуре. Вириальные коэффициенты $B_i(T)$ вычисляются из опытных данных по зависимости PV для заданной температуры.

1.6. Термодинамические коэффициенты.

Из термического уравнения состояния системы

$$f(P, V, T) = 0 \text{ или в явном виде } P = P(T, V),$$

дифференцируя функцию P по переменным, получим

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV \text{ или } \frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \frac{dV}{dT}.$$

Если давление постоянно ($P = \text{const}$), то $dP = 0$ и, следовательно,

$$\frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{dV}{dT} \right)_P = 0,$$

или

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{dV}{dT} \right)_P \left(\frac{dT}{dP} \right)_V = -1. \quad (1.12)$$

Входящие в последнее выражение частные производные определяют свойства системы и носят следующие названия:

изобарный термодинамический коэффициент расширения (изобарный коэффициент сжатия):

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \text{ тогда } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V;$$

термодинамический коэффициент сжатия (изотермический коэффициент сжатия):

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \text{ тогда } \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{\chi V};$$

термодинамический коэффициент упругости (изохорический коэффициент давления):

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \text{ тогда } \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \frac{1}{\beta P}.$$

Из (1.12) следует, что коэффициенты α , β и χ связаны между собой уравнением

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{dV}{dT} \right)_P \left(\frac{dT}{dP} \right)_V = -\frac{1}{\chi V} \cdot \alpha V \cdot \frac{1}{\beta P} = -1, \\ \alpha = P\beta\chi. \quad (1.13)$$

Последнее соотношение используется для определения величины β для веществ в конденсированном состоянии, поскольку невозможно нагреть тело без изменения его объема.

1.7. Исходные постулаты термодинамики.

Физическая реальность вышеприведенных понятий и определений обосновывается экспериментальными фактами и формулируется в виде постулатов.

Существование не изменяющихся во времени термодинамических систем вводится *постулатом о термодинамическом равновесии (исходное положение термодинамики)*: *любая изолированная система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия и самопроизвольно выйти из него не может*. Этот постулат определяет границы применимости термодинамики, исключая из рассмотрения системы, для которых равновесное состояние невозможно, а также все явления, связанные с большими самопроизвольными отклонениями от равновесного состояния.

Из данного постулата следует, во-первых, *ограниченность во времени любых макроскопических изменений, происходящих в изолированной системе в ходе ее релаксации*. Во-вторых, то, что *каждая система имеет термодинамические свойства, которые не зависят от ее предыстории, и являются функциями состояния системы в равновесии*.

Равновесное состояние, как следует из основного положения термодинамики, *можно изменить только с помощью внешнего воздействия*. При этом всегда существует хотя бы одно свойство системы, которое должно измениться при определенном контакте с внешней средой (например, увеличение объема внешней среды равняется уменьшению объема системы).

В термодинамике выделяют свойства системы, которые непосредственно связаны с воздействием на нее внешней среды (внешние параметры), и используют их в качестве независимых переменных, определяющих состояние системы. Однако *одних внешних параметров недостаточно, чтобы задать равновесное состояние системы, так как это состояние можно изменять, не изменяя внешних переменных*. Для этого достаточно нарушить полную изоляцию внутренне равновесной системы и *привести ее в тепловой контакт с внешней средой* (дать возможность системе обмениваться энергией, сохраняя ее внешние свойства).

Опыт показывает, что если две равновесные системы *A* и *B* привести в тепловой контакт (граничная поверхность *диатермична*), то независимо от различия или равенства у них внешних параметров a_i , они или останутся в равновесии, или равновесие в них нарушится, но через некоторый промежуток времени обе системы придут в другое равновесное состояние.

Принцип термического равновесия гласит: *если две системы, обозначенные как A и B , находятся порознь в термическом равновесии с третьей системой C , то они находятся в термическом равновесии друг с другом.* Принцип термического равновесия получил название **Нулевого закона термодинамики**. *Постулат о температуре (Второе исходное положение термодинамики) утверждает, что существует интенсивная функция состояния равновесной системы – температура.* Равенство температур двух или нескольких систем является необходимым условием их равновесия между собой. *Температура является тем внутренним параметром (свойством), который наряду с внешними свойствами (параметрами) должна определить состояние термодинамического равновесия.* Температура является равновесным термодинамическим параметром, так как существует у термодинамически равновесных систем.

Постулат о существовании температуры устанавливает, что состояние термодинамического равновесия определяется совокупностью внешних параметров и температурой. Следовательно, *внутренние параметры хотя и характеризуют состояние системы, но не являются независимыми параметрами равновесной системы.*

Таким образом, **второй постулат термодинамики** может быть сформулирован и так: *все равновесные внутренние параметры являются функциями внешних параметров и температуры.* Второе положение термодинамики в этой формулировке позволяет определять изменение температуры тела по изменению какого-либо внутреннего параметра, на чем основано устройство различных термометров.

Так как энергия системы является ее внутренним параметром, то при равновесии она будет также функцией внешних параметров и температуры. Выражая температуру через энергию и внешние параметры, можно сформулировать второй постулат в следующем виде: *при термодинамическом равновесии все внутренние параметры системы являются функциями внешних параметров и энергии.*

Функциональная связь энергии и температуры отражается в **третьем постулате (исходном положении) термодинамики**: *при заданных внешних параметрах энергия системы является монотонной функцией температуры.*

Таким образом, исходные постулаты термодинамики (**о равновесии, о температуре, о зависимости энергии от температуры**) гарантируют возможность использования в качестве аргументов термодинамических функций равновесных систем полного набора внешних параметров и температуры или энергии. Независимые переменные мо-

гут быть выбраны иначе (при сохранении их общего числа), однако их замена в указанном основном, каноническом, наборе требует дополнительных обоснований.

*Число независимых параметров (переменных), достаточное для описания состояния равновесной системы, называют **общей вариантностью равновесия**, оно (за счет температуры) на единицу больше числа внешних параметров.*

Если открытая система содержит K компонентов и может изменять свой объем, то число внешних параметров будет $(K + 1)$, а **вариантность** – при полном равновесии равна $(K + 2)$. Этим числом учитывается возможность существования теплового, механического и K диффузионных контактов системы с окружением. *Каждый дополнительный контакт увеличивает вариантность на единицу*, поскольку добавляется один внешний независимый параметр. Например, если система находится в электрическом поле, заметно влияющем на ее свойства, вариантность будет $(K + 3)$.

*Постоянство некоторых из параметров уменьшает вариантность системы. При фиксированных массах компонентов, т.е. для закрытых систем, при отсутствии внешних полей и поверхностных эффектов, справедливо **правило Дюгема**: общая вариантность равновесия равняется двум вне зависимости от числа компонентов и их распределения внутри системы. Система изолированная или имеющая с внешней средой только тепловой контакт, является моновариантной.*

ГЛАВА 2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН (ПЕРВОЕ НАЧАЛО) ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ.

2.1. Внутренняя энергия системы. Работа и теплота.

Энергия (от греческого *energeia* – действие, деятельность) – *общая количественная мера движения и взаимодействия всех видов материи*. В СИ единицей измерения энергии является джоуль (Дж), равный работе силы в 1 ньютон (Н) на пути в 1 метр ($1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н} \cdot 1 \text{ м}$).

В термодинамике под *энергией* понимают меру способности системы совершать работу, при этом полную энергию системы разделяют на внешнюю и внутреннюю. Внешняя энергия системы состоит из энергии движения системы как целого и потенциальной энергии системы в поле внешних сил, а энергия всех видов движения и взаимодействия входящих в систему частиц называется *внутренней энергией* и обозначается U . Очевидно, что внутренняя энергия состоит из энергии поступательного и вращательного движения молекул, колебательного движения атомов, межмолекулярного взаимодействия, внутриатомной энергии заполнения электронных уровней, внутриядерной энергии. Итак, *внутренняя энергия системы* – это общий запас энергии системы за вычетом кинетической энергии системы в целом и ее потенциальной энергии положения. В термодинамике под *энергией системы* понимается ее *внутренняя энергия*. С ростом температуры внутренняя энергия системы увеличивается.

При термодинамическом анализе ограничиваются каким-либо определенным уровнем энергии и определенными частицами, не затрагивая более глубоко лежащих уровней. Для химических процессов несущественны энергия взаимодействия нуклонов в ядрах атомов, поскольку она остается неизменной при химических реакциях. В роли компонентов системы в этом случае могут, как правило, выступать атомы химических элементов. *Внутренняя энергия таких неизменных в пределах рассматриваемого явления структурных единиц вещества принимается за условный уровень отсчета энергии и входит как константа в термодинамические соотношения.*

Внутренняя энергия U является внутренним параметром системы и при равновесии является функцией внешних параметров a_i и температуры T :

$$U = U(a_1, a_2, \dots, a_i; T).$$

При взаимодействии системы с окружающей средой происходит обмен энергией. В термодинамике основными *формами передачи энергии (обмена энергией)* являются *работа W и теплота Q* .

Работа процесса – энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, не зависящая от температуры этих тел и не свя-

занная с переносом вещества от одного тела к другому. Или: *работа* – это форма передачи энергии с изменением внешних параметров. Под названием «работа» объединяются многие процессы, общим свойством которых является затрата энергии на преодоление сил, действующих извне.

В термодинамике работа, совершаемая системой против внешних сил, считается положительной, а работа, совершаемая внешними телами над системой, – отрицательной.

Теплота процесса – энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, зависящая только от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому. Работа при этом не совершается. Или: *теплота* – это форма передачи энергии без изменения внешних параметров. Обмен энергией зависит от температуры соприкасающихся тел и продолжается до тех пор, пока не установится состояние теплового равновесия.

В термодинамике принято считать теплоту, подводимую к системе, положительной, а теплоту, отданную системой, – отрицательной.

Работа и теплота не являются видами энергии, а характеризуют лишь способ передачи энергии (процесс). Состоянию системы не соответствует какое-либо определенное значение W или Q (теплота и работа являются функциями процесса и система в данном состоянии не обладает ни запасом работы, ни запасом теплоты, а обладает определенным запасом энергии). Можно сказать, что работа – это макроскопический способ передачи энергии, стимулирующий организованное, направленное движение частиц; а теплота – это совокупность микрофизических способов передачи энергии, стимулирующая беспорядочное хаотическое движение частиц.

Хотя теплота и работа, как и внутренняя энергия, измеряются в одних единицах (Дж), они не являются равноценными. *Затрачиваемая работа W может пойти непосредственно на увеличение любого вида энергии (электрической, магнитной, упругой, потенциальной и т.д.). Количество же теплоты Q непосредственно, без предварительного преобразования в работу, может пойти только на увеличение внутренней энергии системы.*

2.2. Первый закон термодинамики.

Первый закон термодинамики является математическим выражением закона сохранения и превращения энергии в применении к термодинамическим системам.

Существует аддитивная функция состояния термодинамической системы – внутренняя энергия. Ее изменение в термодинамическом процессе зависит только от начального и конечного состояний системы,

но не от пути перехода, поэтому бесконечно малое ее изменение есть полный дифференциал dU .

Приращение внутренней энергии в любом процессе равно разности теплоты, сообщенной системе, и работы, совершенной системой. В дифференциальной форме для замкнутой системы эту формулировку можно представить в следующем виде:

$$dU = \delta Q - \delta W. \quad (2.1)$$

Теплота и работа не являются функциями состояния, их величины зависят от пути (условий протекания) процесса. Поэтому ни бесконечно малое количество теплоты δQ (*элементарная теплота*), ни бесконечно малое количество работы δW (*элементарная работа*) не являются полными дифференциалами, а функционалами (функциями от линии).

При наличии конечного изменения состояния системы (переход $1 \rightarrow 2$) получаем:

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta W. \quad (2.2)$$

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U; \quad \int_1^2 \delta Q = Q; \quad \int_1^2 \delta W = W.$$

Выражение (2.2) превращается в интегральную форму записи первого закона термодинамики:

$$\Delta U \equiv Q - W \quad (2.3)$$

Мерой изменения внутренней энергии является количество поступившей в систему теплоты и совершаемая ею работа. Естественно, что U , Q и W имеют одинаковую размерность.

Изолированная система не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни массой: $\delta Q = 0$, $\delta W = 0$, $dU = 0$, поэтому возможна и такая формулировка первого закона термодинамики: *в любой изолированной системе общее количество энергии постоянно.*

Далее, если внутренняя энергия системы постоянна ($dU = 0$) и система не получает теплоту ($\delta Q = 0$), то она не может совершать работу ($\delta W = 0$). Устройство, совершающее работу из ничего, называется вечным двигателем первого рода. Таким образом: *вечный двигатель первого рода невозможен.*

И еще одна формулировка первого закона термодинамики: *теплота, подводимая к закрытой системе постоянного состава, идет на совершение работы и изменение внутренней энергии системы:*

$$Q = W + \Delta U \quad (2.4)$$

2.3. Виды работы, потерянная работа.

Уравнение первого закона термодинамики

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (2.5)$$

справедливо для любых термодинамических систем и процессов, в том числе и неравновесных. Конечное изменение внутренней энергии можно вычислить по уравнению

$$\Delta U = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta W, \quad (2.6)$$

если для этого перехода известны теплота и работа, сопровождающая этот переход:

$$Q_{12} = \int_1^2 \delta Q \quad \text{и} \quad W_{12} = \int_1^2 \delta W.$$

В общем виде в дифференциальной форме величину работы можно записать так:

$$\delta W = X dy,$$

где X – обобщенная сила; y – обобщенная координата. В качестве обобщенной силы может выступать давление P , тогда обобщенная координата – объем V , а работа PdV будет *работой расширения*.

В настоящее время работу W , совершаемую системой, разделяют на два слагаемых: на механическую работу расширения W и на прочие виды работы W^* , которую называют **полезной работой системы**. Поэтому первый закон термодинамики можно записать так:

$$dU = \delta Q - PdV - \delta W^*, \quad (2.7)$$

где $PdV = \delta W_{\text{мех}}$ – механическая работа расширения; а

$$\delta W^* = -\sum \delta W_{\text{немех.}} = -\sum_k X_k dy_k$$

есть сумма немеханических видов работы: y_k – другие, кроме V , обобщенные координаты; X_k – другие, кроме P , обобщенные силы.

Итак, под *работой в термодинамике* понимают произведение обобщенной силы на изменение обобщенной координаты. Обобщенные координаты – это внешние параметры термодинамической системы (объем, напряженность внешнего электрического или магнитного поля, площадь поверхности и т.д.), а обобщенные силы или факторы интенсивности (давление, поверхностное натяжение, вес тела и т.д.) – величины, зависящие не только от координат, но и от внутренних параметров системы (температуры или энтропии).

Итак, в общем случае элементарная работа δW является суммой нескольких качественно различных работ, например:

$$\delta W = PdV - mgdh - \sigma dS - \varepsilon d\psi - \mu_i dn_i = PdV + \delta W^*, \quad (2.8)$$

где $P, mg, \sigma, \varepsilon, \mu_i$ – обобщенные силы; V, h, S, ψ, n_i – обобщенные координаты или факторы емкости. В уравнении (2.8):

P – внешнее давление, V – объем; PdV – работа расширения;

mg – сила тяжести; h – высота; $mgdh$ – работа перемещения тела массой m на высоту dh над поверхностью;

σ – поверхностное натяжение, S – площадь поверхности раздела; σdS – работа изменения площади поверхности раздела;

ε – электрический заряд, ψ – падение потенциала; $\varepsilon d\psi$ – работа переноса электрического заряда (электрическая работа);

μ_i – химический потенциал i -го компонента, n_i – число молей i -го компонента; $\mu_i dn_i$ – работа химической реакции при изменении числа молей i -го компонента на dn_i .

Необходимо обращать внимание на знак работы. Различные знаки в уравнении (2.8) объясняются тем, что с ростом объема системы ее энергия уменьшается, а во всех других случаях (с ростом высоты, увеличением площади поверхности раздела, потенциала, числа молей i -го компонента) энергия системы увеличивается.

Для очень многих систем при протекании термодинамических процессов единственной выполняемой работой является работа расширения (такие системы называют *простыми*). Уравнение первого закона термодинамики для таких систем записывается

$$dU = \delta Q - PdV. \quad (2.9)$$

В уравнение (2.9) P – внешнее давление, но для равновесных (квазистатических) процессов внешнее давление (обозначают P^e) равно давлению системы (обозначают P^i), что позволяет перейти от параметров среды к параметрам системы.

Следует особо отметить, что **в равновесных процессах система выполняет максимальную работу**, в неравновесных процессах между теми же начальным и конечным состояниями системы 1 и 2 выполняется меньшая работа:

$$W_{\text{неравн}} < W_{\text{равн}}.$$

В неравенстве работ легко убедиться на примере расширения или сжатия газа. При равновесном (квазистатическом) процессе действующая и противодействующая силы (давления) различаются на бесконечно малую величину:

$$P^i = P^e + \delta P.$$

Поэтому достаточно рассмотреть одно значение давления на граничной поверхности

$$P^i dV = P^e dV = PdV$$

и не возникает проблемы с наличием **потерянной работы**, играющей большую роль в термодинамике необратимых процессов и определяемой уравнением:

$$\delta W_{\text{потер.}} = (P^i - P^e) dV. \quad (2.10)$$

Потерянная работа в реальных (необратимых) процессах всегда больше нуля:

$$W_{\text{потер.}} = (W_{\text{обр}} - W_{\text{необр}}) > 0.$$

Так, при расширении газа:

$$P^i > P^e, dV > 0 \Rightarrow \delta W_{\text{потер}} > 0;$$

при сжатии газа:

$$P^i < P^e, dV < 0 \Rightarrow \delta W_{\text{потер}} > 0;$$

Поскольку все равновесные процессы обратимы, то потерянная работа для обратимых процессов равна нулю. Следовательно, работа, совершаемая в обратимом процессе, является максимальной.

2.4. Работа расширения идеальных газов в различных обратимых и необратимых процессах.

Рассмотрим систему, которая характеризуется только одним внешним параметром – объемом (простую систему). Единственно возможная работа расширения такой системы

$$\delta W = PdV$$

будет зависеть от характера протекающего в ней процесса. Если условия протекания процесса известны, то для конечного изменения состояния системы справедливо:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV. \quad (2.11)$$

Величина работы расширения определяется видом функции $P = f(V)$, т.е. типом процесса. Интеграл находится аналитически на основе опытных данных по зависимости объема от давления или по известному уравнению состояния системы.

Рассмотрим, чему равна работа расширения в некоторых процессах.

Изохорный процесс: $V = \text{const.}$ Тогда $dV = 0$, $\delta W = 0$ и

$$W_V = \int_{V_1}^{V_2} PdV = 0.$$

Следовательно,

$$dU = \delta Q_V. \quad (2.12)$$

В изохорном процессе, когда системой выполняется только работа расширения, подводимая к системе теплота полностью идет на увеличение внутренней энергии:

$$Q_V = \Delta U.$$

Следовательно, в изохорных процессах количество теплоты не зависит от пути протекания процесса, а величина δQ_V обладает свойствами полного дифференциала.

Изобарный процесс: $P = \text{const}$. Работа расширения такого процесса не равна нулю:

$$W_P = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P \cdot (V_2 - V_1) = P \Delta V, \quad (2.13)$$

$$\Delta U = Q - P \Delta V.$$

Выражение для работы (2.13) можно преобразовать, если известно уравнение состояния системы. Если система – **идеальный газ**, то $PV = nRT$ и

$$W = P \Delta V = P \cdot (V_2 - V_1) = PV_2 - PV_1 = nR(T_2 - T_1) = nR \Delta T. \quad (2.14)$$

Для одного моля идеального газа при изменении его температуры на 1 К при постоянном давлении *работа расширения равна универсальной газовой постоянной*:

$$W = R = 8,31447 \text{ Дж}.$$

Адиабатический процесс: $\delta Q = 0$; $Q = 0$. Уравнение первого закона термодинамики записывается в виде

$$dU + \delta W = 0, \quad dU = -\delta W = -PdV, \quad \Delta U = -W, \quad (2.15)$$

т.е. положительная работа расширения совершается за счет убыли внутренней энергии системы.

Джоуль установил, что внутренняя энергия **идеального газа** является функцией только температуры и не зависит от объема и давления:

$$U = f(T) - \text{закон Джоуля},$$

поэтому

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = 0. \quad (2.16)$$

Но

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V,$$

где C_V – изохорная теплоемкость. Поэтому уравнение (2.16) можно записать и так

$$\delta W = -dU = -C_V dT \text{ или } PdV = -C_V dT. \quad (2.17)$$

Теплоемкость идеального газа не зависит от температуры. Тогда, если C_V – молярная теплоемкость, то для адиабатического процесса 1 моль идеального газа справедливо:

$$W_Q = \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V \cdot (T_1 - T_2) = -C_V \Delta T. \quad (2.18)$$

Изотермический процесс: $T = const$. Для вычисления работы расширения в изотермическом процессе по уравнению

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV.$$

необходимо знать уравнение состояния системы $\varphi(P, V, T) = 0$.

Если система – идеальный газ и проводится обратимое (равновесное) расширение или сжатие этого газа (в любой момент времени давление газа лишь на бесконечно малую величину отличается от внешнего давления), то

$$PV = nRT, \quad P = \frac{nRT}{V},$$

$$W_T = \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.19)$$

Поскольку в изотермическом процессе $P_1 V_1 = P_2 V_2$, то $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$ и

$$W_T = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (2.20)$$

Первый закон термодинамики для изотермического расширения идеального газа с учетом закона Джоуля ($U = const$ при $T = const$, $dU_T = 0$) запишется

$$\delta Q_T = \delta W_T, \quad Q_T = W_T. \quad (2.21)$$

Подводимая в изотермическом процессе к идеальному газу теплота расходуется на совершение работы расширения.

Следует отметить, однако, что *работа расширения идеального газа в вакуум равна нулю*, так как при этом газ не преодолевает никакого сопротивления (и температура газа при этом остается постоянной).

Стоит подчеркнуть, что при необратимом (неравновесном) изотермическом расширении (сжатии) газа против постоянного внешнего давления $P_{вн}$ работа будет вычисляться по формуле

$$W_{T \text{ необр.}} = \int_1^2 P_{вн} dV = P_{вн} \int_1^2 dV = P_{вн} \cdot \Delta V = P_{вн} \cdot (V_2 - V_1). \quad (2.22)$$

2.5. Калорические коэффициенты. Энтальпия.

Внутренняя энергия простой закрытой системы (система может выполнять только работу расширения) является функцией двух независимых переменных (параметров состояния):

$$U = f(T, V), \quad U = f(T, P), \quad U = f(V, P).$$

Если независимыми переменными выбрать T и V , то полный дифференциал U запишется

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (2.23)$$

Подставив значение dU в уравнение первого закона термодинамики

$$\delta Q = dU + PdV,$$

получим

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV. \quad (2.24)$$

Коэффициенты при независимых переменных в уравнении (2.24) обозначают символами

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{и} \quad l = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P,$$

тогда

$$\delta Q = C_V dT + l dV. \quad (2.25)$$

Следовательно, если рассматривать теплоту как функцию температуры и объема, получим:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T = l = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P, \quad \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (2.26)$$

Величины $(\partial Q / \partial V)_T$ и $(\partial Q / \partial T)_V$ определяются через функцию процесса Q , поэтому без указания конкретных условий проведения процесса их нельзя считать свойствами системы.

Первую из них – $(\partial Q / \partial V)_T$ – называют *теплотой изотермического расширения*; ее размерность совпадает с размерностью давления, и она складывается из внешнего давления P и члена $(\partial U / \partial V)_T$, который отражает взаимное притяжение молекул и может быть назван **внутренним давлением**. Этот член мал для реальных газов и очень велик (по сравнению с обычным внешним давлением) для веществ в конденсированном состоянии.

Величина $(\partial Q / \partial T)_V$ в соответствии с (2.26) есть теплоемкость при постоянном объеме C_V . Из уравнений (2.23) и (2.26) получим

$$dU = C_V dT + (l - P) dV \quad (2.27)$$

где $l - P = (\partial U / \partial V)_T$ – внутреннее давление.

Как было показано в разделе 2.4, теплота изохорного процесса равна изменению внутренней энергии. Введем новую функцию состояния, изменение которой равно теплоте изобарного процесса.

Определением этой функции служит тождество:

$$H \equiv U + PV, \quad (2.28)$$

которое легко получить из первого закона термодинамики в виде

$$\delta Q = dU + PdV$$

при условии, что работа расширения совершается при постоянном давлении:

$$\delta Q_p = dU + PdV = d(U + PV) = dH. \quad (2.29)$$

Любая комбинация свойств (функций состояния) является также свойством системы. Поэтому, согласно (2.29), теплота процесса, протекающего при постоянном давлении, равняется изменению функции состояния – энтальпии:

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + P\Delta V. \quad (2.30)$$

Соотношения (2.29) и (2.30) служат обоснованием основного закона термодинамики – закона Гесса.

Из определения энтальпии

$$H = U + PV$$

и уравнения первого закона термодинамики для простой системы

$$dU = \delta Q - PdV$$

следует, что

$$\begin{aligned} dH &= dU + PdV + VdP = (\delta Q - PdV) + PdV + VdP, \\ dH &= \delta Q + VdP. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Рассматривая H как функцию независимых переменных T и P

$$H = f(T, P),$$

получим выражение для дифференциала энтальпии:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = \delta Q + VdP. \quad (2.32)$$

Отсюда получаем

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] dP. \quad (2.33)$$

Коэффициенты при независимых переменных в уравнении (2.33) обозначают символами

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad \text{и} \quad h = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V.$$

Тогда

$$\delta Q = C_p dT + h dP. \quad (2.34)$$

Следовательно, если рассматривать теплоту как функцию температуры и давления, получим:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = h = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V. \quad (2.35)$$

Величина $(\partial Q/\partial T)_P$ в соответствии с (2.35) есть теплоемкость при постоянном давлении C_p . Величину $(\partial Q/\partial P)_T$ называют *теплотой изотермического сжатия*. Из уравнений (2.32) и (2.35) получим

$$dH = C_p dT + (h + V) dP. \quad (2.36)$$

Величины l , C_V , C_p , h называются **калорическими коэффициентами**. Коэффициенты C_V и l определяют зависимость внутренней энергии системы от температуры и объема; а коэффициенты C_p и h – энтальпии от температуры и давления. Теплоемкости C_p и C_V , введенные первоначально как эмпирические коэффициенты, оказались важнейшими термодинамическими параметрами: с их помощью вычисляют изменение термодинамических функций с изменением температуры.

2.6. Теплоемкость.

Отношение количества теплоты δQ , полученной веществом при бесконечно малом изменении его состояния в каком-либо процессе, к изменению температуры dT вещества называется *теплоемкостью* (символ C , единица Дж/К):

$$C(T) = \frac{\delta Q}{dT}.$$

Теплоемкость системы – экстенсивная величина. Теплоемкость, отнесенная к единице массы или количества вещества, становится интенсивным параметром. Теплоемкость единицы массы (кг, г) называется **удельной** (единица Дж/(кг К) и Дж/(г К)), а теплоемкость 1 моль вещества – **молярной теплоемкостью** (единица Дж/(моль К)).

Различают *истинную* $C = \delta Q/dT$ и *среднюю теплоемкость*

$$\bar{C} = \frac{Q}{(T_2 - T_1)}.$$

Средняя и истинная теплоемкости связаны соотношением

$$\bar{C} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C dT}{(T_2 - T_1)} \quad (2.37)$$

Количество теплоты, поглощенное телом при изменении его состояния, зависит не только от начального и конечного состояния тела (в частности, от температуры), но и от условий перехода между этими состояниями. Следовательно, *от условий нагревания тела зависит и его теплоемкость.*

Поэтому:

В *изотермическом* процессе ($T = \text{const}$):

$$C_T = \frac{\delta Q_T}{dT} = \pm \infty;$$

(при подводе теплоты $\delta Q_T > 0$ и $C = +\infty$, и наоборот)

В *адиабатическом* процессе ($\delta Q = 0$):

$$C_Q = \frac{\delta Q}{dT} = 0.$$

На практике используют *теплоемкость при постоянном объеме* – *изохорную теплоемкость* C_V и *теплоемкость при постоянном давлении* – *изобарную теплоемкость* C_P , если процесс проводят при постоянном объеме или при постоянном давлении.

При $V = \text{const}$ (*изохорный* процесс):

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (2.38)$$

При $P = \text{const}$ (*изобарный* процесс)

$$C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \quad (2.39)$$

Следует помнить, что δQ можно приравнять к dU , если система может выполнять только работу расширения.

При $V = \text{const}$ согласно (2.38) можно записать

$$\delta Q_V = dU = C_V dT.$$

Таким образом, количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моль и n моль вещества от температуры T_1 до температуры T_2 при постоянном объеме, можно рассчитать по формулам:

$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad \text{и} \quad Q_V = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT. \quad (2.40)$$

Если $C_V = \text{const}$ (идеальный газ), то

$$Q_V = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = n C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = n C_V \cdot \Delta T.$$

Аналогичным образом, если процесс протекает при $P = \text{const}$, то согласно (2.39) справедливо

$$\delta Q_P = dH = C_p dT.$$

Количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моль и n моль вещества от температуры T_1 до температуры T_2 при постоянном давлении, можно рассчитать по формулам:

$$Q_P = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \text{и} \quad Q_P = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (2.41)$$

Если $C_p = \text{const}$ (идеальный газ), то

$$Q_P = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = n C_p \int_{T_1}^{T_2} dT = n C_p \cdot \Delta T.$$

Теплоемкость при постоянном давлении C_p больше, чем теплоемкость при постоянном объеме C_V (кроме некоторых веществ с аномальным изменением объема с температурой: например, для жидкой воды при 4 °С $C_p = C_V$). При нагревании при постоянном давлении часть теплоты идет на производство работы расширения, а часть на увеличение внутренней энергии тела; при нагревании же при постоянном объеме вся теплота расходуется на увеличение внутренней энергии. Так, при повышении температуры 1 моль идеального газа на 1 К при постоянном давлении выполняется работа расширения

$$W = P \cdot (V_2 - V_1) = R \cdot (T_2 - T_1) = R.$$

Следовательно, разность теплоемкостей C_p и C_V идеального газа равна

$$C_p - C_V = R. \quad (2.42)$$

Последнее соотношение известно как **уравнение Майера**.

Найдем связь между C_p и C_V для любых систем, которые могут совершать только работу расширения. Согласно первому закону термодинамики

$$\delta Q = dU + PdV.$$

Внутренняя энергия является функцией внешних параметров и температуры. Для простой системы $U = f(T, V)$, тогда

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \\ \delta Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV, \\ \frac{\delta Q}{dT} &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \frac{dV}{dT}. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Величина dV/dT (изменение объема с изменением температуры) представляет собой отношение приращений независимых переменных, то есть величина неопределенная, если не указать характер процесса, при котором происходит теплообмен.

Если процесс *изохорный* ($V = \text{const}$), то $dV = 0$, $dV/dT = 0$ и

$$\frac{\delta Q_V}{dT} = C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (2.44)$$

Если процесс *изобарный* ($P = \text{const}$), то

$$\frac{\delta Q_P}{dT} = C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (2.45)$$

Следовательно, для любых простых систем справедливо:

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (2.46)$$

Выражение справа является величиной положительной и, таким образом, изобарная теплоемкость всегда больше изохорной:

$$C_P > C_V.$$

Для идеальных газов выполняется закон Джоуля (внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры – строго докажем при рассмотрении второго закона термодинамики):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0.$$

Поскольку для 1 моля идеального газа $PV = RT$, то

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P},$$

$$C_P - C_V = P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = P \cdot \frac{R}{P} = R \quad (\text{уравнение Майера}).$$

Для реальных газов

$$C_P - C_V > R;$$

причем чем выше давление газа, тем больше будет разность теплоемкостей отличаться от R .

С повышением температуры разность теплоемкостей для реальных газов, жидкостей и твердых тел ($C_P - C_V$) увеличивается, а при $T \rightarrow 0$ К эта разность, как и сами теплоемкости C_P и C_V , стремятся к нулю. Для кристаллических тел при обычной температуре (300 К) разность ($C_P - C_V$) $< R$ и составляет величину порядка 1 – 2 Дж/(моль К), а при температурах плавления $C_P/C_V \approx 1,25$. Для жидкостей различие C_P и C_V больше, чем для твердых тел, и зависит от природы жидкостей.

2.7. Уравнение адиабаты идеального газа.

В любой термодинамической системе (простой или сложной) могут протекать три процесса: *изотермический* ($T = \text{const}$), *адиабатический* ($Q = 0$) и *политропный* ($C = \text{const}$, где C – теплоемкость). В *простой* системе, в которой внешним параметром является объем V , а сопряженной ему обобщенной силой – давление P , возможны еще два процесса: *изохорный* ($V = \text{const}$) и *изобарный* ($P = \text{const}$). *Эти пять процессов* (изотермический, адиабатический, политропный, изохорный, изобарный) *считаются основными в термодинамике*, причем *адиабатический процесс является частным случаем политропного*.

Уравнения изохорного, изобарного, изотермического процессов для идеального газа получаются из уравнения состояния $PV = RT$:

$PV = \text{const}$ – уравнение изотермы;

$P = aT$, где $a = R/V = \text{const}$ – уравнение изохоры;

$V = a_1 T$, $a_1 = R/P = \text{const}$ – уравнение изобары.

Получим уравнение адиабатического расширения (сжатия) идеального газа. Примем, что система совершает только работу расширения и процесс является обратимым (равновесным). Тогда

$$\delta Q = dU + PdV$$

Для идеального газа

$$dU = C_V dT,$$

следовательно

$$\delta Q = C_V dT + PdV.$$

Поскольку процесс адиабатический, то $\delta Q = 0$ и, с учетом того, что

$$P = RT/V, \quad C_p - C_V = R,$$

получаем

$$0 = C_V dT + \frac{RT}{V} dV = C_V dT + (C_p - C_V) \frac{T}{V} dV.$$

Разделим левую и правую часть на $(C_V T)$:

$$0 = \frac{C_V dT}{C_V T} + \frac{(C_p - C_V) T}{C_V T} \frac{dV}{V},$$

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0, \quad (2.47)$$

где $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ – адиабатический коэффициент ($\gamma > 1$ для любых систем).

Уравнение (2.47) является дифференциальным уравнением адиабаты в переменных T и V . Проинтегрировав уравнение (2.47) с учетом того, что

теплоемкости C_V и C_p (а значит, и адиабатический коэффициент) идеального газа не зависят от температуры и объема, получим:

$$\int \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \int \frac{dV}{V} = \int d \ln T + (\gamma - 1) \int d \ln V = \int 0, \\ \ln T + (\gamma - 1) \ln V = \ln(TV^{\gamma-1}) = \text{const}', \\ TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (2.48)$$

Уравнение (2.48) есть уравнение адиабаты идеального газа в переменных T и V . В переменных P и V уравнение адиабаты принимает вид

$$PV^\gamma = \text{const}, \quad (2.49)$$

так как

$$T = PV / R, \quad \text{const} = TV^{\gamma-1} = \frac{PV}{R} V^{\gamma-1} = \frac{1}{R} PV^\gamma.$$

И, наконец, уравнение адиабаты в переменных P и T имеет вид

$$P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{const}, \quad (2.50)$$

поскольку

$$V = RT / P, \quad \text{const} = PV^\gamma = P \left(\frac{RT}{P} \right)^\gamma = R^\gamma P^{1-\gamma} T^\gamma.$$

Уравнения адиабаты (2.48) – (2.50) называются **уравнениями Пуассона**.

Теплоемкости одноатомных и двухатомных идеальных газов постоянны и равны:

Идеальный газ	C_p	C_V	γ
одноатомный	$\frac{5}{2} R$	$\frac{3}{2} R$	$\frac{5}{3} \cong 1.67$
двухатомный	$\frac{7}{2} R$	$\frac{5}{2} R$	$\frac{7}{5} = 1.4$

Величину γ для реальных газов можно определить, измеряя скорость звука в газе:

$$c = \sqrt{\gamma RT / M},$$

где M – молярная масса газа.

Далее, зная величину γ , можно, используя в первом приближении уравнение Майера, рассчитать изохорную и изобарную теплоемкость газообразного вещества:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V}, \\ \gamma C_V = C_V + R, \quad C_V(\gamma - 1) = R, \quad C_V = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad C_p = C_V + R.$$

При адиабатическом расширении (сжатии) газа $Q = 0$ и

$$W = -\Delta U,$$

то есть положительная работа совершается за счет убыли внутренней энергии. Следовательно, если идеальный газ адиабатически расширяется ($W > 0$), то $\Delta U < 0$ и температура газа уменьшается:

$$\Delta U = (C_V \cdot \Delta T) < 0 \text{ только если } \Delta T < 0.$$

При адиабатическом сжатии температура газа увеличивается. *На практике адиабатическим условиям отвечает быстрое (мгновенное) проведение процессов*, когда сравнительно медленно протекающий теплообмен мало влияет на изменение внутренней энергии и температуры. Так, при адиабатическом сжатии газа ударной волной газ не успевает отдать выделившуюся теплоту и сильно нагревается.

Используя уравнения адиабат идеального газа, можно получить несколько уравнений для работы равновесного адиабатического процесса. Так как для адиабатического процесса

$$dU + \delta W = 0$$

и

$$dU = C_V dT,$$

то

$$\delta W = -C_V dT.$$

Поэтому работа расширения одного моля идеального газа равна

$$W = - \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_1 - T_2) = \frac{C_V}{R} (P_1 V_1 - P_2 V_2), \quad (2.51)$$

а так как $C_p - C_V = R$ и $C_p / C_V = \gamma$, то

$$W = \frac{C_V}{C_p - C_V} (P_1 V_1 - P_2 V_2) = \frac{1}{\gamma - 1} (P_1 V_1 - P_2 V_2) = \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2). \quad (2.52)$$

Следует отметить, что для необратимого адиабатического расширения (сжатия) газа уравнения Пуассона неприменимы. Однако по-прежнему справедливо соотношение

$$W = -\Delta U,$$

а работа необратимого расширения газа против постоянного внешнего давления равна

$$W_{\text{необр.}} = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{вн}} dV = P_{\text{вн}} \cdot (V_2 - V_1) = P_{\text{вн}} \cdot \left(\frac{RT_2}{P_2} - \frac{RT_1}{P_1} \right).$$

2.8. Политропные процессы.

Итак, политропным процессом называют процесс, при котором не происходит изменение теплоемкости ($C = const$). Если система – идеальный газ, то для равновесных политропных процессов (частным случаем которых является адиабатический) справедливы следующие уравнения:

$$PV^n = const, \quad TV^{n-1} = const, \quad P^{1-n}T^n = const, \quad (2.53)$$

где *показатель политропы* n равен

$$n = \frac{C_p - C}{C_v - C}.$$

В случае адиабатического процесса $C = 0$ и показатель политропы равен адиабатическому коэффициенту. Уравнения (2.53) могут быть получены по аналогии с выводом уравнения адиабаты идеального газа (раздел 2.6).

В принципе все основные в термодинамике процессы можно рассматривать как политропные с соответствующими значениями показателя политропы. Так, исходя из уравнения $PV^n = const$, получаем

для *изобарного* процесса: $n = 0$ и $PV^0 = P = const$;

для *изотермического* процесса: $n = 1$ и $PV^1 = RT = const$;

для *адиабатического* процесса: $n = \gamma$ и $PV^\gamma = const$;

для *изохорного* процесса: $n = \infty$, $PV^\infty = const$ и $V = const$.

Уравнения равновесных процессов можно изобразить в виде диаграмм (графиков) на плоскости в координатах давление – объем согласно выражению $PV^n = const$ как представлено на рис. 2.1.

Элемент площади на этой плоскости изображает работу. Через каждую точку на плоскости P – V можно провести изотерму и адиабату.

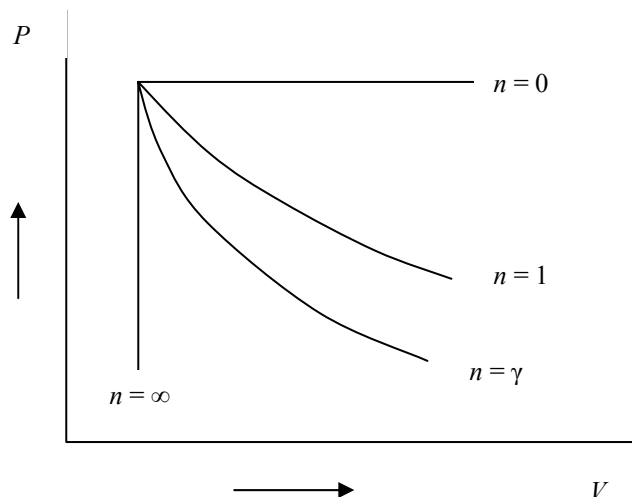


Рис. 2.1. Простейшие политропные процессы

Наклон этих кривых к оси абсцисс (объему) определяется производными

$$(\partial P / \partial V)_T \text{ и } (\partial P / \partial V)_Q,$$

которые вычисляются для идеального газа исходя из уравнения состояния и уравнений изотермы и адиабаты. Для изотермы

$$P = RTV^{-1}$$

справедливо

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{V^2} = -\frac{P}{V},$$

а для адиабаты

$$P = \text{const} \cdot V^{-\gamma}$$

справедливо

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_Q = -\gamma \frac{\text{const}}{V^{\gamma+1}} = -\gamma \frac{PV^\gamma}{V^\gamma \cdot V} = -\gamma \frac{P}{V}.$$

Поэтому

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_Q = \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad (2.54)$$

Поскольку

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} > 1,$$

то на плоскости P – V адиабата наклонена сильнее к оси абсцисс, чем изотерма. Следовательно, *работа адиабатического расширения идеального газа меньше работы изотермического расширения газа при одинаковом изменении его объема*. Работа изобарного равновесного расширения газа при этом максимальна (см. рис. 2.1).

2.9. Термохимия. Закон Гесса. Термохимические уравнения.

Понятие о термохимии.

Раздел химической термодинамики, посвященный исследованиям тепловых эффектов химических реакций, теплотам фазовых переходов, теплотам растворения веществ, разбавления растворов и т.д., называется термохимией. Значение термохимии в области теории и практики велико: тепловые эффекты используются не только при расчете тепловых балансов различных процессов, но и при исследовании химического равновесия.

При химических реакциях происходит изменение внутренней энергии, так как в ходе реакции связи в исходных веществах разрушаются и образуются новые связи в продуктах реакции с другой энергией. *Изме-*

нение внутренней энергии при химических реакциях может происходить только путем теплообмена (поглощения или выделения теплоты) и совершения работы. Работа химических реакций невелика и ее можно вычислить. Теплоты же реакций бывают значительными и их необходимо учитывать при проектировании установок и при работе в лаборатории.

Раздел химической термодинамики, задача которого состоит в определении тепловых эффектов химических процессов и установления закономерностей в их величинах, называют **термохимией**.

Закон Гесса.

В химии чаще совершаются процессы при постоянном давлении, чем при постоянном объеме. Если при этом совершается только работа расширения ($P = \text{const}$), то первый закон термодинамики можно записать

$$\delta Q_P = dU + PdV = d(U + PV) = dH, \quad (2.55)$$

или в интегральной форме

$$Q_P = \Delta_r H \quad (2.56)$$

где $\Delta_r H$ – изменение энтальпии реакции (по сути разность между суммой энтальпий продуктов реакции и суммой энтальпий исходных веществ).

Если реакция проводится при постоянном объеме ($V = \text{const}$), то

$$Q_V = \Delta_r U, \quad (2.57)$$

где $\Delta_r U$ – изменение внутренней энергии реакции.

Теплоту Q_P , выражаемую соотношением (2.56), называют *тепловым эффектом реакции при постоянном давлении или энтальпией реакции*; а теплоту Q_V , выражаемую соотношением (2.57), – *тепловым эффектом реакции при постоянном объеме*.

В термохимии вместо понятия «теплота химической реакции» используют понятие «тепловой эффект химической реакции», причем эти термины не тождественны. Под **тепловым эффектом химической реакции** понимают теплоту, которая выделяется или поглощается в ходе процесса при выполнении следующих условий:

- а) процесс протекает необратимо при постоянном давлении или постоянном объеме;
- б) в системе не совершается никаких работ, кроме работы расширения;
- в) продукты реакции имеют ту же температуру, что и исходные вещества.

Поскольку внутренняя энергия и энтальпия являются функциями состояния, то **тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания (промежуточных стадий), а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы** (то есть состояниями исходных веществ и продуктов реакции). Приведенное следствие первого

закона термодинамики применительно к химическим процессам называется **законом Гесса** и является основным законом термохимии.

В формулировке Гесса в 1836 году этот закон звучал следующим образом: если из данных исходных веществ можно получить заданные конечные продукты разными путями, то суммарная теплота процесса (при $V = \text{const}$ или при $P = \text{const}$) на одном каком-нибудь пути равна суммарной теплоте процесса на любом другом пути, то есть не зависит от пути перехода от исходных веществ к продуктам реакции.

Далее, можно записать, что при $V = \text{const}$

$$Q_V = (\Delta_r U)_V,$$

а при $P = \text{const}$

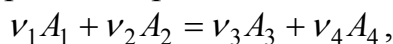
$$Q_P = (\Delta_r U)_P + P\Delta V.$$

Таким образом, при условии, что $(\Delta_r U)_V = (\Delta_r U)_P$, получаем

$$Q_P - Q_V = P\Delta V, \quad (2.58)$$

т.е. *разность тепловых эффектов при постоянном давлении и постоянном объеме равна работе расширения (сжатия) системы при завершении изобарно-изотермической реакции.*

Пусть в системе протекает реакция



где A_1, A_2 – исходные вещества; A_3, A_4 – продукты реакции; ν_i – стехиометрические коэффициенты.

Если все A_i – идеальные газы, то при $T = \text{const}$

$$P\Delta V = \Delta \nu \cdot RT$$

где $\Delta \nu = (\nu_3 + \nu_4) - (\nu_1 + \nu_2)$. Подставив $P\Delta V = \Delta \nu \cdot RT$ в уравнение (2.58), получим

$$Q_P - Q_V = \Delta \nu \cdot RT. \quad (2.59)$$

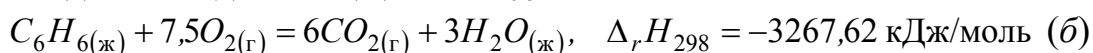
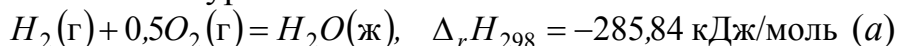
Соотношение (2.59) будет выполняться и для реальных газов при невысоких давлениях. Если в реакции кроме газов участвуют твердые или жидкие вещества, то при вычислении $\Delta \nu$ учитываются стехиометрические коэффициенты только при газообразных веществах. Для реакции с веществами только в *конденсированном состоянии* $\Delta \nu \approx 0$ и $Q_P \approx Q_V$.

В химической термодинамике и технологии чаще рассматриваются изобарные процессы, для которых $Q_P = \Delta H$. Поэтому термин «тепловой эффект химической реакции» заменяют термином «**энтальпия реакции**», понимая под последним изменение энтальпии при протекании химической реакции.

Энтальпия реакции $\Delta_r H$ может быть больше нуля ($\Delta_r H > 0$) – такие реакции называются *эндотермическими реакциями* (с поглощением теплоты), и меньше нуля ($\Delta_r H < 0$) – такие реакции называются *экзотермическими реакциями* (с выделением теплоты).

Термохимические уравнения.

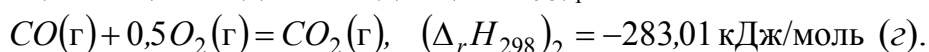
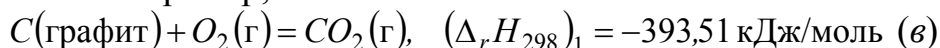
В термодинамике при написании химического уравнения принято включать в него тепловой эффект реакции. Такая запись называется *термохимическим уравнением*. Тепловой эффект реакции определяется не только природой реагирующих веществ, но и их агрегатным состоянием. В связи с этим в термохимическом уравнении через символы (г), (ж), (т) или (к) обозначаются соответственно газообразное, жидкое, твердое или кристаллическое состояние. Некоторые примеры записи термохимических уравнений:



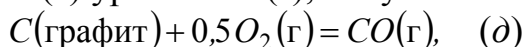
Размерность теплового эффекта энергия / количество вещества (Дж/моль) связана с новым в СИ определением физической величины – количеством вещества и его единицей – молем. Согласно этому определению *тепловой эффект химической реакции можно относить к любому из исходных веществ или продуктов реакции или ко всем реагентам*. Например, для реакции (а) тепловой эффект относится к 1 молю H_2O (ж), или к 1 молю H_2 (г), или 0,5 моль O_2 (г). Однако к какому бы из участников ни относили $\Delta_r H$, эта величина характеризует реакцию в целом.

С термохимическими уравнениями, если тепловые эффекты приводятся в них при одних и тех же внешних условиях, можно оперировать точно так же, как с алгебраическими. В частности, их можно суммировать, вычитать одно из другого, умножать на постоянные коэффициенты и т.д. Это свойство термохимических уравнений вытекает непосредственно из закона Гесса.

Например,



Вычитая из уравнения (в) уравнение (з), получаем

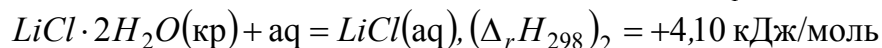
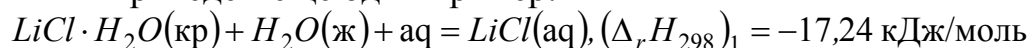


$$(\Delta_r H_{298})_3 = (\Delta_r H_{298})_1 - (\Delta_r H_{298})_2 = -393,51 - (-283,01) = -110,50 \text{ кДж/моль}.$$

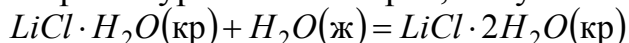
Если тепловые эффекты реакций (в) и (з) могут быть определены с высокой степенью точности экспериментальным путем, то для реакции (д) его непосредственно измерить невозможно, поскольку эту реакцию в «чистом» виде провести нельзя (всегда наряду с CO при горении будет образовываться CO_2). Таким образом, *закон Гесса позволяет вычислить тепловые эффекты тех реакций, для которых непосредственное определение теплового эффекта сопряжено с большими экспериментальны-*

ми трудностями (или вообще избежать необходимости определять тепловые реакции некоторых реакций опытным путем).

Приведем еще один пример:



Тогда, вычитая из первого уравнения второе, получим



$$(\Delta_r H_{298})_3 = (\Delta_r H_{298})_1 - (\Delta_r H_{298})_2 = -17,24 - (4,10) = -21,34 \text{ кДж/моль}$$

2.10. Стандартное состояние и стандартные условия.

Следствия из закона Гесса.

Из закона Гесса вытекает ряд следствий, из которых два наиболее широко используются при расчете тепловых эффектов химических процессов. Но перед их рассмотрением следует разобрать *вопрос о стандартизации термохимических вычислений*.

Сопоставление тепловых эффектов и проведение термохимических расчетов привело к необходимости введения понятий *стандартного теплового эффекта* и *стандартного состояния вещества*, а также определения *стандартных условий*. Поскольку химические превращения весьма разнообразны, возникает проблема выбора начала отсчета энергетических величин. Рассчитывая различные величины, например, изменение энтальпии в реакции, далее можно находить параметры исследуемых процессов в заданных условиях.

Учитывая, что в химических реакциях элементы друг в друга не превращаются, **в качестве нуля отсчета берут совокупность всех химических элементов в виде простых веществ, находящихся в наиболее устойчивых формах при 25 °С**. Например, углерод берут в виде графита, бром – в виде жидкости. Исключения сделаны для фосфора и олова: для фосфора принимают за базисное вещество белый фосфор (соединение P_4), а для олова – белое олово (β -олово), так как эти вещества более доступны. Эта *выбранная совокупность простых веществ образует базис* для проведения термохимических расчетов, а каждое простое вещество, входящее в базис, называется *базисным*.

Для выполнения термодинамических расчетов используют параметры вещества *в стандартном состоянии*. *Стандартное состояние* выбрано в соответствии с рекомендацией ИЮПАК следующим образом:

- 1) температура вещества в стандартном состоянии равна температуре системы: $T = T(\text{системы})$;

- 2) давление над веществом или давление газообразного вещества в стандартном состоянии равно 1 бар:

$$P = P^0 = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}.$$

(Ранее в качестве стандартного состояния использовалась 1 атм = 101325 Па.)

- 3) Для газообразных веществ в качестве стандартного состояния выбирают гипотетическое состояние в виде идеальных газов.
4) Для жидких и твердых веществ в качестве стандартных состояний берут реальные состояния при давлении 1 бар и температуре T .

Термодинамические величины, характеризующие вещества в стандартном состоянии, называются *стандартными*, а для их обозначения используют верхний индекс «градус», например

$$\Delta H^{\circ}(T) = \Delta H_T^{\circ}.$$

Под стандартным тепловым эффектом реакции понимают величину, когда все участники реакции находятся в стандартных состояниях.

Для проведения термодинамических расчетов необходимо располагать информацией о термодинамических параметрах каждого вещества при любой температуре. Чтобы пользоваться такой информацией, целесообразно задаться некоторым значением температуры T_0 , которое следует принять за *начало отсчета*.

В качестве T_0 (начала отсчета) используют температуру, равную 298,15 К (25 °С). Для сокращения записи вместо значения 298,15 К часто пишут просто 298 К или T_0 .

Вещества в стандартном состоянии при температуре T_0 находятся в стандартных условиях.

Теперь рассмотрим важнейшие для термохимических расчетов следствия из закона Гесса.

Первое следствие.

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции:

$$\Delta_r H_{298} = - \sum \nu_i \Delta_c H_{298}(A_i).$$

Этим следствием часто пользуются при вычислении тепловых эффектов реакций с участием органических веществ.

*Под **теплотой сгорания** понимают то количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании одного моля вещества до высших оксидов при данных условиях (P, T). Сгорание называется *полным*, когда углерод, водород, азот, сера, хлор и бром, входящие в соединение,*

превращаются соответственно в диоксид углерода, жидкую воду, молекулярный азот, диоксид серы и галогеноводородную кислоту.

Теплоту сгорания обычно определяют сжиганием навески жидкого или твердого вещества в чистом кислороде под давлением 20 – 30 атм в калориметрической бомбе при постоянном объеме. Из экспериментальных данных вычисляется теплота сгорания при постоянном объеме

$$(Q_c)_V = \Delta_c U,$$

из которой пересчетом определяют стандартную теплоту сгорания при постоянном объеме $\Delta_c U^\circ$, а затем, используя уравнения

$$Q_P = Q_V + \Delta \nu RT, \quad \Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta \nu RT,$$

стандартную теплоту сгорания при постоянном давлении.

Под *стандартной теплотой сгорания* понимают тепловой эффект процесса, когда исходные вещества и продукты сгорания до высших оксидов находятся в стандартных состояниях.

Второе следствие.

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ.

$$\Delta_r H_{298} = \sum \nu_i \Delta_f H_{298}(A_i).$$

Под *теплотой образования* (энтальпией образования) понимают то количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании 1 моля *i*-го вещества (атом, молекула, ион) из простых базисных веществ. Стандартные теплоты образования принято обозначать

$$\Delta_f H_T^\circ.$$

Теплота образования простых базисных веществ при стандартных условиях принимается равной нулю:

$$\Delta_f H_{298}^\circ = 0 \text{ для базисных веществ.}$$

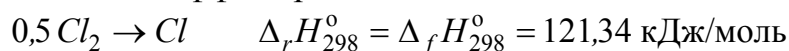
В справочных таблицах обычно приводятся значения стандартных энтальпий образования соединений из простых базисных веществ в стандартных условиях с обозначениями

$$\Delta_f H_{298}^\circ \text{ в расчете на 1 моль образованного вещества.}$$

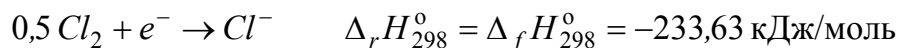
Стандартная теплота образования вещества зависит не только от его природы, но и от его состояния. Так, например, теплота образования серы ромбической $\Delta_f H_{298}^\circ = 0$; серы моноклинной $\Delta_f H_{298}^\circ = 0,3$ кДж/моль; серы газообразной $\Delta_f H_{298}^\circ = 129,1$ кДж/моль.

Приведем некоторые примеры:

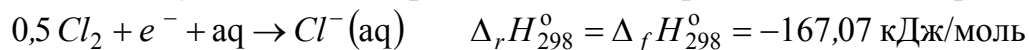
Тепловой эффект реакции



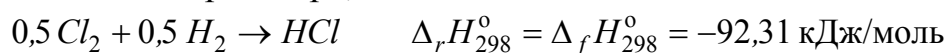
соответствует теплоте образования газообразного хлора;



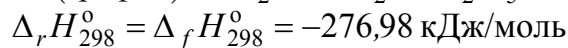
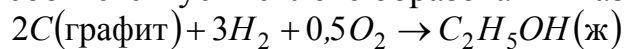
соответствует теплоте образования газообразного иона хлора;



соответствует теплоте образования иона хлора в бесконечно разбавленном водном растворе;



соответствует теплоте образования газообразного хлорида водорода;



соответствует теплоте образования жидкого этанола.

Данные по стандартным теплотам образования позволяют рассчитать не только тепловые эффекты реакций, но и теплоты фазовых переходов и других физико-химических процессов. Например, для процесса испарения ацетона:



$$\Delta_{\text{vap}} H_{298}^{\circ} = \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{ац., г}) - \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{ац., ж}) = -216,4 - (-247,7) = 31,3 \text{ кДж/моль}.$$

Закон Гесса можно использовать для расчета энтальпий самых разнообразных реакций, исходя из следующих соображений:

- 1) количество любого из элементов, входящих в структуры химических соединений, сохраняется в ходе реакций;
- 2) тепловой эффект реакции можно рассчитать, если провести мысленно реакции с начальными и конечными веществами до одних и тех же продуктов (рис. 2.2).

В соответствии со схемой:

$$\Delta_r H = \Delta_r H_{\text{нач.}} - \Delta_r H_{\text{кон.}}$$

Если продукты, полученные в реакциях с участием начальных и конечных веществ, являются:

- а) простыми веществами, то величины $\Delta_r H_{\text{нач.}}$ и $\Delta_r H_{\text{кон.}}$ представляют собой теплоты образования с обратным знаком;
- б) продуктами сгорания, то величины $\Delta_r H_{\text{нач.}}$ и $\Delta_r H_{\text{кон.}}$ представляют собой энтальпии сгорания;
- в) атомами, то величины $\Delta_r H_{\text{нач.}}$ и $\Delta_r H_{\text{кон.}}$ представляют собой энергии связей;

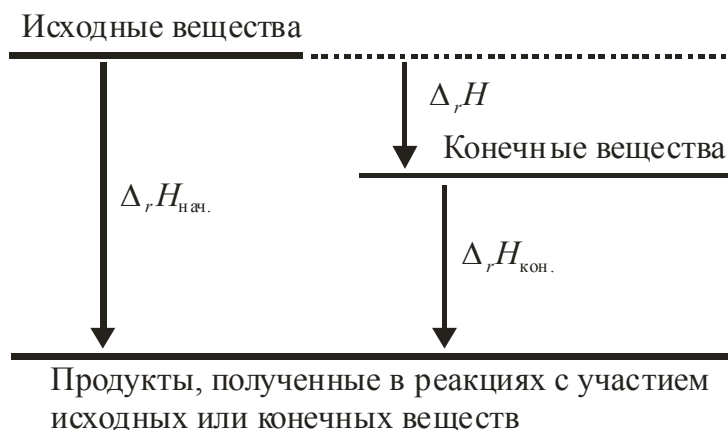
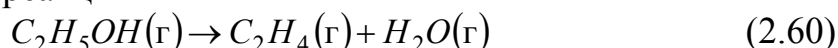


Рис. 2.2. К расчету тепловых эффектов по закону Гесса.

з) растворенными молекулами или ионами в растворах, то величины $\Delta_r H_{\text{нач.}}$ и $\Delta_r H_{\text{кон.}}$ представляют собой теплоты растворения.

Например, для реакции



можно использовать следующую схему:

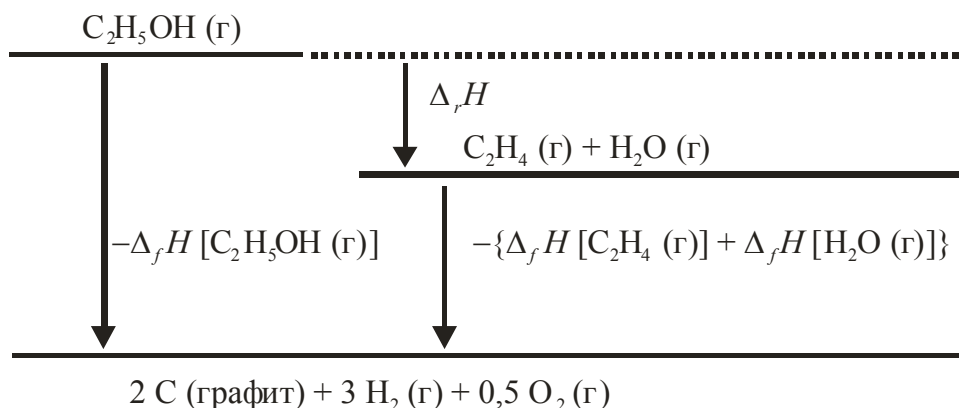


Рис. 2.3. К расчету теплового эффекта реакции (2.60).

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= -\Delta_f H[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г})] - \{-\Delta_f H[\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})] + \Delta_f H[\text{H}_2\text{O}(\text{г})]\} = \\ &= \{\Delta_f H[\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})] + \Delta_f H[\text{H}_2\text{O}(\text{г})]\} - \Delta_f H[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г})], \end{aligned}$$

что и требовалось показать.

Стандартные теплоты сгорания и образования химических соединений приводятся в справочниках физико-химических величин (справочник: табл. 30, стр. 45; табл. 44, стр. 72-91). Заметим, что в дальнейшем изложении мы введем еще ряд функций состояния, для которых также справедлив закон Гесса.

2.11. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа.

Согласно следствиям из закона Гесса, можно вычислить тепловой эффект реакции при той температуре (обычно 298,15 К), при которой известны теплоты образования или теплоты сгорания всех реагентов. На практике почти всегда необходимо знать тепловые эффекты реакции при различных температурах.

Запишем уравнение химической реакции в общем виде

$$\sum \nu_i A_i = 0 \quad \text{или} \quad \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4, \quad (2.61)$$

где символы A_i обозначают вещества в любом агрегатном состоянии, ν_i – стехиометрические коэффициенты.

Каждый из участников этой реакции имеет определенную *молярную энтальпию* H_i . Если реакция совершила один пробег, т.е. вступило в реакцию число молей каждого вещества, равное стехиометрическому коэффициенту, то изменение энтальпии (энтальпия реакции) будет равно алгебраической сумме энтальпий компонентов (стехиометрические коэффициенты продуктов реакции берутся со знаком плюс, а исходных веществ – со знаком минус):

$$\Delta_r H = \sum \nu_i H_i \quad \text{или} \quad \Delta_r H = \nu_3 H_3 + \nu_4 H_4 - \nu_1 H_1 + \nu_2 H_2. \quad (2.62)$$

Продифференцируем уравнение (2.62) по температуре при постоянном давлении:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} (\Delta_r H)_p &= \sum \nu_i \left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_p = \\ &= \nu_3 \left(\frac{\partial H_3}{\partial T} \right)_p + \nu_4 \left(\frac{\partial H_4}{\partial T} \right)_p - \nu_1 \left(\frac{\partial H_1}{\partial T} \right)_p - \nu_2 \left(\frac{\partial H_2}{\partial T} \right)_p. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Но производная

$$\left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_p = C_{pi}$$

есть изобарная теплоемкость i -го компонента, поэтому

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_p = \nu_3 C_{p3} + \nu_4 C_{p4} - \nu_1 C_{p1} - \nu_2 C_{p2} = \sum \nu_i C_{pi}. \quad (2.64)$$

Алгебраическую сумму теплоемкостей $\sum \nu_i C_{pi}$ обозначают $\Delta_r C_p$, тогда

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_p = \Delta_r C_p. \quad (2.65)$$

Температурный коэффициент энтальпии реакции равен разности сумм теплоемкостей продуктов реакции и сумм теплоемкостей исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Как для идеальных, так и для реальных систем при невысоких давлениях частную производную можно заменить полной, поэтому при стандартном давлении получаем:

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ. \quad (2.66)$$

Аналогичным образом для процессов, протекающих при постоянном объеме, можно получить соотношение

$$\frac{d\Delta_r U^\circ}{dT} = \Delta_r C_v^\circ. \quad (2.67)$$

Уравнения (2.66) и (2.67) были получены **Кирхгофом** в 1858 году и называются **уравнениями Кирхгофа**.

Итак, влияние температуры на тепловой эффект реакции определяется знаком величины изменения теплоемкости в ходе реакции:

- 1) если $\Delta_r C_p^\circ > 0$, то $\frac{d\Delta_r H^\circ(T)}{dT} > 0$ и с увеличением температуры тепловой эффект реакции будет возрастать;
- 2) если $\Delta_r C_p^\circ < 0$, то $\frac{d\Delta_r H^\circ(T)}{dT} < 0$ и с увеличением температуры тепловой эффект реакции будет уменьшаться;
- 3) если $\Delta_r C_p^\circ = 0$, то $\frac{d\Delta_r H^\circ(T)}{dT} = 0$ и тепловой эффект реакции не зависит от температуры.

Необходимо отметить, что для некоторых реакций с изменением температуры $\Delta_r C_p^\circ$ может изменять не только свою величину, но и знак.

Разделив переменные в уравнении (2.66) и проинтегрировав в пределах от T_1 до T_2 , получим **уравнение Кирхгофа в интегральной форме**:

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ dT, \quad (2.68)$$

где $\Delta_r H^\circ(T_1)$ – энтальпия реакции при температуре T_1 , при этом обычно $T_1 = 298,15 \text{ K}$.

Аналогично можно получить уравнение, справедливое для химических реакций, протекающих при постоянном объеме:

$$\Delta_r U^\circ(T_2) = \Delta_r U^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_v^\circ dT, \quad (2.69)$$

Для вычисления интеграла необходимо знать зависимость теплоемкости от температуры для всех участников реакции, что не всегда возможно. При отсутствии сведений или ограниченности данных по теплоемкостям некоторых участников реакции в расчетах по уравнению Кирхгофа используют следующие два приближения:

1). В самом грубом приближении полагают, что суммарные теплоемкости продуктов реакции и исходных веществ равны:

$$\Delta_r C_p^0 = 0$$

и пренебрегают температурной зависимостью теплового эффекта:

$$\Delta_r H^0 = \text{const}.$$

2). Во втором приближении принимают, что

$$\Delta_r C_p^0 = \text{const}.$$

Тогда при интегрировании уравнения (2.68) величину изменения теплоемкости можно вынести за знак интеграла:

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \Delta_r C_p^0 \cdot (T_2 - T_1). \quad (2.70)$$

Последнее уравнение применяют только для небольших интервалов температур, в котором известны величины теплоемкостей реагентов.

В точных расчетах по уравнению Кирхгофа необходимо использовать температурные зависимости теплоемкостей участников реакции в виде степенных рядов. Последние справедливы в определенном интервале температур; нижним пределом этого интервала обычно выбирается 298,15 К.

Теплоемкость твердых, жидких и газообразных веществ повышается с ростом температуры (за исключением идеальных газов). Зависимость теплоемкости от температуры выражают в виде многочлена – температурного ряда:

для простых и неорганических веществ, как правило в виде

$$C_p^0 = a + bT + c'T^{-2},$$

для органических веществ, как правило, в виде

$$C_p^0 = a + bT + cT^2.$$

Коэффициенты в приведенных выражениях (справочник: табл. 44, стр. 72-91) вычисляются на основе экспериментальных данных по теплоемкости. Для газообразных веществ они могут быть определены также на основании значений теплоемкости, рассчитанных методами статистической термодинамики.

Таким образом, в общем виде зависимость теплоемкости i -го участника реакции от температуры выражается следующим полиномом:

$$C_{pi}^0 = a_i + b_i T + c'_i T^{-2} + c_i T^2,$$

где некоторые коэффициенты (в зависимости от природы вещества) могут быть равны нулю. Тогда

$$\Delta_r C_p^0 = \Delta a + \Delta b T + \Delta c' T^{-2} + \Delta c T^2,$$

где $\Delta a = \sum \nu_i a_i$, $\Delta b = \sum \nu_i b_i$, $\Delta c' = \sum \nu_i c'_i$, $\Delta c = \sum \nu_i c_i$.

Следовательно, если принять $T_1 = 298,15$ К, то уравнение (2.68) принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0(T) &= \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 dT = \\ &= \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta b T + \Delta c' T^{-2} + \Delta c T^2) dT = \\ &= \Delta_r H_{298}^0 + \Delta a (T - 298,15) + \frac{\Delta b}{2} (T^2 - 298,15^2) - \\ &\quad - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) + \frac{\Delta c}{3} (T^3 - 298,15^3). \end{aligned} \quad (2.71)$$

Уравнение (2.71) можно использовать только в том интервале температур, для которого определены коэффициенты температурной зависимости теплоемкости реагентов. Если реагент в данном температурном интервале испытывает фазовое превращение, то необходимо учесть изменение энтальпии в этом превращении.

Вычисление теплового эффекта реакции по уравнению Кирхгофа упрощается, если воспользоваться вместо температурных рядов средними теплоемкостями для реагентов (справочник: таблица 40, стр. 56-62). Средней теплоемкостью вещества в интервале $(298,15 - T)$ называется величина, вычисляемая по формуле

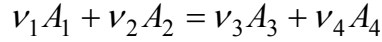
$$\bar{C}_p^0 = \frac{\int_{298,15}^T C_p^0 dT}{T - 298,15}.$$

При использовании средних теплоемкостей веществ уравнение Кирхгофа преобразуется в следующее выражение:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0(T) &= \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 dT = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \sum \nu_i C_{pi}^0 dT = \\ &= \Delta_r H_{298}^0 + \sum \nu_i \int_{298}^T C_{pi}^0 dT = \Delta_r H_{298}^0 + \sum \nu_i \bar{C}_{pi}^0 \cdot (T - 298,15), \\ \Delta_r H^0(T) &= \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r \bar{C}_p^0 \cdot (T - 298,15), \end{aligned} \quad (2.72)$$

где $\Delta_r \bar{C}_p^\circ = \sum \nu_i \bar{C}_{pi}^\circ$ – разность средних теплоемкостей участников реакции в температурном интервале от 298,15 К до T (с учетом стехиометрических коэффициентов).

Так, например, для реакции



эта разность равна

$$\Delta_r \bar{C}_p^\circ = (\nu_3 \bar{C}_{p3}^\circ + \nu_4 \bar{C}_{p4}^\circ) - (\nu_1 \bar{C}_{p1}^\circ + \nu_2 \bar{C}_{p2}^\circ).$$

И, наконец, тепловой эффект реакции при $T > 298,15$ К можно вычислить на основе справочных данных по приращениям энтальпии реагентов (справочник: табл. 50, стр. 102-107):

$$H^\circ(T) - H^\circ(298) = H_T^\circ - H_{298}^\circ = \int_{298,15}^T C_p^\circ dT$$

или

$$H^\circ(T) - H^\circ(0) = H_T^\circ - H_0^\circ = \int_0^T C_p^\circ dT.$$

В этом случае уравнение Кирхгофа запишется следующим образом:

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_p^\circ dT = \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r (H_T^\circ - H_{298}^\circ), \quad (2.73)$$

или

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H_0^\circ + \int_0^T \Delta_r C_p^\circ dT = \Delta_r H_0^\circ + \Delta_r (H_T^\circ - H_0^\circ), \quad (2.74)$$

где $\Delta_r H_{298}^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_{298i}^\circ$ – энтальпия реакции при 298,15 К;

$\Delta_r H_0^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_{0i}^\circ$ – энтальпия реакции при 0 К;

$\Delta_r (H_T^\circ - H_{298}^\circ) = \sum \nu_i (H_T^\circ - H_{298}^\circ)_i$ и $\Delta_r (H_T^\circ - H_0^\circ) = \sum \nu_i (H_T^\circ - H_0^\circ)_i$ – разности приращений энтальпий веществ, участвующих в реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов).

Например, энтальпия реакция при абсолютном нуле может быть получена из выражения:

$$\Delta_r H_0^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - \Delta_r (H_{298}^\circ - H_0^\circ).$$

2.12. Теплоемкость газов, жидкостей и кристаллических тел.

Теплоемкость является одной из важнейших характеристик вещества и используется при проведении основных термодинамических расчетов: балансов энергии и энтропии, химических равновесий и др. В связи с этим разрабатываются как экспериментальные, так и теоретические методы определения теплоемкости. В настоящее время существуют точные методы измерения теплоемкости в широком интервале температур. Достигнуты определенные успехи в разработке теории для простого твердого вещества и для его газообразного состояния при невысоких давлениях. Для сложных твердых и жидких веществ пока не существует удовлетворительной теории теплоемкости, поэтому их теплоемкости при отсутствии экспериментальных данных оценивают по приближенным эмпирическим правилам.

Теплоемкость газов.

Для газов вычисление теплоемкости сводится к определению средней энергии теплового движения отдельных молекул. Для 1 моля идеального газа внутреннюю энергию можно представить в виде суммы:

$$U = U_0 + U_{\text{пост}} + U_{\text{вр}} + U_{\text{кол}} + U_{\text{эл}}, \quad (2.75)$$

где U_0 – внутренняя энергия газа при 0 К, в которую включена энергия ядер и электронов при 0 К; $U_{\text{пост}}$ – энергия поступательного движения молекул; $U_{\text{вр}}$ – энергия вращательного движения молекул; $U_{\text{кол}}$ – энергия колебательного движения ядер и групп атомов в молекуле; $U_{\text{эл}}$ – энергия электронов в молекуле.

Последним слагаемым в уравнении (2.75) можно пренебречь, если температура газа не очень высокая, так как для возбуждения электронов требуется значительная энергия. Теплоемкость при $T = 0$ К (первое слагаемое) равна нулю. Следовательно, изохорная теплоемкость многоатомного газа C_V будет равна сумме следующих составляющих:

$$C_V = C_{\text{пост}} + C_{\text{вр}} + C_{\text{кол}}. \quad (2.76)$$

Согласно классической теории теплоемкости идеальных газов, основанной на законе Больцмана о равном распределении энергии по степеням свободы (закон равнораспределения), на одну степень свободы поступательного и вращательного движения молекулы приходится энергия

$$\frac{1}{2} kT \text{ (на 1 моль газа } \frac{1}{2} RT \text{),}$$

а на степень свободы колебательного движения приходится энергия kT (на 1 моль газа RT).

На потенциальную энергию гармонических колебаний молекулы приходится такая же тепловая энергия, как и на кинетическую ($0,5kT$). В результате на колебательную степень свободы приходится вдвое больше энергии, чем на одну степень свободы поступательного и вращательного движения.

Для *одноатомного идеального газа* число поступательных степеней свободы равно 3, тогда

$$C_V = \frac{3}{2}R, \quad C_p = C_V + R = \frac{5}{2}R, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V} \cong 1,67.$$

Двухатомная молекула помимо 3 поступательных степеней свободы имеет еще 2 вращательные степени свободы. Если атомы в таких молекулах не колеблются (молекула – жесткий ротатор), то число степеней свободы будет равно 5 и

$$C_V = \frac{5}{2}R, \quad C_p = \frac{7}{2}R, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1,4.$$

Для *трехатомных нелинейных молекул* (без учета колебательных степеней свободы) число степеней свободы равно 6 (3 поступательных и 3 вращательных), тогда

$$C_V = \frac{6}{2}R, \quad C_p = \frac{8}{2}R, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V} \cong 1,33.$$

Теплоемкость многоатомного идеального газа согласно классической теории теплоемкости с учетом колебательных степеней свободы вычисляется по уравнению:

$$C_V = (3 + r + 2s) \cdot \frac{R}{2}, \quad (2.77)$$

где r – число вращательных степеней свободы, s – число колебательных степеней свободы. Число колебательных степеней свободы равно

$s = 3m - 5$ для линейных молекул и $s = 3m - 6$ для нелинейных молекул, где m – число атомов в молекуле газа.

Следовательно, *максимальная теплоемкость идеального газа* C_p по классической теории будет определяться соотношениями:
для *линейных молекул*:

$$C_p = C_V + R = (3 + 2 + 6m - 10) \cdot \frac{R}{2} + 2 \frac{R}{2} = (6m - 3) \cdot \frac{R}{2},$$

$$C_p = (3m - 1,5)R; \quad (2.78)$$

для *нелинейных молекул*:

$$C_p = C_V + R = (3 + 3 + 6m - 12) \cdot \frac{R}{2} + 2 \frac{R}{2} = (6m - 4) \cdot \frac{R}{2},$$

$$C_p = (3m - 2)R. \quad (2.79)$$

Таким образом, согласно классической теории, теплоемкость идеальных газов может принимать значения только кратные $1/2R$, они не должны зависеть от температуры и, при одинаковой атомности и структуре молекул, от природы вещества.

Вычисленные по уравнениям (2.78) и (2.79) теплоемкости газов при обычных температурах соответствуют определенным экспериментально величинам только для одноатомных (инертных) газов. Для двухатомного газа, например, согласно (2.77) $C_V = 7/2R$, а опытное значение $C_V \sim 5/2 R$.

Такое расхождение связано с тем, что при вычислении теплоемкости необходимо учитывать квантовые эффекты. *Согласно квантовой механике, всякая система частиц, совершающих колебания и вращения, может обладать лишь определенными дискретными значениями энергии. Если энергия теплового движения в системе недостаточна для возбуждения колебаний определенной частоты, то эти колебания не вносят своего вклада в теплоемкость системы.* Соответствующая степень свободы оказывается «замороженной» – к ней не применим закон равнораспределения.

Температура, при достижении которой закон равнораспределения оказывается применимым к колебательным степеням свободы, определяется квантово-механическим соотношением

$$T \gg \frac{h\nu}{k},$$

где ν – частота колебаний. Величину $h\nu/k$ называют *характеристической температурой*.

Интервалы между вращательными уровнями энергии двухатомной молекулы, деленные на k , составляют всего несколько К и лишь для легких молекул (например, водорода) достигают сотни К. Поэтому *вращательные степени свободы при обычных температурах подчиняются закону равнораспределения.* Интервалы между колебательными уровнями энергии достигают нескольких тысяч К, поэтому *при обычных температурах они «заморожены» и закон равнораспределения не применим к колебательной части теплоемкости.* При понижении температуры колебательный вклад в теплоемкость $C_{\text{кол}}$ быстро убывает, стремясь к нулю. Этим объясняется то, что при обычных температурах колебательная часть теплоемкости двухатомного газа практически отсутствует и его молярная изохорная теплоемкость C_V равна $5/2R$ вместо $7/2R$.

Экспериментально установлено, что только теплоемкость одноатомных газов слабо зависит от температуры. Теплоемкость же двух- и

многоатомных газов заметно увеличивается с ростом температуры. Зависимость теплоемкости газов от температуры можно описать с помощью **квантовой теории теплоемкости Эйнштейна**.

Если рассматривать *каждую колебательную степень свободы как гармонический линейный осциллятор с частотой ν* , то ее теплоемкость, согласно Эйнштейну, равна

$$C_{\text{кол}} = R \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2} = C_E \left(\frac{\Theta}{T} \right), \quad (2.80)$$

где $\Theta = h\nu/k$ – характеристическая температура, $C_E(\Theta/T)$ – функция Планка-Эйнштейна.

В общем случае каждой колебательной степени свободы молекулы соответствует собственная частота колебаний ν , следовательно, своя характеристическая температура Θ . Однако в некоторых молекулах может совершаться несколько колебаний с одинаковой частотой. Такие колебания называются *вырожденными*, а число колебаний с одинаковой частотой – *кратностью вырождения*. Таким образом, для расчета изохорной теплоемкости газа получаем следующие уравнения:

для линейных молекул:

$$C_V = \frac{5}{2}R + \sum_{i=1}^s C_E \left(\frac{\Theta}{T} \right); \quad (2.81)$$

для нелинейных молекул:

$$C_V = \frac{6}{2}R + \sum_{i=1}^s C_E(\Theta/T) = 3R + \sum_{i=1}^s C_E \left(\frac{\Theta}{T} \right). \quad (2.82)$$

Частоты колебаний молекул находят по инфракрасным спектрам поглощения и спектрам комбинационного рассеяния молекул. В справочниках приводятся данные о частотах колебаний, их вырожденности и характеристических температурах Θ (справочник: табл. 110, стр. 183-188), затем по отношению Θ/T (аргумента функции Планка-Эйнштейна) по справочникам определяют C_E – *колебательную составляющую теплоемкости, соответствующую данной частоте* (справочник: табл. 46, стр. 93-94).

Квантовая теория теплоемкости Эйнштейна позволяет оценивать теплоемкость газов с погрешностью $\pm 1,5\%$, если расчеты ведутся в интервале температур от 293 К и выше.

Теплоемкость кристаллических тел.

Согласно **правилу Дюлонга и Пти** атомная теплоемкость при постоянном объеме для любого твердого вещества приблизительно равна $25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ ($C_V = 3R$). Это правило выполняется для элементов, атомная масса которых выше, чем у калия, и при относительно высоких температурах.

Теплоемкость химических соединений может быть оценена по эмпирическому правилу **Конна и Неймана**, в соответствии с которым молярная теплоемкость соединения в твердом состоянии равна сумме молярных теплоемкостей составляющих его простых веществ:

$$C_p(A_q B_r) = qC_p(A) + rC_p(B).$$

Средняя квадратичная погрешность этого правила составляет $\pm 7 \%$.

Простая полуэмпирическая формула, связывающая теплоемкость твердого соединения с температурой первого фазового перехода в конденсированном состоянии T_{tr} (обычно температура плавления T_{fus}), предложена **Ивановой Л.И.**:

$$C_p = m \left(22,14 + 8,32 \cdot \frac{T}{T_{tr}} \right) [\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]$$

где m – число атомов в молекуле соединения.

Правило Дюлонга и Пти, а также стремление теплоемкости к нулю при $T \rightarrow 0 \text{ К}$, впервые объяснил **Эйнштейн** (1907 г) на основе квантовой теории теплоемкости. По Эйнштейну, кристалл представляет собой совокупность колеблющихся независимо друг от друга атомов. Причем каждый атом рассматривается как трехмерный гармонический осциллятор. Тогда кристаллическое тело из N атомов образует $3N$ гармонических осцилляторов, колеблющихся с одинаковой частотой ν . Энергия линейного гармонического осциллятора определяется уравнением

$$U = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{(e^{h\nu/kT} - 1)},$$

где k – константа Больцмана, h – постоянная Планка. Тогда энергия 1 моля вещества, отнесенная к ее значению при абсолютном нуле, равна

$$U - U_0 = 3N_A \frac{h\nu}{(e^{h\nu/kT} - 1)} = 3 \frac{h\nu}{k} \frac{kN_A}{(e^{h\nu/kT} - 1)} = \frac{3R\Theta}{(e^{\Theta/T} - 1)}, \quad (2.83)$$

где N_A – число Авогадро, $\Theta = h\nu/k$. Величина Θ имеет размерность температуры и называется **характеристической температурой** (температурой Эйнштейна Θ_E).

Поскольку

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V,$$

то взяв производную по температуре от (2.83), получим

$$C_V = 3R \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2}. \quad (2.84)$$

Функцию

$$f\left(\frac{\Theta}{T}\right) = R \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2} = C_E \left(\frac{\Theta}{T} \right) \quad (2.85)$$

называют **функцией теплоемкости Эйнштейна-Планка** и обозначают $C_E(\Theta/T)$, поэтому уравнение (2.84) можно записать в виде

$$C_V = 3C_E \left(\frac{\Theta}{T} \right). \quad (2.86)$$

Характеристическая температура Θ_E может быть определена различными методами (по спектрам, по сжимаемости), а также вычислена по приближенным уравнениям. Согласно полуэмпирическому уравнению Линдемана:

$$\Theta_E = \sqrt{\frac{T_{fus}}{MV^{2/3}}}, \quad (2.87)$$

где T_{fus} – температура плавления, К; V – молярный объем, м³; M – относительная молекулярная масса.

Анализ формул (2.85) и (2.86) показывает, что, согласно Эйнштейну, при низких температурах (когда $kT \ll h\nu$, $T \ll \Theta$ и $\Theta/T \rightarrow \infty$) теплоемкость C_V убывает по экспоненциальному закону с понижением температуры и при $T = 0$ К теплоемкость C_V должна быть равной нулю. При высоких температурах (когда $kT \gg h\nu$, $T \gg \Theta$ и $\Theta/T \rightarrow 0$) C_V стремится к предельному значению $3R$ (правило Дюлонга и Пти).

Однако опыт показывает, что *при низких температурах теплоемкость C_V твердых тел изменяется пропорционально T^3 , а не по экспоненциальному закону*, как следует из теории Эйнштейна. При низких температурах расхождение между вычисленными теплоемкостями по формуле (2.84) и определенными экспериментально столь значительны (например, вычисленная для меди при 33 К теплоемкость C_V в два с лишним раза меньше ее опытного значения), что квантовую теорию твердого тела Эйнштейна нельзя считать удовлетворительной для этого интервала температур.

Несоответствие теории с экспериментом обусловлено допущением, что атомы кристалла колеблются независимо друг от друга с одинаковой частотой, что недопустимо особенно при низких температурах вследствие малых расстояний между колеблющимися атомами.

Реальный кристалл представляет собой систему связанных осцилляторов с широким частотным спектром колебаний атомов. Поэтому задача нахождения температурной зависимости теплоемкости кристалла связана с определением *функции распределения по частотам* $g(\nu)$, что является трудной экспериментальной задачей. Экспериментально функцию $g(\nu)$ определяют методами нейтронографии, теоретически – посредством громоздких численных расчетов.

Простейшей теорией, позволяющей определить функцию распределения частот $g(\nu)$ для *одноатомного кристалла*, явилась **теория теплоемкости Дебая** (1912 г). Дебай рассматривал кристалл не как дискретное тело, а как *однородную, изотропную, непрерывную среду (упругий континуум), участвующую в колебаниях (продольных и поперечных) с возможными частотами от 0 до ν_{\max}* . Максимальное значение частоты ν_{\max} зависит от природы вещества. Исходя из этих положений, Дебай вывел формулу для теплоемкости твердых веществ

$$C_V = 9R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{X_{\max}} \frac{X^4 e^X}{(e^X - 1)} dX, \quad (2.88)$$

где $X = \frac{h\nu}{kT}$; $X_{\max} = \frac{h\nu_{\max}}{kT} = \frac{\Theta_D}{T}$; $\Theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{k}$ – *характеристическая температура (температура Дебая Θ_D)*.

Значение изохорной теплоемкости

$$C_V = f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$$

при соответствующих величинах (Θ_D/T) приводятся в таблицах (например, справочник: табл. 48, стр. 96).

Анализируя уравнение (2.88), можно показать, что при $T \rightarrow \infty$ теплоемкость $C_V \rightarrow 3R$, а в области низких температур выполняется соотношение

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = aT^3, \quad (2.89)$$

где

$$a = \frac{12}{5} \frac{\pi^4 R}{\Theta_D^3}.$$

Уравнение

$$C_V = aT^3$$

называют *законом T -кубов Дебая*. В отличие от дебаевского закона, температурный ход теплоемкости ряда веществ в общем случае может быть выражен функцией

$$C_V = f\left(\frac{T}{\Theta}\right)^n,$$

где $n < 3$. Так, например, при низких температурах согласно В. В. Тарасову для кристаллов слоистой структуры выполняется соотношение $C_V = aT^2$, а для одномерных или нитевидных структур $C_V = aT$.

Характеристическая температура Дебая является важнейшим параметром кристалла и зависит от сил, действующих между атомами в кристалле. Чем сильнее силы сцепления, тем выше температура Дебая. Так, например, для свинца $\Theta_D = 88$ К, а для алмаза $\Theta_D = 1910$ К. Температуры Дебая табулированы как физические свойства вещества (справочник: табл. 47, стр. 95).

Температура Дебая дает наиболее удобный в динамической теории кристаллической решетки масштаб температур: величина $k\Theta_D$ представляет собой максимальный квант энергии, способный возбудить колебания решетки. *При температурах выше температуры Дебая возбуждены все моды, ниже температуры Дебая моды начинают «вымерзать».* Температура Дебая отделяет низкотемпературную область, где проявляются квантовые эффекты и где необходимо пользоваться квантовой статистикой, от высокотемпературной, где справедлива классическая статистическая механика.

Величину Θ_D , кроме экспериментальных методов, можно вычислить и по *полуэмпирическому уравнению Линдемана*:

$$\Theta_D = 1,35 \sqrt{\frac{T_{fus}}{MV^{2/3}}}, \quad (2.90)$$

где T_{fus} – температура плавления, К; V – молярный объем, м³; M – относительная молекулярная масса.

Сравнение уравнений Линдемана для характеристических температур Эйнштейна (2.87) и Дебая (2.90) показывает, что

$$\Theta_D = 1,35 \cdot \Theta_E.$$

Если по экспериментальным данным по теплоемкости кристалла рассчитать значения температуры Дебая при различных температурах, то обнаруживается, что эта величина заметно изменяется с температурой:

$$\Theta_D = \Theta_D(T).$$

Согласно же модели Дебая характеристическая температура кристалла должна быть постоянной. Зависимость Θ_D от температуры свидетельствует о приближенном характере теории теплоемкости Дебая. Не объясняет теория Дебая и экспериментальный факт линейной зависимости $C_V(T)$ в области высоких температур и оказывается не применимой к сильно анизотропным кристаллам (со сложной структурой).

Объяснить зависимость C_V от T при высоких температурах удается только при учете ангармонизма колебаний атомов, проявляющегося при больших амплитудах тепловых колебаний. Дискретность структуры кристалла не была учтена, грубым оказалось допущение об изотропности кристалла, в результате чего скорость распространения упругих колебаний в различных направлениях принималась одинаковой.

Следует отметить также, что у металлов определенный вклад в теплоемкость дают и электроны проводимости. Вклад этой *электронной составляющей теплоемкости* (пропорциональной первой степени температуры) в суммарную теплоемкость металла становится существенным лишь при низких температурах (порядка нескольких К), когда решетчатая теплоемкость C_V становится пренебрежимо малой.

У кристаллических тел с упорядоченным расположением спиновых магнитных моментов атомов (ферро- и антиферромагнетиков) существует дополнительная *магнитная составляющая теплоемкости*. При температурах фазового перехода в парамагнитное состояние (в точке Кюри или в точке Нееля) эта составляющая теплоемкости испытывает резкий подъем, что является характерной особенностью фазовых переходов второго рода.

Современная теория теплоемкости кристаллов выводит колебательный спектр исходя из структуры и конкретных характеристик межатомных взаимодействий, при этом рассматриваются не только одноатомные, но и молекулярные многоатомные кристаллы. В области высоких температур обязательно учитывается ангармоничность колебаний.

Теплоемкость жидкостей.

Теория теплоемкости жидкости практически не разработана вследствие незавершенности теории жидкого состояния. Для неорганических веществ вблизи температуры плавления теплоемкость жидкости, как правило, незначительно превышает теплоемкость твердого тела, что свидетельствует о несущественном изменении характера теплового движения при плавлении. Однако теплоемкости жидкостей при высоких температурах весьма отличаются от таковых значений в точке плавления. Теплоемкость большинства органических жидкостей плавно повышается с ростом температуры и может быть выражена в виде полиномов:

$$C_p = a + bT \quad \text{и} \quad C_p = a + bT + cT^2.$$

Так как при $P = const$ многие органические вещества существуют в жидком состоянии в небольшом интервале температур, то в приближенных расчетах можно не учитывать температурной зависимости их теплоемкости. При отсутствии экспериментальных данных по теплоемкостям жидких неорганических соединений пользуются правилами аддитивности Неймана-Коппа или Келли. По Келли, теплоемкость высококипящих жидких соединений может быть оценена по формуле

$$C_p(\text{ж}) = 32,43m,$$

где m – число атомов, входящих в молекулу соединения.

Для расчета теплоемкостей органических жидкостей предложено значительное число эмпирических методов, основанных на использовании атомно-групповых составляющих теплоемкостей. Может быть также использована корреляция между теплоемкостью жидкости и пара в точке кипения. Для органических жидкостей разность теплоемкостей жидкости и пара в точке кипения примерно равна 44 Дж/(моль К). Однако для неорганических соединений это правило не выполняется: разность теплоемкостей жидкости и пара меняется в широких пределах (от 23 до 70 Дж/моль К).

В гораздо меньших пределах меняется отношение теплоемкости пара к теплоемкости жидкости. Для молекулярных неорганических соединений это отношение составляет примерно 0,65. Следовательно, теплоемкость жидкости $C_p(\text{ж})$ можно рассчитать через теплоемкость пара $C_p(\text{п})$ в точке кипения по формуле $C_p(\text{ж}) = C_p(\text{п})/0,65$.

ГЛАВА 3. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ.

3.1. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы.

Практика показывает, что *многие процессы происходят самопроизвольно (спонтанно), а другие нет*. Газ расширяется и заполняет весь предоставленный ему объем, но спонтанно не сжимается. Горячие тела остывают до температуры окружающей среды, но самопроизвольно не становятся горячее, чем окружающая среда. *Многие химические реакции в одном направлении протекают быстрее, чем в другом*. При сгорании алмаза образуется горячий диоксид углерода, но нагревание диоксида углерода не приводит к образованию алмаза. Следовательно, *существует что-то, что определяет направление самопроизвольного изменения – изменения, тенденция к которому существует у всех веществ, если этому не мешают внешние воздействия*. Можно сжать газ до меньшего объема, получить более низкую температуру, чем температура окружающей среды, можно синтезировать алмазы, но на осуществление этих процессов необходимо затратить работу.

Процессы, происходящие спонтанно без внешних воздействий, называются самопроизвольными. Их иногда называют *положительными*, так как *при их протекании можно получить работу*. Примерами самопроизвольных процессов являются: переход энергии от горячего тела к холодному в форме теплоты при конечной разности температур; переход механической работы в теплоту при трении; расширение газа в пустоту; диффузия; взрывные процессы; растворение в ненасыщенном растворе.

Характерными признаками самопроизвольных процессов являются следующие:

1. В самопроизвольных процессах *часть энергии переходит в теплоту*. Обратного самопроизвольного процесса превращения теплоты в механическую, электрическую, световую или другие виды энергии нкогда не наблюдается.

2. Их *можно использовать для получения работы*. По мере протекания самопроизвольного процесса система теряет способность производить работу.

3. В самопроизвольном процессе *конечное состояние более вероятно, чем исходное*.

4. Самопроизвольные процессы *термодинамически необратимы*.

Несамопроизвольными (отрицательными) называются процессы, для осуществления которых необходимо подвести энергию извне.

Что же определяет направление самопроизвольного процесса? Может быть, то, что энергия системы стремится к минимуму? Но, согласно первому закону термодинамики, в любом процессе энергия сохраняется, следовательно, нельзя утверждать, что все стремится к состоянию с минимальной энергией. Например, идеальный газ самопроизвольно расширяется в вакуум, но при $T = const$ его внутренняя энергия не изменяется.

Кроме того, *если энергия системы в результате самопроизвольного процесса уменьшилась, то энергия окружающей среды увеличилась на ту же величину*. Но увеличение энергии окружающей среды было также спонтанно, как и уменьшение энергии системы. Однако, хотя общая энергия остается постоянной, *при самопроизвольном процессе происходит перераспределение энергии, ее диссипация* – переход части энергии упорядоченных процессов в энергию неупорядоченных процессов и в итоге в теплоту (латинское *dissipatio* – рассеяние). **Диссипация** – это максимально равномерное распределение энергии или вещества, при котором выравниваются интенсивные параметры систем. Такое состояние является наиболее вероятным.

При самопроизвольном процессе энергия рассеивается, из более упорядоченной формы переходит в беспорядочное, хаотическое движение молекул. На обратный процесс превращения хаотического движения молекул в упорядоченное необходимо затратить работу. Обращение самопроизвольного процесса возможно лишь при использовании энергии, получаемой при другом самопроизвольном процессе (должна происходить компенсация: отрицательный процесс должен компенсироваться положительным).

Итак, *направлением процесса управляет необратимое рассеивание энергии*. Второй закон термодинамики дает количественную характеристику самопроизвольности (необратимости) процесса через функцию состояния — **энтропию**.

3.2. Второй закон термодинамики. Энтропия.

Второй закон термодинамики, как и первый, является постулатом, обоснованным многовековым опытом человечества. Открытию этого закона способствовало изучение тепловых машин. Французский ученый **С. Карно** первым показал (1824 г.), что любая тепловая машина должна содержать помимо источника теплоты (нагревателя) и рабочего тела (пар, идеальный газ и др.), совершающего термодинамический цикл, также и холодильник, имеющий температуру обязательно более низкую, чем температура нагревателя.

Коэффициент полезного действия η такой тепловой машины, работающей по обратимому циклу (*циклу Карно*), не зависит от природы рабочего тела, совершающего этот цикл, а определяется только температурами нагревателя T_1 и холодильника T_2 :

$$\eta = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (3.1)$$

где Q_1 – количество теплоты, сообщенное рабочему телу при температуре T_1 от нагревателя; Q_2 – количество теплоты, отданное рабочим телом при температуре T_2 холодильнику.

Второй закон термодинамики представляет собой обобщение вывода Карно на произвольные термодинамические процессы, протекающие в природе. Известно несколько формулировок этого закона.

Клаузиус (1850 г.) сформулировал *второй закон термодинамики* так: *невозможен процесс, при котором теплота переходила бы самопроизвольно от тел более холодных к телам более горячим.*

У. Томсон (Кельвин) (1851 г.) предложил следующую формулировку: *невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводилась бы к совершению механической работы и соответствующему охлаждению резервуара.*

Постулат Томсона может быть сформулирован и так: *вечный двигатель второго рода невозможен. Вечным двигателем второго рода называют устройство, которое без компенсации полностью превращало бы периодически теплоту какого-либо тела в работу (В.Оствальд).* Под **компенсацией** понимают изменение состояния рабочего тела или отдачу части теплоты рабочим телом другим телам и изменение термодинамического состояния этих тел при круговом процессе превращения теплоты в работу.

Второй закон термодинамики устанавливает, что без компенсации в круговом процессе ни один джоуль теплоты нельзя превратить в работу. Работа же превращается в теплоту полностью без всякой компенсации. Последнее связано, как отмечалось ранее, с самопроизвольностью процесса рассеивания (обесценивания) энергии.

Второй закон термодинамики вводит функцию состояния системы, которая количественно характеризует процесс рассеивания энергии. В этом смысле приведенные формулировки второго закона термодинамики равноценны, ибо из них следует существование *функции состояния системы – энтропии.*

В настоящее время **второй закон термодинамики** формулируется следующим образом: *существует аддитивная функция состояния системы S – энтропия, которая следующим образом связана с теплотой, поступающей в систему, и температурой системы:*

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{для обратимых процессов;} \quad (3.2)$$

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad \text{для необратимых процессов.} \quad (3.3)$$

Таким образом, при обратимых процессах в адиабатически изолированной системе ее энтропия не изменяется ($dS = 0$), а при необратимых процессах увеличивается ($dS > 0$).

В отличие от внутренней энергии значение энтропии изолированной системы зависит от характера происходящих в ней процессов: *в ходе релаксации энтропия изолированной системы должна возрасти, достигая максимального значения при равновесии.*

В общем виде второй закон термодинамики для изолированной системы записывается так:

$$dS \geq 0. \quad (3.4)$$

Энтропия изолированной системы или увеличивается, если в ней протекают самопроизвольные необратимые процессы, или остается постоянной. Поэтому второй закон термодинамики определяют также как закон о неубывании энтропии в изолированных системах.

Таким образом, второй закон термодинамики дает критерий самопроизвольности процессов в изолированной системе. Спонтанно в такой системе могут протекать только процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии. Самопроизвольные процессы заканчиваются с установлением равновесия в системе. Значит, в состоянии равновесия энтропия изолированной системы максимальна. В соответствии с этим критерием равновесия в изолированной системе будет

$$(dS)_{U,V} = 0, \quad (d^2S)_{U,V} < 0. \quad (3.5)$$

Если в процессе принимает участие *неизолированная система*, то для оценки необратимости (самопроизвольности) процесса необходимо знать изменение энтропии системы dS_1 и изменение энтропии окружающей среды dS_2 . Если принять, что система и окружающая среда (их часто называют «вселенной») образуют изолированную систему, то условием необратимости процесса будет

$$dS_1 + dS_2 > 0,$$

то есть процесс будет необратим, если общее изменение энтропии системы и окружающей среды будет больше нуля.

Окружающая среда – огромный резервуар; ее объем и температура не изменяются при теплообмене с системой. Поэтому можно для окружающей среды приравнять $\delta Q = dU$ и не важно, обратимо или необратимо происходит переход теплоты, так как и $\delta Q_{\text{обр}}$, и $\delta Q_{\text{необр}}$ точно равны dU окружающей среды. Таким образом, *изменение энтропии окружающей среды всегда равно:*

$$dS_2 = \frac{\delta Q}{T}.$$

3.3. Энтропия как функции состояния.

Понятие об энтропии можно ввести термодинамически, если связывать рассеивание энергии с количеством теплоты, поступившей в систему, или статистически, если придерживаться точки зрения, что рассеивание энергии среди компонентов системы может быть вычислено.

Энтропия (от греческого entropia – поворот, превращение) – понятие, впервые введенное в термодинамике для определения меры необратимости рассеивания энергии. В статистической физике энтропия – мера вероятности осуществления какого-либо макроскопического состояния.

В термодинамике понятие «энтропия» введено Р. Клаузиусом в 1865 году. Клаузиус показал, что процесс превращения теплоты в работу подчиняется второму закону термодинамики, который можно сформулировать строго математически, если ввести **новую функцию состояния – энтропию S** . Энтропия была введена на основе доказательства теоремы Карно о независимости термического КПД обратимого цикла Карно от природы рабочего тела. Здесь напомним, что КПД тепловой машины при работе *по обратимому циклу* определяется выражением (3.1), которое можно записать в таком виде

$$\frac{|Q_1|}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} = 0. \quad (3.6)$$

По принятой в термодинамике системе знаков $Q_2 < 0$, поэтому уравнение (3.6) можно записать

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (3.7)$$

Для элементарного цикла Карно, осуществляемого между температурами T_1 и T_2 , получим

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0.$$

Величину $\delta Q/T$ называют **приведенной теплотой**. Любой обратимый цикл можно заменить бесконечно большим числом бесконечно малых (элементарных) циклов Карно. Суммирование этих циклов дает

$$\sum_i \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Если $i \rightarrow \infty$, то суммирование превращается в интеграл по замкнутому контуру

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (3.8)$$

т.е. алгебраическая сумма приведенных теплот любого обратимого кругового процесса равна нулю. Но если интеграл по замкнутому контуру равен нулю, то подынтегральное выражение есть *полный дифференциал некоторой функции состояния системы*. Итак,

$$dS = \frac{\delta Q}{T},$$

где **S – функция состояния системы – энтропия**.

Приведенные рассуждения применимы к любому веществу и к любому обратимому циклу. Поэтому *каждая система в любом ее состоянии имеет определенное значение энтропии*.

Можно рассуждать и так: для простой системы, совершающей только работу расширения, справедливо:

$$\delta Q = dU + PdV.$$

Если система – 1 моль идеального газа, то

$$\begin{aligned} \delta Q &= C_V dT + \frac{RT}{V} dV, \\ \frac{\delta Q}{T} &= C_V \frac{dT}{T} + \frac{R}{V} dV = \left(\frac{C_V}{T} \right) dT + \left(\frac{R}{V} \right) dV. \end{aligned}$$

Если T и V – независимые параметры, то можно найти перекрестные производные и убедиться в том, что они равны:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_V}{T} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{R}{V} \right)_V = 0,$$

Следовательно, для идеального газа приведенная теплота

$$\frac{\delta Q}{T} = dS$$

обладает свойствами полного дифференциала и, значит, *энтропия есть функция состояния*. Распространение последнего выражения на все системы можно рассматривать как второй закон термодинамики.

Далее, разность энтропий системы в двух произвольных состояниях 1 и 2 равна

$$\Delta S = (S_2 - S_1) = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.9)$$

Интегрирование ведется вдоль пути любого *обратимого* процесса, связывающего состояния 1 и 2, при этом приращение энтропии ΔS не зависит от пути интегрирования.

Таким образом, *существует однозначная функция состояния S – энтропия, которая при обратимых адиабатических процессах ($Q = 0$) остается постоянной*. Процессы, в которых энтропия остается постоянной, называются *изоэнтропийными*.

Для *необратимых процессов* интеграл от приведенной теплоты $\delta Q/T$ по замкнутому контуру отрицателен

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{необр}} < 0. \quad (3.10)$$

Тогда справедливо, что

$$\Delta S = (S_2 - S_1) > \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{необр}}, \quad (3.11)$$

поэтому *энтропия адиабатически изолированной системы при необратимых процессах может только возрасть*. Таким образом, *энтропия определяет характер процессов в адиабатических условиях: возможны только такие процессы, при которых энтропия либо остается неизменной (обратимые процессы), либо возрастает (необратимые процессы)*. При этом не обязательно, чтобы возрастала энтропия каждого из тел, участвующих в процессе. Увеличивается общая сумма энтропий участвующих в процессе тел:

$$\sum \Delta S_i > 0.$$

В общем виде второй закон термодинамики записывается

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (3.12)$$

где знак равенства относится к обратимым процессам, а знак неравенства – к необратимым процессам.

Напомним, что в обратимых процессах система выполняет максимальную работу, а потерянная работа в реальных процессах всегда больше нуля:

$$\delta W_{\text{потер.}} = (\delta W_{\text{обр}} - \delta W_{\text{необр}}) > 0. \quad (3.13)$$

Из закона сохранения энергии следует, что энергетический эквивалент «потерянной» работы не может исчезнуть совсем. Опыт показывает, что *«потерянная» работа чаще всего переходит в теплоту*. Тогда в балансе теплоты и работы при необратимых процессах следует учитывать дополнительный внутренний источник теплоты:

$$\delta Q^* = \delta W_{\text{потер}} > 0 \quad (3.14)$$

Величину δQ^* называют **некомпенсированной теплотой** независимо от физической природы работы. *Переход потерянной работы в теплоту – это особенность теплоты как микроскопически неупорядоченной формы передачи энергии*. Поэтому строго неравенство (3.12) следует записывать так:

$$dS \geq \frac{\delta Q^e}{T}, \quad (3.15)$$

где δQ^e – теплота, которой система обменивается с окружающей средой.

Особенность теплообмена при необратимых процессах состоит в появлении нового источника теплоты – некомпенсированной теплоты. *Уравнение баланса энтропии можно выразить равенством*

$$\delta Q = \delta Q^e + \delta Q^*, \quad (3.16)$$

или

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q^e}{T} + \frac{\delta Q^*}{T} = dS^e + dS^i, \quad (3.17)$$

где вклад dS^e связан с переносом тепла извне (из окружающей среды), а вклад dS^i обусловлен необратимыми изменениями внутри системы:

$dS^i > 0$ для необратимых процессов и $dS^i = 0$ для обратимых процессов.

Статистическая физика связывает энтропию с вероятностью осуществления данного макроскопического состояния системы. Энтропия определяется через логарифм статистического веса Ω (термодинамическая вероятность) данного равновесного состояния:

$$S = k \ln \Omega_{(\varepsilon, N)}, \quad (3.18)$$

где $\Omega_{(\varepsilon, N)}$ – число квантовомеханических уровней энергии в узком интервале энергии $\Delta\varepsilon$ вблизи значения энергии ε системы из N частиц; в классической статистической физике Ω – величина объема в фазовом пространстве системы при заданных ε и N . Впервые связь энтропии с вероятностью состояния системы установил Л. Больцман в 1872 году: *возрастание энтропии системы обусловлено ее переходом из менее вероятного состояния в более вероятное*. Изолированная система эволюционирует в направлении наиболее вероятного распределения энергии по отдельным подсистемам.

3.4. Абсолютная температура. Температурные шкалы.

Согласно *нулевому закону термодинамики*, существует интенсивная функция состояния равновесной системы – *температура* (от латинского *temperatura* – надлежащее смешение, правильное соотношение частей, нормальное состояние).

Температура наряду с внешними параметрами определяет состояние термодинамического равновесия, поэтому все внутренние параметры равновесной системы являются функциями внешних параметров и температуры. В равновесных условиях температура пропорциональна средней кинетической энергии тела.

Температуру нельзя измерить непосредственно. Ее определяют по численным значениям других параметров, зависящих от температуры, что и положено в основу построения эмпирических (опытных) температурных шкал. *Свойства, пригодные для определения температуры, называют термометрическими* (объем, давление, электрическое сопротивление, скорость звука, ЭДС, интенсивность излучения и др.). В качестве **реперных точек** (*эталон постоянной температуры*) при построении температурных шкал используют температуры тройных точек и фазовых превращений чистых веществ.

Эмпирическая температурная шкала – это принятие определенных правил приписания численных значений температуры вещества в определенном состоянии. При этом пользуются тремя допущениями:

1). Размер градуса задается выбором численного значения величины Δt между двумя реперными точками $t_1 - t_2$.

2). Положение температурного нуля в эмпирических шкалах является произвольным.

3). Принимается, что термометрическая функция линейна в данном интервале температур.

Однако большинство термометрических функций нелинейны, поэтому термометры, показывающие одинаковую температуру в реперных точках (например, при 0 °C и 100 °C), могут показывать различные температуры внутри этого интервала.

Возможно неограниченное число эмпирических температурных шкал, различающихся по термометрическому свойству, принятой зависимости температуры t от термометрического свойства x и температурам фиксированных точек. Чаще всего эмпирические температурные шкалы различаются значениями t_1 и t_2 , принятыми для одинаковых физических состояний. Так, в шкалах Цельсия (t , °C) (1701-1744), Реомюра (t , °R) (1683-1757), Фаренгейта (t , °F) (1686-1736) точке плавления льда и кипения воды при нормальном давлении приписываются разные температу-

ры: t плавления льда – $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0\text{ }^{\circ}\text{R}$, $32\text{ }^{\circ}\text{F}$ соответственно; t кипения воды – $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $80\text{ }^{\circ}\text{R}$, $212\text{ }^{\circ}\text{F}$.

Соотношения для пересчета температуры из одной шкалы в другую имеют следующий вид:

$$t\text{ (}^{\circ}\text{C)} = 1,25\ t\text{ (}^{\circ}\text{R)} = 5/9\ [t\text{ (}^{\circ}\text{F)} - 32].$$

Объективную физическую температурную шкалу можно построить при использовании любой теоретически определенной термометрической функции, т.е. из термического уравнения состояния. С этой целью в термодинамике используют уравнение состояния идеального газа

$$PV = nRT. \quad (3.20)$$

По известным значениям P , V , n легко вычислить T для тех же условий. Однако реальные газы строго не описываются этим уравнением. Оно выполняется только при $P \rightarrow 0$, т.е. как предельное соотношение

$$\lim(PV)_{P \rightarrow 0} = nRT. \quad (3.21)$$

Экстраполяция к малым давлениям является сложной экспериментальной задачей. Поэтому определение температур по шкале газового термометра проводят для установления абсолютных температур только некоторых реперных точек, принимая их за эталонные. Промежуточные температуры определяют обычно эмпирическими методами.

Принципиальный недостаток эмпирических температурных шкал – их зависимость от термометрического свойства. Этот недостаток отсутствует у **термодинамической температурной шкалы**, основанной на втором законе термодинамики. Томсон (Кельвин) показал, что с точностью до масштабного множителя *абсолютную температуру можно определить, не прибегая к свойствам идеального газа*. Коэффициент полезного действия обратимого цикла Карно равен

$$\eta = \frac{W}{|Q_1|} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (3.22)$$

Уравнение (3.22) можно записать следующим образом:

$$T_1 = \frac{T_1 - T_2}{\eta},$$

$$T_1 = \frac{|Q_1|}{W} \Delta T, \quad (3.23)$$

где $\Delta T = T_1 - T_2$, $|Q_1|$ и W – величины, определяемые на опыте и не зависящие от свойств рабочего тела.

Если ΔT цикла, проведенного при стандартном давлении между температурами кипящей воды и тающего льда, принять за 100, то абсолютная температура нагревателя окажется равной 373,15 К, и *термодинамическая шкала температур (абсолютная шкала температур) совпа-*

дет со шкалой газового термометра. Таким образом, шкала газового термометра играет роль абсолютной шкалы температур.

Температура по термодинамической шкале температур измеряется в кельвинах (К). Единица температуры этой шкалы (К) совпадает с единицей температуры для стоградусной шкалы Цельсия, т.е. размер кельвина и градуса Цельсия одинаков: изменение температуры на 1 К эквивалентно изменению температуры на 1 °С, $\Delta T (\text{К}) = \Delta t (^\circ\text{С})$. Соотношение между температурами по шкалам Кельвина и Цельсия следующее:

$$T(\text{К}) = t (^\circ\text{С}) + 273,15.$$

Дополнительное преимущество термодинамической (абсолютной) температурной шкалы состоит в том, что определенные по ней температуры входят в уравнения термодинамики, служащие основой всех теплофизических расчетов. Так, для обратимого процесса простой системы

$$dU = \delta Q - PdV, \text{ а } \delta Q = TdS,$$

поэтому

$$dU = TdS - PdV. \quad (3.24)$$

Последнее уравнение выражает **объединенный первый и второй законы термодинамики** и называется **фундаментальным уравнением термодинамики**. При постоянном объеме ($V = \text{const}$) из уравнения (3.24) получим

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (3.25)$$

Соотношение (3.25) является *определением термодинамической температуры*.

Термодинамическая температурная шкала является основной шкалой для измерения температур, однако измерение температур в этой шкале при помощи газового термометра доступно лишь для отдельных лабораторий. Измерение температуры для решения многих практических и научных задач потребовало построения практической шкалы, которая называется «*Международной (практической) температурной шкалой*» (МПТШ или МТШ).

Первая МТШ была принята в 1927 году, затем она уточнялась — в 1948 году (МПТШ-48), 1968 году (МПТШ-68), 1975 году (улучшенный вариант МПТШ-68) и, наконец, в 1989 году (МТШ-90). МТШ-27 содержала всего 6 реперных точек: нормальные точки кипения воды и затвердевания льда, нормальные точки кипения кислорода и серы, точки затвердевания серебра и золота, а МТШ-90 основывается на 17 реперных точках (причем первые четыре из упомянутых для МТШ-27 реперных точек уже не используются).

С 1954 года международные практические температурные шкалы как наиболее точное приближение к абсолютной температурной шкале строятся только на одной реперной точке с закрепленным постоянным значением температуры. В качестве такой точки используется температура тройной точки воды (равновесие лед – вода – пар при равновесном давлении водяного пара 611 Па). По шкале МПТШ температуре тройной точки воды *приписано* значение $T_{\text{тр.т.}} = 273,1600 \text{ К}$ (точно). Численное значение температур для всех других реперных точек непрерывно изменяется по мере повышения точности работы с газовыми термометрами.

В настоящее время действует *Международная температурная шкала 1990 года (МТШ-90)*. Положение о ней было принято Международным комитетом по мерам и весам в 1989 г. в соответствии с решением XVIII Генеральной конференции по мерам и весам (1987 г.).

МТШ-90 устанавливает, что основной температурой является термодинамическая температура (T), ее единицей служит Кельвин (символ К), определенный как $1/273.16$ термодинамической температуры тройной точки воды. Международная температура в МТШ-90 может быть выражена в форме Международной температуры Кельвина (символ T_{90}) или Международной температуры Цельсия (символ t_{90}). Соотношение между T_{90} и t_{90} такое же, как и между термодинамическими температурами T и t :

$$t_{90}, ^\circ\text{С} = T_{90}, \text{К} - 273.15.$$

Интервалы температур могут быть выражены в кельвинах или градусах Цельсия.

Из-за перехода в 1954 году к новому определению термодинамической шкалы температура равновесия между жидкой водой и ее паром при давлении 1 атм не является более основной температурой. Если ранее это значение принималось равным 100°С точно, то теперь эту температуру надо определять экспериментально, пользуясь значением Кельвина, приведенным выше. Результаты последних измерений свидетельствуют, что термодинамическая температура нормальной точки кипения воды равна $99,975^\circ\text{С}$.

МТШ-90 построена таким образом, что полученные в ней значения температуры отличаются от термодинамических температур не более, чем погрешность определения последних. Нижняя граница МТШ-90 — температура 0.65 К. Верхнего предела она не имеет: он определяется практической возможностью проведения измерений на основе закона излучения Планка.

МТШ-90 базируется на 17 постоянных (реперных) точках, значения температур которых приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Реперные точки МТШ-90.

№	T_{90} , К	Вещество	Тип точки
1	от 3 до 5	He ³	V
2	13.8033 К	e -H ₂	T
3	~17	e -H ₂ (или He ³)	V (или G)
4	~20.3	e -H ₂ (или He ³)	V (или G)
5	24.5561 К	Ne	T
6	54.3584 К	O ₂	T
7	83.8058 К	Ar	T
8	234.3156 К	Hg	T
9	273.1600 К	H ₂ O	T
10	302.9146 К	Ga	M
11	429.7485 К	In	F
12	505.078 К	Sn	F
13	692.677 К	Zn	F
14	933.473 К	Al	F
15	1234.93 К	Ag	F
16	1337.33 К	Au	F
17	1357.77 К	Cu	F

Примечание: Все вещества, кроме ³He, естественного изотопного состава; e -H₂ — водород в равновесном составе модификаций орто- и пара-. Символы имеют следующие значения: V – давление насыщенного пара, T – тройная точка (температура равновесия между твердой, жидкой и газообразной фазами), G – газовый термометр, M , F – температура плавления, температура затвердевания (температура равновесия жидкой и твердой фаз при 101325 Па).

3.5. Вычисление изменения энтропии в различных процессах.

Второй закон термодинамики, записанный для равновесных процессов в виде

$$dS = \frac{\delta Q}{T},$$

позволяет вычислить не абсолютное значение энтропии, а разность энтропий в двух состояниях системы. Рассмотрим, как вычисляется изменение энтропии сначала в равновесных (обратимых) процессах.

3.5.1. Вычисление изменения энтропии в изотермических процессах.

При постоянной температуре протекают процессы фазовых превращений первого рода – плавление, кристаллизация, испарение, сублимация, конденсация, превращение кристаллических модификаций. При равновесном протекании этих процессов при постоянном давлении $\delta Q_p = dH$, поэтому второй закон термодинамики можно записать в виде

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_p}{T} = \int_1^2 \frac{dH}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dH, \quad (3.26)$$

откуда

$$(S_2 - S_1) = \frac{1}{T}(H_2 - H_1),$$

$$\Delta_{tr}S = \frac{\Delta_{tr}H}{T_{tr}}, \quad (3.27)$$

где $\Delta_{tr}S$, $\Delta_{tr}H$ – изменения энтропии и энтальпии при фазовом переходе, T_{tr} – температура фазового перехода.

Если рассматривать, например, плавление (англ. fusion) вещества, то изменение энтропии при плавлении (энтропия плавления) равно

$$\Delta_{fus}S = S(\text{ж}) - S(\text{кр}) = \frac{\Delta_{fus}H}{T_{fus}},$$

где $\Delta_{fus}H$ – изменение энтальпии при переходе вещества из кристаллического состояния (кр) в жидкое состояние (ж) или *энтальпия плавления*; T_{fus} – температура плавления. Энтропия плавления является важнейшей термодинамической характеристикой процесса перехода вещества из твердого состояния в жидкое. Ее величина связана как с разупорядочением кристалла при плавлении (разрушение дальнего порядка), так и с изменением характера химической связи (изменение ближнего порядка).

Энтальпия плавления – величина положительная $\Delta_{fus}H > 0$ (для того, чтобы расплавить вещество, требуется затратить энергию), поэтому *при плавлении вещества его энтропия растет*.

Изменение энтропии при испарении (энтропия испарения)

$$\Delta_{vap}S = S(\text{г}) - S(\text{ж}) = \frac{\Delta_{vap}H}{T_{vap}}$$

(подстрочный индекс *var* от англ. vaporization – испарение) существенно больше энтропии плавления. $\Delta_{vap}H$ – изменение энтальпии при испарении или энтальпия испарения.

По эмпирическому **правилу Трутона** (1884) молярное увеличение энтропии в процессе парообразования при нормальной температуре кипения примерно одинаково для различных жидкостей и равно 85 – 89 Дж/моль К. Правило Трутона приблизительно выполняется для неассоциированных (неполярных) жидкостей.

Более точно выполняется **правило Гильдебранта** (1915), согласно которому энтропии испарения жидкостей равны между собой при температурах, для которых молярные объемы пара одинаковы. Причем $\Delta_{vap}S = 85 - 89$ Дж/моль К, если объем пара равен 49,5 л/моль.

Для процесса сублимации (возгонки) вещества справедливо

$$\Delta_{sub}S = S(g) - S(kp) = \frac{\Delta_{sub}H}{T_{sub}}$$

(подстрочный индекс *sub* от англ. sublimation – сублимация). $\Delta_{sub}H$ – изменение энтальпии при сублимации или энтальпия сублимации.

Энтальпии испарения и сублимации (также как и энтальпия плавления) – величины положительные, поэтому и при испарении, и при сублимации энтропия вещества увеличивается.

3.5.2. Вычисление изменения энтропии при нагревании.

Если нагревание происходит при постоянном давлении, то

$$\delta Q_p = dH = nC_p dT,$$

где n – число молей вещества. Тогда изменение энтропии при нагревании равно

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_p}{T} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (3.28)$$

Для вычисления интеграла необходимо знать зависимость теплоемкости от температуры. Для небольшого интервала изменения температуры теплоемкость можно считать постоянной величиной, тогда

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.29)$$

Если $T_2 > T_1$, то $\Delta S > 0$, то есть при нагревании энтропия вещества увеличивается. Если нагревание ведется при постоянном объеме, то (по аналогии):

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_V}{T} = \int_1^2 \frac{dU}{T} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT. \quad (3.30)$$

Если в указанном интервале температур в веществе происходят фазовые превращения, то при вычислении ΔS необходимо учитывать изменения энтропии ($\Delta_{tr}S$) в изотермических условиях.

Для вычисления интегралов в уравнениях (3.28) и (3.30) необходимо знать зависимость теплоемкости от температуры в аналитическом виде. Можно также по экспериментальным значениям теплоемкости построить график в координатах $(C_p/T) - T$ или $C_p - \ln T$. Тогда площадь между кривой и осью абсцисс (T или $\ln T$) будет равна интегралу в уравнении (3.28).

3.5.3. Вычисление изменения энтропии идеального газа.

Для обратимого процесса простой системы справедливо:

$$dU = \delta Q - PdV, \text{ а } \delta Q = TdS,$$

поэтому

$$dU = TdS - PdV \quad (3.31)$$

(фундаментальное уравнение термодинамики).

Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики (3.31) для равновесных процессов можно записать как

$$TdS = dU + PdV.$$

Для идеального газа фундаментальное уравнение принимает вид

$$\begin{aligned} TdS &= nC_V dT + \left(\frac{nRT}{V} \right) dV, \\ dS &= \frac{nC_V dT}{T} + \frac{nRT}{VT} dV = \frac{nC_V dT}{T} + \frac{nR}{V} dV. \end{aligned} \quad (3.32)$$

После интегрирования (3.32) при условии $C_V = \text{const}$, получим

$$\begin{aligned} \int_1^2 dS &= \int_{T_1}^{T_2} nC_V d \ln T + \int_{V_1}^{V_2} nR d \ln V, \\ \Delta S &= nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Так как

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1},$$

то изменение энтропии ΔS можно представить в виде функции давления и объема:

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_V \ln \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nC_V \ln \frac{P_2}{P_1} + nC_V \ln \frac{V_2}{V_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}, \\ \Delta S &= n(C_V + R) \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_V \ln \frac{P_2}{P_1} = nC_P \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_V \ln \frac{P_2}{P_1} \end{aligned} \quad (3.34)$$

Так как

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2 P_1}{T_1 P_2},$$

то изменение энтропии ΔS можно представить в виде функции температуры и давления:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{P_1}{P_2} \right) = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2},$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (3.35)$$

При *изотермическом расширении идеального газа* ($T = \text{const}$) из уравнений (3.33) и (3.35) получаем:

$$\Delta S_T = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (3.36)$$

то есть *при изотермическом расширении идеального газа энтропия увеличивается*.

При нагревании идеального газа в изохорных или изобарных условиях энтропия также увеличивается:

$$\Delta S_V = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (3.37)$$

$$\Delta S_P = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.38)$$

Помимо вычисления изменения энтропии, важно определить *значение энтропии S для одного моля идеального газа*. Соответствующую формулу получим, исходя из уравнения (3.35) для 1 моля газа:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

Примем, что $P_1 = P^0$ (стандартное давление) и $T_1 = 1$ К, тогда

$$\Delta S = S_2 - S_1^0 = C_p \ln \frac{T_2}{1 \text{ К}} - R \ln \frac{P_2}{P^0}, \quad (3.40)$$

где S_1^0 – стандартная энтропия идеального газа при $T = 1$ К, которую называют *энтропийной постоянной идеального газа и обозначают S'* .

Индексы 2 в уравнении (3.40) можно отбросить, а само уравнение записать в виде

$$S = S' + C_p \ln T - R \ln \tilde{P}, \quad (3.41)$$

где $\tilde{P} = P / P^0$ – относительное давление.

Стоящие под знаком логарифмов в уравнении (3.41) величины безразмерны. Энтропийная постоянная газа S' может быть вычислена по молекулярным данным методами статистической термодинамики.

3.5.4. Изменение энтропии при смешении идеальных газов в изобарно-изотермическом процессе.

В смеси идеальные газы не взаимодействуют друг с другом и энтропия смеси идеальных газов будет равна сумме энтропий этих газов, когда каждый из них в отдельности занимает при температуре смеси

тот же объем, что и вся смесь (**теорема Гиббса**). Если смешиваются n_1 моль первого газа, занимавшего объем V_1 при давлении P , с n_2 моль второго газа, занимавшего объем V_2 при том же давлении P , при постоянной температуре и общем давлении P , то изменение энтропии при смешении $\Delta_{mix}S$ (подстрочный индекс от *mixing* – смешение) складывается из изменения энтропии каждого газа при его изотермическом расширении от объема V_1 (V_2) до объема $V_1 + V_2$. При этом парциальное давление каждого газа изменяется от P до $P_i = P \cdot x_i$ (закон Дальтона для смеси идеальных газов, поскольку исходное давление каждого из газов равно конечному давлению смеси $P = P_{смеси}$), где x_i – мольная доля данного газа в смеси.

Изменение энтропии как функции состояния в результате смешения двух газов будет равно разности

$$\Delta_{mix}S = S_{смеси} - S_{исход},$$

где $S_{смеси}$ – энтропия смеси газов, а $S_{исход}$ – сумма энтропий газов до смешения. Энтропия газов до смешения $S_{исход}$ в соответствии с уравнением (3.41) будет равна

$$S_{исход} = n_1(C_{p1} \ln T - R \ln \tilde{P} + S'_1) + n_2(C_{p2} \ln T - R \ln \tilde{P} + S'_2), \quad (3.42)$$

а энтропия смеси газов –

$$S_{смеси} = n_1(C_{p1} \ln T - R \ln \tilde{P}_1 + S'_1) + n_2(C_{p2} \ln T - R \ln \tilde{P}_2 + S'_2),$$

$$S_{смеси} = n_1(C_{p1} \ln T - R \ln(x_1 \tilde{P}) + S'_1) + n_2(C_{p2} \ln T - R \ln(x_2 \tilde{P}) + S'_2), \quad (3.43)$$

где $x_i \tilde{P} = \tilde{P}_i$ – относительное парциальное давление данного газа в смеси.

Тогда энтропия смешения газов будет определяться соотношением

$$\Delta_{mix}S = S_{смеси} - S_{исход} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (3.44)$$

Изменение энтропии при образовании 1 моль смеси идеальных газов будет равно

$$\Delta_{mix}S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (3.45)$$

Согласно (3.45) $\Delta_{mix}S > 0$, так как $x_i < 1$ и $\ln x_i < 0$. Если смешивается n идеальных газов при T , $P = const$, то энтропия смешения в расчете на 1 моль смеси будет равна

$$\Delta_{mix}S = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i. \quad (3.46)$$

Следует обратить внимание, что энтропия газа при $T = const$ изменяется, если только изменяется его парциальное давление.

Уравнение для расчета энтропии смешения можно также легко получить как сумму изменений энтропий каждого газа при их изотермическом расширении до объема смеси:

$$\Delta_{mix}S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2). \quad (3.47)$$

Из уравнения (3.47) следует, что *возрастание энтропии при смешении двух идеальных газов зависит только от количества молей газов, но не зависит от их природы*. В предельном случае, когда смешивается один и тот же газ, разделенный перегородкой на две части, увеличения энтропии, согласно (3.47), не должно происходить, так как парциальное давление газа не меняется и никакого термодинамического процесса не происходит. Таким образом, смешение двух идентичных газов нельзя рассматривать как предельный случай смешения двух различных газов. *При переходе от образования смеси сколь угодно близких (различимых) газов к смеси одинаковых (неразличимых) газов $\Delta_{mix}S$ испытывает скачок*. Это утверждение получило название **парадокса Гиббса**.

3.5.5. Вычисление изменения энтропии в необратимых процессах.

Для необратимых процессов $dS > \delta Q/T$. Но энтропия – функция состояния и ее изменение не зависит от пути процесса, а определяется конечным и начальным состоянием системы. Если из состояния 1 система перешла в состояние 2 один раз обратимо, а другой раз необратимо, то $dS_{обр} = dS_{необр}$. Теплота же обратимого процесса $\delta Q_{обр} > \delta Q_{необр}$. Поэтому *для вычисления изменения энтропии в необратимом (неравновесном) процессе его следует заменить процессом, протекающем через ряд обратимых стадий, причем начальное и конечное состояния в обоих процессах должны совпадать*.

Например, необходимо определить *изменение энтропии при замерзании 1 моля переохлажденной воды при 263,15 К и давлении 1 атм*. Так как переохлажденная жидкость не может находиться в равновесии с твердой фазой при этой температуре и давлении, то этот процесс является необратимым. Следовательно, вычислить изменение энтропии по теплоте кристаллизации воды при 263,15 К нельзя. Но необратимый процесс кристаллизации переохлажденной воды можно мысленно заменить следующими тремя квазистатическими процессами:

1. Нагревание 1 моль переохлажденной воды от 263,15 К до 273,15 К. В этом процессе изменение энтропии ΔS_1 будет равно

$$\Delta S_1 = \int_{263,15}^{273,15} \frac{C_p^{(ж)}}{T} dT.$$

2. Обратимая кристаллизация воды при температуре плавления льда 273,15 К:

$$\Delta S_2 = -\Delta_{fus} S = \frac{-\Delta_{fus} H}{273,15},$$

где $\Delta_{fus} H$ – энтальпия плавления льда.

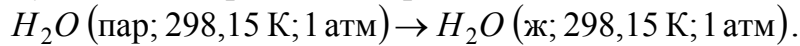
3. Обратимое охлаждение льда от 273,15 К до 263,15 К, тогда

$$\Delta S_3 = \int_{273,15}^{263,15} \frac{C_p(\text{кр})}{T} dT.$$

В результате изменение энтропии при кристаллизации переохлажденной воды при 263,15 К будет равно

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

Рассмотрим также в качестве примера *вычисление изменения энтропии в следующем необратимом процессе:*



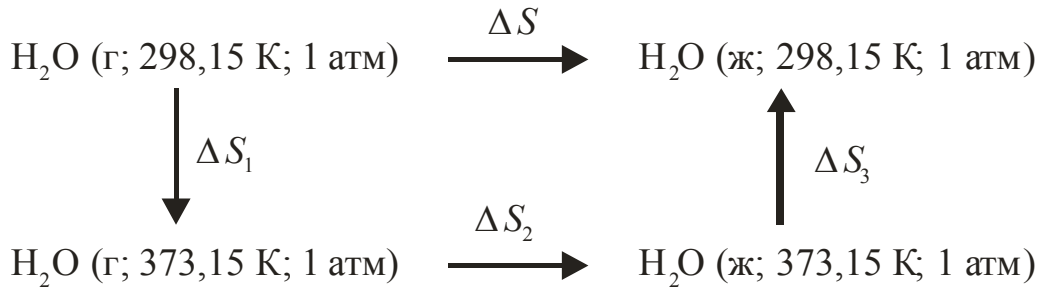
(Пар при температуре 25 °С и давлении 1 атм не находится в равновесии с жидкой водой, находящейся в тех же условиях).

Если посчитать этот процесс обратимым, то

$$(\Delta S)_T = \frac{Q}{T} = \frac{-44020 \text{ Дж/моль}}{298,15 \text{ К}} = -147,6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

где Q – теплота конденсации воды при 298,15 К.

Ответ, конечно, не верен, так как рассматриваемый процесс является необратимым. Заменим этот необратимый процесс совокупностью обратимых процессов по схеме:

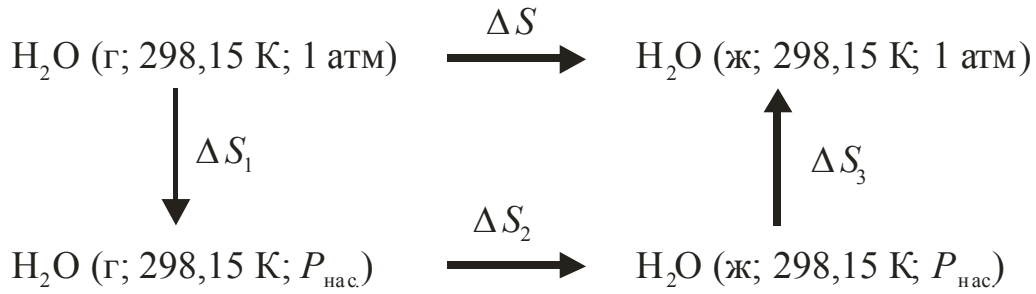


Тогда

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \int_{298,15 \text{ К}}^{373,15 \text{ К}} C_p(\text{пар}) d \ln T + \frac{\Delta H(373,15 \text{ К})}{373,15 \text{ К}} + \int_{373,15 \text{ К}}^{298,15 \text{ К}} C_p(\text{ж}) d \ln T \approx -118,8 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

где $\Delta H(373,15 \text{ К})$ – теплота конденсации пара при 373,15 К.

Возможен и другой вариант расчета по схеме:



Будем рассматривать пар как идеальный газ, тогда для первого процесса (расширения пара) справедливо:

$$\begin{aligned}
 \Delta U = 0 = Q - W, \quad Q = W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}, \\
 \Delta S = \frac{Q}{T} = R \ln \frac{P_1}{P_2} = R \ln \frac{760}{P_{\text{нас.}}},
 \end{aligned}$$

где $P_{\text{нас.}} = 3166 \text{ Па}$ – давление насыщенного пара воды при 298,15 К.

Изменение энтропии в третьем процессе (как будет доказано в дальнейшем) мало и им можно пренебречь, то есть $\Delta S_3 \approx 0$.

Итак,

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \\
 &= R \ln \frac{101325}{3166} + \frac{-44020 \text{ Дж/моль}}{298,15 \text{ К}} + 0 = -118,8 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}
 \end{aligned}$$

Следует отметить, что действительно

$$\Delta S > Q/T,$$

что и характерно для необратимых процессов.

3.6. Внутреннее давление, закон Джоуля.

Выражение для разности изобарной и изохорной теплоемкостей вещества через термодинамические коэффициенты.

Итак, если система совершает только работу расширения (простая система), T и V – независимые параметры и $U = U(T, V)$, то

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

По первому закону термодинамики

$$\delta Q = dU + PdV,$$

следовательно,

$$\delta Q = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV = C_V dT + l dV.$$

Тогда для равновесных процессов справедливо:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \left(\frac{C_V}{T} \right) dT + \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \right\} dV. \quad (3.48)$$

Поскольку dS – полный дифференциал, то перекрестные производные в выражении (3.48) должны быть равны:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_V}{T} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \right\}_V \quad (3.49).$$

Поскольку

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2},$$

то

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \right) + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right].$$

С учетом того, что

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V,$$

получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - \frac{P}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \\ \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= -\frac{P}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \end{aligned}$$

В итоге **внутреннее давление для любой системы равно**

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (3.50)$$

Для 1 моля *идеального газа* справедливо

$$PV = RT \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V},$$

тогда

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -P + T \frac{R}{V} = -P + \frac{RT}{V} = -P + P = 0.$$

Итак, для идеального газа выполняется **закон Джоуля**:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0.$$

Получим выражение для расчета внутреннего давления 1 моля газа Ван-дер-Ваальса, подчиняющегося следующему уравнению состояния:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Произведем преобразования:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b},$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left\{\frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}\right\} + T\frac{R}{V - b}.$$

Итак, внутреннее давление газа Ван-дер-Ваальса равно

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}.$$

Выражение (3.50), определяющее внутреннее давление системы, позволяет получить новые соотношения для разности изобарной и изохорной теплоемкостей вещества.

Вначале докажем, что для любых систем справедливо:

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3.51).$$

Вспомним (раздел 2.6), что

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Преобразуем уравнение (3.50):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right].$$

Следовательно,

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

Выразив частные производные в (3.51) через термодинамические коэффициенты расширения и упругости

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \text{тогда} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V;$$

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad \text{тогда} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \beta P,$$

получим:

$$C_p - C_V = T(\beta P)(\alpha V) = T\beta\left(\frac{\alpha}{\beta\chi}\right)\alpha V = T\frac{\alpha^2}{\chi}V,$$

так как $\alpha = P\beta\chi$ (раздел 1.6).

Итак, разность изобарной и изохорной теплоемкостей вещества можно записать равной

$$C_p - C_V = T \frac{\alpha^2}{\chi} V \quad (3.52)$$

Из уравнения (3.52) следует, что с повышением температуры разность теплоемкостей ($C_p - C_V$) будет увеличиваться, а при $T \rightarrow 0$ К эта разность, как и сами теплоемкости C_p и C_V , стремятся к нулю.

3.7. Постулат Планка. Абсолютное значение энтропии.

По второму закону термодинамики для обратимых процессов

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

Следовательно, энтропия, также как и внутренняя энергия, определяется с точностью до произвольной постоянной. Ею является постоянная интегрирования приведенного выражения:

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} + S_0. \quad (3.53)$$

Постоянная S_0 , не зависящая от температуры, может быть различной для разных тел в состоянии равновесия. Отсутствие сведений о S_0 создает для практического применения термодинамики большие трудности, так как приводит к появлению неопределенных слагаемых и у других термодинамических функций (энергий Гиббса и Гельмгольца).

Отмеченные трудности устраняются, если для исследуемой системы можно использовать **третий закон термодинамики**, установленный в 1906 году *В. Нернстом* (этот закон также называют *тепловой теоремой Нернста*). Третий закон термодинамики формулируют в виде двух взаимосвязанных положений. *При нулевой абсолютной температуре энтропия любых веществ, находящихся в равновесном состоянии, имеет одинаковое значение, не зависящее от фазы вещества. В изотермических процессах, происходящих при $T = 0$ К, энтропия не зависит ни от обобщенных сил, ни от обобщенных координат.*

М. Планк (1911) показал, что третий закон термодинамики равносильен следующему условию (постулат Планка): энтропия всех тел в состоянии равновесия стремится к нулю по мере приближения температуры к абсолютному нулю (т.е. константу интегрирования S_0 в уравнении (3.53) можно принять равной нулю). Часто постулат Планка формулируют следующим образом: *энтропия индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю.*

Предельное значение энтропии не имеет какого-либо физического смысла и поэтому полагается равным нулю. Однако *вывод о постоянстве S_0 относится лишь к полностью равновесным при $T = 0$ К системам*, что ограничивает область его практического применения. При понижении температуры релаксация неравновесных состояний затрудняется, внутреннее равновесие в веществе зачастую не успевает установиться за время опыта и поэтому в веществе «замораживается» некоторая *остаточная энтропия*.

Постулат Планка может быть обоснован с помощью *формулы Больцмана*:

$$S = k \ln \Omega.$$

С точки зрения статистической термодинамики энтропия идеального кристаллического вещества может быть равна нулю при 0 К только при условии $\Omega = 1$, т.е. *когда данное макросостояние может быть осуществлено единственным микросостоянием*. Во всех остальных случаях энтропия кристаллического вещества при абсолютном нуле должна быть больше нуля.

Так, например, утверждение, что $S_0 = 0$, нельзя распространять на твердые растворы, которые при $T = 0$ К обладают конечной остаточной (нулевой) энтропией. Для одного моля твердого раствора (если предположить, что он является идеальным вплоть до абсолютного нуля и для каждого i -го компонента $S_{0i} = 0$) остаточная энтропия при $T = 0$ К будет равна:

$$S_0 = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i.$$

Для бинарного твердого раствора с $x_1 = x_2 = 0,5$, следовательно:

$$S_0 = R \ln 2 = 5,76 \text{ Дж/моль К.}$$

Например, остаточная энтропия водорода при $T = 0$ К обусловлена существованием двух его модификаций: *пара*- и *орто*-водорода. Наличие остаточной энтропии у несимметричных молекул (CO , NO , N_2O) связано с различной ориентацией молекул в кристалле. Для кристаллических веществ, решетки которых имеют какие-либо дефекты, $S_0 \neq 0$. Однако значение остаточной энтропии у большинства веществ, как правило, невелико по сравнению со значением энтропии вблизи 300 К. Поэтому, если пренебречь остаточной энтропией ($S_0 \approx 0$), то это мало повлияет на точность термодинамических расчетов. Кроме того, *при термодинамических расчетах определяют изменение энтропии, в результате чего ошибки в значениях энтропии могут взаимно погашаться*.

Итак, третий закон термодинамики (постулат Планка) позволяет вычислить так называемое **абсолютное значение энтропии** для веществ

в любом агрегатном состоянии, если известны экспериментальные значения теплоемкостей от $T = 0$ К до данной температуры, а также теплоты и температуры фазовых переходов. Уравнение для вычисления энтропии вещества в газообразном стандартном состоянии будет иметь вид:

$$S^{\circ}(T) = \int_0^{T_{fus}} \frac{C_p^{\circ}(\text{кр})}{T} dT + \frac{\Delta_{fus}H}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} \frac{C_p^{\circ}(\text{ж})}{T} dT + \frac{\Delta_{vap}H}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^T \frac{C_p^{\circ}(\text{г})}{T} dT, \quad (3.54)$$

где индексы кр, ж, г относятся соответственно к кристаллическому, жидкому и газообразному состояниям вещества.

Аналогично могут быть вычислены значения **стандартных энтропий** веществ

$$S^{\circ}(298,15) = S^{\circ}(298) = S_{298}^{\circ},$$

то есть *энтропий веществ при стандартных условиях* (вещество находится в стандартном состоянии при температуре 298,15 К). Значения стандартных энтропий веществ приводятся в справочниках по термодинамическим свойствам веществ (справочник: табл. 44, стр. 72-91).

Из сопоставления значений стандартных энтропий веществ можно заключить, что:

- величина стандартной энтропии увеличивается при повышении массы частицы;
- стандартная энтропия ниже в ковалентно связанных твердых веществах с прочными, пространственно направленными связями (например, у алмаза меньше, чем у графита);
- при прочих равных условиях чем выше асимметрия молекулы, тем больше стандартная энтропия;
- стандартные энтропии газов (за исключением водорода) близки по величине и обычно значительно выше, чем энтропии жидкостей и твердых веществ, состоящих из молекул сравнимой сложности (газы менее упорядочены, чем жидкости или твердые вещества);
- стандартная энтропия газа уменьшается при его растворении в воде или в других растворителях;
- стандартная энтропия твердого вещества или жидкости возрастает при их растворении в воде или в других растворителях.

Кроме определения стандартных энтропий на основе экспериментальных данных, существует ряд методов приближенного расчета $S^{\circ}(298)$. Аналитические методы основаны на определенном математическом соотношении между физико-химическими свойствами вещества, а графические методы основываются на построении графической зависимости между энтропией и какими-либо другими характеристиками однотипных веществ. Более удобными являются аналитические методы, так как они опираются на сравнительно небольшой объем предварительной информации об ис-

следуемом веществе. Так, например, в основе *метода Герца* лежит эмпирическая формула для расчета $S^\circ(298)$ простых веществ и неорганических соединений в твердом состоянии:

$$S^\circ(298) = K_r \cdot \left[\frac{M}{C_p^\circ(298)} \right]^{1/3} \cdot m \quad [\text{Дж}/(\text{моль К})],$$

где K_r – некоторая постоянная (согласно Герцу $K_r = 20,5$); M – молярная масса; m – число атомов в молекуле соединения; $C_p^\circ(298)$ – стандартная теплоемкость вещества.

Расчеты показывают, что K_r остается примерно одинаковой только для соединений, принадлежащих к одному и тому же классу веществ. Поэтому метод Герца с фиксированным значением $K_r = 20,5$ не обеспечивает удовлетворительной точности для расчета $S^\circ(298)$ неорганических соединений (погрешность составляет $\pm 22 \%$).

В *методе Истмана* энтропия твердого вещества может быть вычислена при данной температуре T , если известна его температура Дебая:

$$S_T^\circ = 3R \ln \left(\frac{T}{\Theta_D} \right) + 4R.$$

Предложены также методы расчета энтропии твердых соединений, основанные на суммировании инкрементов энтропии отдельных ионов, образующих соединение. Наиболее удовлетворительными считаются *методы Латимера и Келли*. В методе Латимера катионам приписываются некоторые постоянные значения энтропии, а анионам – значения, зависящие от заряда катиона. В методе Келли каждому конкретному иону в зависимости от его заряда приписывается определенное значение энтропии. Инкременты $S^\circ(298)$ неорганических веществ в кристаллическом состоянии приводятся в справочниках.

Туркдоган и Пирсон показали, что $S^\circ(298)$ твердых веществ является функцией молярного объема V (плотности ρ):

$$S_{298}^\circ = aV^b = a \left(\frac{M}{\rho} \right)^b,$$

где a и b – постоянные, зависящие от класса соединения (галогениды, оксиды и т.д.), от стехиометрии соединения, от типа кристаллической решетки вещества. Постоянные a и b для однотипных соединений определяют с помощью обработки экспериментальных данных по $S^\circ(298)$ и M/ρ методом наименьших квадратов.

Практически нет надежных методов оценки энтропии неорганических веществ в жидком состоянии. Оценку стандартных энтропий жидких соединений можно провести, исходя из их теплоемкости:

$$S_{298}^\circ = C_{p,298}^\circ \cdot (3,22 \cdot 10^{-3} \cdot T_b^\circ + 0,415),$$

где T_b° – стандартная температура кипения жидкости.

Стандартную энтропию газообразных соединений можно оценить, исходя из их молекулярной массы M :

$$\ln S_{298}^\circ = a \ln M + b.$$

Параметры уравнения a и b для соединений типа AB_x , где x изменяется от 1 до 6, приведены в справочниках ($a \approx 0,3$; $b \approx 4,55$).

ГЛАВА 4. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ.

4.1. Фундаментальные уравнения термодинамики. Преобразования Лежандра.

Термодинамика как наука о наиболее общих свойствах макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и о процессах перехода между этими состояниями построена просто – опытным путем установлены два ее основных закона, а применение к ним математического аппарата позволяет получить очень важные термодинамические соотношения.

*Основой математического аппарата термодинамики является объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики или **фундаментальное уравнение Гиббса**, которое для обратимых процессов записывается в виде*

$$dU = TdS - PdV + \sum_k X_k dy_k = TdS - PdV - \delta W^*, \quad (4.1)$$

где все параметры относятся к системе; PdV – механическая работа расширения системы; δW^* – полезная работа системы (сумма немеханических видов работы, см. раздел 2.3)

Для *простых систем* в случае *обратимых процессов* фундаментальное уравнение записывается в виде

$$dU = TdS - PdV. \quad (4.2)$$

В математике независимыми переменными считаются те, которые стоят под знаком дифференциала. В фундаментальном уравнении (4.1) независимыми переменными являются S , V и все y_k . Однако эти независимые параметры неудобны, так как энтропия непосредственно не измеряется, а объем легко определяется только для газов. Поэтому возникает задача перехода к новым независимым переменным.

*Преобразование, меняющее ролями зависимые и независимые переменные, носит название **преобразования Лежандра**.*

Рассмотрим функцию нескольких переменных:

$$F_1(x, y, z).$$

Полный дифференциал этой функции равен

$$dF_1 = Xdx + Ydy + Zdz, \quad (4.3)$$

где

$$X = \left(\frac{\partial F_1}{\partial x} \right)_{y,z}; \quad Y = \left(\frac{\partial F_1}{\partial y} \right)_{x,z}; \quad Z = \left(\frac{\partial F_1}{\partial z} \right)_{x,y},$$

причем X, Y, Z – функции x, y, z .

Введем новую функцию

$$F_2 = F_1 - xX. \quad (4.4)$$

Полный дифференциал этой функции будет равен

$$dF_2 = dF_1 - Xdx - x dX. \quad (4.5)$$

Подставив в равенство (4.5) значение dF_1 из (4.3), получим:

$$dF_2 = (Xdx + Ydy + Zdz) - Xdx - x dX = -x dX + Ydy + Zdz. \quad (4.6)$$

Следовательно, в результате преобразования осуществлен переход от независимых переменных x, y, z к независимым переменным X, y, z , то есть переменная x стала зависимой, а X – независимой. Кроме того, получили новую функцию F_2 . Таким образом, чтобы поменять зависимую переменную на независимую, следует воспользоваться соотношением

$$Xdx = d(Xx) - x dX. \quad (4.7)$$

Впервые преобразование Лежандра к термодинамическим функциям применил Ф. Масье в 1869 году. *Фундаментальное уравнение термодинамики для простых систем как для обратимых, так и для необратимых процессов* запишется в виде:

$$dU \leq TdS - PdV. \quad (4.8)$$

Знак неравенства используется для необратимых процессов, а знак равенства – для обратимых процессов. Применив к произведению PdV соотношение (4.7)

$$PdV = d(PV) - VdP,$$

получим:

$$dU \leq TdS - d(PV) + VdP, \quad (4.9)$$

или

$$d(U + PV) = dH \leq TdS + VdP. \quad (4.10)$$

В результате перешли к независимым переменным S и P и получили под знаком дифференциала в левой части (4.10) новую функцию

$$H \equiv U + PV, \quad (4.11)$$

которая называется **энтальпией**.

Воспользовавшись подстановкой Лежандра для произведения TdS

$$TdS = d(TS) - SdT, \quad (4.12)$$

и подставив ее в фундаментальное уравнение (4.8), получим:

$$dU \leq d(TS) - SdT - PdV, \quad (4.13)$$

или

$$d(U - TS) \leq -SdT - PdV. \quad (4.14)$$

Стоящую под знаком полного дифференциала функцию $U - TS$ обозначают по рекомендациям IUPAC символом A и называют **энергией Гельмгольца** (в некоторых учебниках энергию Гельмгольца до настоящего времени обозначают символом F):

$$A \equiv U - TS. \quad (4.15)$$

Итак, соотношение (4.14) записывается следующим образом:

$$dA \leq -SdT - PdV, \quad (4.16)$$

то есть в результате преобразований введена новая функция состояния при независимых переменных T и V .

Преобразовав по Лежандру сразу оба произведения TdS и PdV в уравнении (4.8), получим:

$$dU \leq d(TS) - SdT - d(PV) + VdP, \quad (4.17)$$

откуда

$$d(U - TS + PV) \leq -SdT + VdP. \quad (4.18)$$

Функция $U - TS + PV$ обозначается символом G и называется **энергией Гиббса**. Следовательно, соотношение (4.18) запишется в виде:

$$dG \leq -SdT + VdP, \quad (4.19)$$

и энергия Гиббса является функцией независимых переменных T и P .

4.2. Характеристические функции.

Преобразование Лежандра позволило получить из фундаментального уравнения термодинамики (4.8) три новые функции, независимыми переменными которых являются P , S , V , T . Наиболее удобными с практической точки зрения являются функции A и G , так как их полные дифференциалы выражаются через основные параметры системы, то есть через те параметры, которые могут быть измерены (давление, температура, объем).

Характеристическими в термодинамике называются функции состояния, через производные которых наиболее просто и в явном виде могут быть выражены все термодинамические свойства системы. Особенности характеристических функций состоят в том, что свойством характеристичности они обладают при определенных независимых переменных, которые получили название *естественных переменных* (иногда их называют *стандартными переменными*). При другом выборе естественных независимых переменных функция теряет свойство характеристичности.

Покажем, что если энергия Гиббса выражена через P и T , т.е. естественными независимыми переменными функции G являются температура и давление, то она является характеристической функцией. Для обратимых процессов при условии, что выполняется только работа расширения, полный дифференциал энергии Гиббса равен

$$dG = -SdT + VdP, \quad (4.20)$$

то есть $G = f(T, P)$; тогда при $P = \text{const}$ или $T = \text{const}$, соответственно:

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad (4.21)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T. \quad (4.22)$$

С другой стороны, справедливо:

$$G = U - TS + PV = A + PV = H - TS. \quad (4.23)$$

Следовательно,

$$A = G - PV = G - P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T, \quad (4.24)$$

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad (4.25)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P. \quad (4.26)$$

С учетом соотношения (4.21) выражение (4.26) можно записать как

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P.$$

Таким образом, энергия Гиббса, если независимыми переменными выбраны температура и давление, обладает свойством характеристической функции: все термодинамические свойства системы можно выразить в явном виде через функцию G и ее производные по естественным параметрам.

Функции U , H , S , A , G называются *характеристическими*. Необходимо подчеркнуть, что функции A и G образованы из функций состояния U , H , S и также являются *функциями состояния*, а их дифференциалы – полными дифференциалами.

Изменения характеристических функций U , H , A , G при определенных условиях, как будет показано, равны работе, поэтому их также называют **термодинамическими потенциалами**. При помощи термодинамических потенциалов выражают условия термодинамического равновесия и критерии его устойчивости. Вследствие важности характеристических функций для химической термодинамики, рассмотрим свойства каждой функции более подробно.

4.3. Внутренняя энергия.

Согласно первому закону термодинамики, *внутренняя энергия является однозначной функцией состояния системы*. Внутренняя энергия системы зависит от внешних параметров и температуры и включает

энергию движения всех микрочастиц системы и энергию их взаимодействия. В случае простейших систем с малым межмолекулярным взаимодействием (например, идеальный газ) изменение внутренней энергии сводится к изменению кинетической энергии молекул $dU = C_V dT$. Поэтому ΔU для идеального газа определяется только изменением температуры (закон Джоуля). В реальных системах, частицы которых взаимодействуют между собой (реальные газы, жидкости, кристаллы) внутренняя энергия включает также энергию межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий.

Внутреннее давление, характеризующее зависимость внутренней энергии от объема при постоянной температуре, для любой системы (раздел 3.6) равно:

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

Если система совершает только работу расширения, T и V – независимые параметры и внутренняя энергия зависит как от температуры, так и от объема $U = U(T, V)$, то в области непрерывности (в пределах существования одной фазы) выполняется соотношение

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] dV. \quad (4.27)$$

В точках фазовых переходов при $T, P = const$ изменение (скачок) внутренней энергии вычисляют по экспериментальным величинам энтальпии перехода и изменения объема при переходе:

$$\Delta_{tr} U = \Delta_{tr} H - P \Delta_{tr} V. \quad (4.28)$$

Интегрируя уравнение (4.27) и принимая во внимание уравнение (4.28), можно получить выражение для расчета внутренней энергии вещества при заданных температуре и объеме:

$$U(T, V) = U(T_0, V_0) + \sum \int C_V dT + \sum (\Delta_{tr} H - P \Delta_{tr} V) + \sum \int \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] dV. \quad (4.29)$$

В выражении (4.29) суммирование относится к каждой фазе, а интегрирование – к интервалу существования данной фазы.

Далее, получим выражение, определяющее зависимость внутренней энергии от температуры при условии, что давление (а не объем) поддерживается постоянным. Пусть $U = f(T, V)$, тогда

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \quad (4.30)$$

Разделим уравнение (4.30) на dT , а затем учтем условие постоянства давления:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \alpha V, \quad (4.31)$$

где $\alpha = 1/V(\partial V / \partial T)_P$ – термодинамический коэффициент расширения.

Уравнение (4.31) имеет общее значение, так как дает возможность определить зависимость внутренней энергии любого вещества от температуры при постоянном давлении: необходимо только знать C_V , α и величину внутреннего давления. Экспериментальными методами можно измерить только изменение внутренней энергии, то есть определить внутреннюю энергию с точностью до постоянного слагаемого. При $T \rightarrow 0$ К внутренняя энергия конденсированных систем приближается к определенному постоянному значению U_0 , которое может быть принято за начало отсчета внутренней энергии.

Для простых систем (выполняется только работа расширения) фундаментальное уравнение термодинамики записывается в виде:

$$dU \leq TdS - PdV; \quad (4.32)$$

а для обратимых процессов:

$$dU = TdS - PdV. \quad (4.33)$$

Следовательно, при $V = const$ и $S = const$ справедливо:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P.$$

Внутренняя энергия является характеристической функцией при независимых переменных S и V (S и V являются естественными переменными для внутренней энергии).

Выясним, как внутренняя энергия зависит от ее естественных переменных. Полагая $V = const$, получим:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T > 0; \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V > 0. \quad (4.34)$$

Температура является мерой возрастания внутренней энергии с увеличением энтропии при постоянном объеме. При этом функция $U = f(S)$ является возрастающей, а кривая зависимости внутренней энергии от энтропии при постоянном объеме обращена выпуклостью вниз (рис. 4.1).

При постоянной энтропии системы ($S = const$) справедливо:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P < 0; \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S > 0. \quad (4.35)$$

Функция $U = f(V)$ при $S = const$ является убывающей и кривая зависимости обращена выпуклостью вниз.

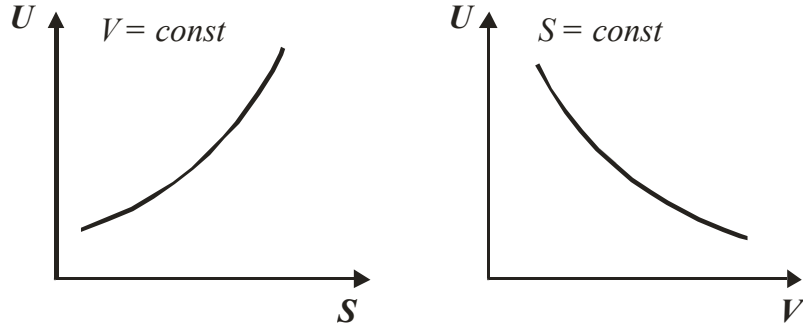


Рис. 4.1. Зависимость внутренней энергии от энтропии и объема.

Для систем, в которых, кроме работы расширения, может выполняться полезная работа, фундаментальное уравнение термодинамики запишется в виде:

$$dU \leq TdS - PdV - \delta W^* . \quad (4.36)$$

При $S = \text{const}$ выполняется соотношение:

$$dU \leq -PdV - \delta W^* , \quad dU \leq -\delta W , \quad (4.37)$$

где δW – полная работа.

Если процесс обратим, то выполняется максимальная работа δW_{max} , и уравнение (4.37) принимает вид:

$$dU = -\delta W_{\text{max}}^* \text{ или } -dU = \delta W_{\text{max}}^* . \quad (4.38)$$

Следовательно, при условии постоянства энтропии в обратимых (изоэнтропийных) процессах убыль внутренней энергии равна количеству максимальной полной работы, произведенной системой.

Для обратимых процессов при $S, V = \text{const}$ из (4.36) справедливо:

$$dU = -\delta W_{\text{max}}^* , \quad W_{\text{max}}^* = -\Delta U , \quad (4.39)$$

то есть в изохорно-изоэнтропийных обратимых процессах за счет убыли внутренней энергии совершается максимальная полезная работа.

4.4. Энтальпия.

Энтальпия (от греческого entalpo – нагреваю) – функция состояния, определяемая выражением

$$H = U + PV .$$

Поскольку произведение PV равно потенциальной энергии расширения, то функцию H можно назвать «энергией расширенной системы». Как экстенсивная величина энтальпия обладает свойством аддитивности, то есть энтальпия всей системы равна сумме энтальпий составляющих ее частей. Из первого закона термодинамики следует, что изменение энтальпии в изобарном процессе для простых систем равно теплоте этого процесса:

$$Q_p = (U_2 - PV_2) - (U_1 - PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H . \quad (4.40)$$

Изменение энтальпии равно количеству теплоты, которое сообщают системе или отводят от нее при $P = \text{const}$, поэтому ΔH характеризует тепловые эффекты фазовых переходов, химических реакций и других процессов. Этим объясняется широкое использование энтальпии в химии.

Для простой закрытой системы энтальпия будет однозначно определена, если заданы любые два параметра системы, определяющие ее состояние, например, T и P , т.е. $H = f(T, P)$. Тогда полный дифференциал энтальпии будет равен:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP. \quad (4.41)$$

Найдем зависимость энтальпии от давления при постоянной температуре. Из выражений для первого и второго законов термодинамики

$$\delta Q = dH - VdP \quad \text{и} \quad \delta Q = TdS,$$

следует, что

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{1}{T} VdP. \quad (4.42)$$

Уравнение (4.42) можно рассматривать как объединенные первый и второй законы термодинамики для обратимых изменений состояния системы. Подстановка в уравнение (4.42) значения полного дифференциала dH согласно (4.41) приводит к выражению:

$$dS = \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \right] dT + \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] \right\} dP. \quad (4.43)$$

Используя свойства полного дифференциала dS (равенство перекрестных производных), можно записать:

$$\frac{\partial}{\partial P} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] \right\}_P, \quad (4.44)$$

Дифференцируя выражение (4.44), получаем:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (4.45)$$

$$0 = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V - T\alpha V = V(1 - \alpha T), \quad (4.46)$$

где α – изобарный термодинамический коэффициент расширения.

Следовательно, изменение энтальпии при изотермическом повышении давления можно вычислить по уравнению

$$\Delta H = \int_{P_1}^{P_2} [V(1 - \alpha T)] dP. \quad (4.47)$$

Проинтегрировав выражение (4.46) при условии постоянства температуры и определив исходное давление как P_0 , находим значение энтальпии при заданной температуре T и давлении P :

$$H(T, P) = H(T, P_0) + \int_{P_0}^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP = H(T, P_0) + \int_{P_0}^P [V(1 - \alpha T)] dP. \quad (4.48)$$

где $H(T, P_0)$ – энтальпия в начальном состоянии при T и P_0 .

На основании первого и второго законов термодинамики можно вычислить не абсолютные значения характеристических функций, а их разности в каких-либо состояниях. Одно из состояний системы можно принять за *стандартное* (за начало отсчета) и вести расчет изменения функций от этого состояния.

Следовательно, величину изменения энтальпии с изменением температуры и давления можно получить, проинтегрировав уравнение (4.41) с учетом выражения (4.48):

$$H(T, P) = H(T_0, P_0) + \int_{T_0}^T C_p dT + \int_{P_0}^P [V(1 - \alpha T)] dP, \quad (4.49)$$

где T_0, P_0 – значение температуры и давления в стандартном состоянии.

Если в интервале температур от T_0 до T происходят фазовые превращения, то учитываются скачки энтальпии $\Delta_{tr}H$ при $T, P = const$:

$$H(T, P) = H(T_0, P_0) + \sum \int_{T_0}^T C_p dT + \sum \Delta_{tr}H + \sum \int_{P_0}^P [V(1 - \alpha T)] dP, \quad (4.50)$$

В выражении (4.50) суммирование относится к каждой фазе, а интегрирование – к интервалу существования фазы.

Полный дифференциал энтальпии для простых систем записывается в виде:

$$dH \leq TdS + VdP. \quad (4.51)$$

Для обратимых процессов выполняется следующее соотношение:

$$dH = TdS + VdP, \quad (4.52)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V. \quad (4.53)$$

Энтальпия является характеристической функцией, если выражена через ее естественные переменные S и P .

Функция $H = f(S)$ при $P = \text{const}$ является возрастающей, а кривая зависимости энтальпии от энтропии при постоянном давлении обращена выпуклостью вниз (рис.4.2), так как

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P > 0.$$

Функция $H = f(P)$ при $S = \text{const}$ тоже является возрастающей, но кривая зависимости энтальпии от давления при постоянной энтропии обращена выпуклостью вверх (рис.4.2), поскольку

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S < 0.$$

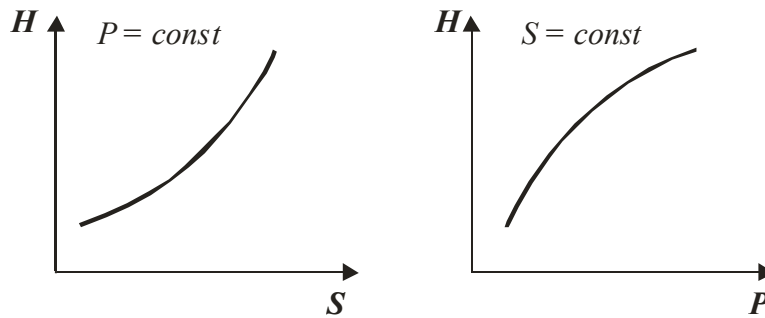


Рис. 4.2. Зависимость энтальпии от энтропии и давления.

Для сложных систем (способных совершать полезную работу) справедливо следующее выражение:

$$dH \leq TdS + VdP - \delta W^*. \quad (4.54)$$

Поэтому, если обратимый процесс протекает при $S, P = \text{const}$, то

$$dH = -\delta W_{\max}^*, \quad W_{\max}^* = -\Delta H, \quad (4.55)$$

то есть в изобарно-изоэнтروпийных процессах максимальная полезная работа выполняется за счет убыли энтальпии.

4.4. Энергия Гельмгольца.

Энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал) является характеристической функцией, если независимыми переменными выбраны объем и температура. Полный дифференциал энергии Гельмгольца для простых систем записывается в виде:

$$dA \leq -SdT - PdV, \quad (4.56)$$

а в случае обратимых процессов как

$$dA = -SdT - PdV. \quad (4.57)$$

Полагая $V = \text{const}$, из уравнения (4.57) получаем

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V < 0. \quad (4.58)$$

Функция $A = f(T)$ при $V = \text{const}$ является убывающей, а кривая зависимости энергии Гельмгольца от температуры при постоянном объеме обращена выпуклостью вверх (рис. 4.3). Мерой убыли энергии Гельмгольца при повышении температуры вещества является энтропия.

Полагая $T = \text{const}$, из уравнения (4.57) получаем

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0. \quad (4.59)$$

Функция $A = f(V)$ при $T = \text{const}$ также является убывающей, но кривая зависимости энергии Гельмгольца от объема при постоянной температуре обращена выпуклостью вниз (рис. 4.3).

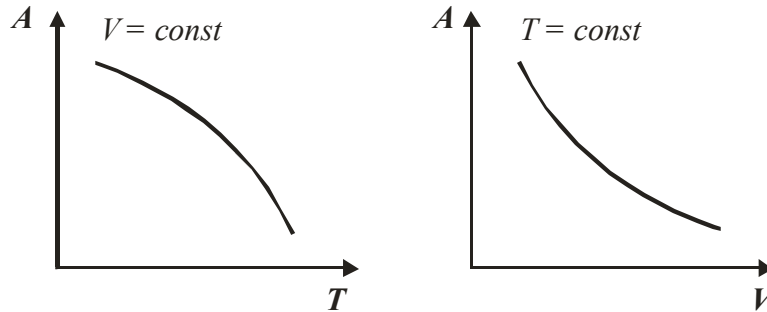


Рис.4.3. Зависимость энергии Гельмгольца от температуры и объема.

При протекании обратимых процессов в сложных системах, способных выполнять кроме работы расширения и другие виды работы (полезную работу), справедливо:

$$dA = -SdT - PdV - \delta W^*. \quad (4.60)$$

Если процесс изотермический ($T = \text{const}$), то

$$dA = -PdV - \delta W^*, \\ -dA = PdV + \delta W^* = \delta W_{\max}, \quad -\Delta A = W_{\max}. \quad (4.61)$$

Итак, в обратимом изотермическом процессе убыль энергии Гельмгольца равна максимальной (полной) работе, производимой системой. В этом заключается основной смысл введения новой функции A : через изменение функции состояния в изотермических условиях можно определить максимальную работу в обратимом процессе.

Если обратимый процесс протекает в изохорно-изотермических условиях, то

$$-dA = \delta W_{\max}^*, \quad -\Delta A = W_{\max}^*. \quad (4.62)$$

В обратимом изохорно-изотермическом процессе убыль энергии Гельмгольца равна максимальной полезной работе.

Рассмотрим систему и окружающую среду, которые находятся в тепловом равновесии: $T_{\text{сист.}} = T_{\text{ср.}}$. Пусть в системе протекает процесс, в результате которого в окружающую среду переходит количество теплоты $\delta Q_{\text{ср.}}$. Тогда общее изменение энтропии $dS_{\text{общ.}}$ (ее называют *изменением энтропии вселенной*) равно:

$$dS_{\text{общ.}} = dS_{\text{сист.}} + dS_{\text{ср.}} = dS_{\text{сист.}} + \frac{\delta Q_{\text{ср.}}}{T_{\text{ср.}}} = dS_{\text{сист.}} + \frac{\delta Q_{\text{ср.}}}{T_{\text{сист.}}}.$$

Поскольку теплота уходит из системы, то $\delta Q_{\text{ср.}} = -\delta Q_{\text{сист.}}$, поэтому

$$dS_{\text{общ.}} = dS_{\text{сист.}} - \delta Q_{\text{сист.}} / T_{\text{сист.}}.$$

Но $dS_{\text{общ.}}$ положительно для любого самопроизвольного (необратимого) процесса и равно нулю при равновесии. Следовательно,

$$\left(dS_{\text{сист.}} - \frac{\delta Q_{\text{сист.}}}{T_{\text{сист.}}} \right) \geq 0. \quad (4.63)$$

Значение неравенства (4.63) состоит в том, что оно выражает критерий самопроизвольного изменения только через свойства системы. Если система теряет теплоту при постоянном объеме, то

$$\delta Q_V = dU,$$

поэтому соотношение (4.63) принимает вид:

$$\left(dS_{\text{сист.}} - \frac{dU_{\text{сист.}}}{T_{\text{сист.}}} \right) \geq 0 \text{ или } -(dU - TdS) \geq 0. \quad (4.64)$$

В последнем соотношении нижний индекс опущен, поскольку все величины относятся к системе. Следует понимать, что dS – это изменение энтропии системы, а $-dU/T$ – изменение энтропии среды: суммарная энтропия стремится к максимуму.

Поскольку в конечном итоге рассматривается изохорно-изотермический процесс, то

$$-(dU - TdS) = -d(U - TS) = -dA \geq 0.$$

Следовательно, при протекании процессов в изохорно-изотермических условиях должно выполняться неравенство

$$dA \leq 0, \quad (4.65)$$

где знак равенства относится к обратимым процессам, а знак неравенства – к необратимым.

Далее, для обратимого изотермического процесса

$$W_{\text{max}} = -\Delta A = -\Delta(U - TS) = -\Delta U + T\Delta S. \quad (4.66)$$

Если в обратимом процессе энтропия системы увеличивается, то максимальная работа больше, чем $-\Delta U$, так как $T\Delta S$ положительно. Система не

изолирована и поэтому в нее может поступать теплота, служащая источником энергии для производства работы. Если же ΔS отрицательно, то теплота должна выделяться из системы, чтобы привести к общему увеличению энтропии (энтропии вселенной). Поэтому не все изменение внутренней энергии может перейти в работу и $W_{\max} < (-\Delta U)$.

4.5. Энергия Гиббса.

Полный дифференциал энергии Гиббса для простых систем при протекании обратимых процессов равен

$$dG = -SdT + VdP. \quad (4.67)$$

Энергия Гиббса является характеристической функцией, если независимыми переменными выбраны температура и давление. Функция состояния G наиболее чувствительна к изменению T и P , которые легче всего контролировать на практике, и отражает первый и второй законы термодинамики в наиболее удобном виде для применения в химии.

Рассмотрим, как энергия Гиббса зависит от температуры и давления (естественных переменных функции G). При постоянной температуре из уравнения (4.67) получаем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T < 0. \quad (4.68)$$

Объем является мерой возрастания энергии Гиббса при изотермическом повышении давления. Функция $G = f(P)$ при $T = \text{const}$ является возрастающей, причем кривая зависимости обращена выпуклостью вверх (рис. 4.4).

При нагревании в изобарных условиях энергия Гиббса системы уменьшается, причем мерой ее убыли является энтропия системы:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P < 0. \quad (4.69)$$

Кривая зависимости энергии Гиббса от температуры при постоянном давлении обращена выпуклостью вверх (рис. 4.4).

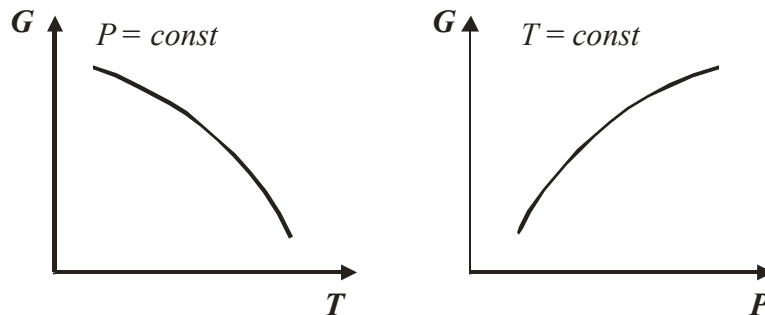


Рис. 4.4. Зависимость энергии Гиббса от температуры и давления.

Для сложной системы (совершающей полезную работу) при протекании обратимых процессов полный дифференциал энергии Гиббса записывается в следующем виде

$$dG = -SdT + VdP - \delta W^* . \quad (4.70)$$

Если обратимый процесс протекает при постоянных температуре и давлении (в изобарно-изотермических условиях), то

$$-dG = \delta W_{\max}^* , \quad -\Delta G_{P,T} = W_{\max}^* . \quad (4.71)$$

Максимальная полезная работа в процессах при $P, T = \text{const}$ равна убыли энергии Гиббса, поэтому ее также называют *изобарно-изотермическим потенциалом*.

Поскольку согласно (4.68)

$$(\partial G / \partial P)_T = V ,$$

то конечное изменение энергии Гиббса системы (вещества) при изотермическом повышении давления равно:

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V dP . \quad (4.72)$$

Если принять объем конденсированной фазы (жидкости или кристалла) не зависящим от давления, то

$$\Delta G = V(P_2 - P_1) . \quad (4.73)$$

Получим общую формулу для расчета энергии Гиббса как функции температуры и давления: $G = G(P, T)$. Согласно (4.68) и (4.26)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V , \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = -\frac{C_P}{T} .$$

Сначала найдем зависимость энергии Гиббса от давления при постоянной температуре T , проинтегрировав уравнение (4.68):

$$G(P, T) = G(P_0, T) + \int_{P_0}^P V dP . \quad (4.74)$$

Путем интегрирования уравнения (4.26) найдем зависимость энергии Гиббса от температуры при постоянном давлении P_0 . Первое интегрирование (4.26) приводит к соотношению:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial G(P_0, T)}{\partial T} \right]_P &= \left[\frac{\partial G(P_0, T_0)}{\partial T} \right]_P - \int_{T_0}^T \frac{C_P(P_0, T)}{T} dT = , \\ &= -S(P_0, T_0) - \int_{T_0}^T \frac{C_P(P_0, T)}{T} dT , \end{aligned} \quad (4.75)$$

поскольку

$$\left[\frac{\partial G(P_0, T_0)}{\partial T} \right]_p = -S(P_0, T_0),$$

где $S(P_0, T_0)$ – значение энтропии при стандартных условиях.

После интегрирования уравнения (4.75) получаем:

$$G(P_0, T) = G(P_0, T_0) - S(P_0, T_0) \cdot (T - T_0) - \int_{T_0}^T dT \int_{T_0}^T \frac{C_p(P_0, T)}{T} dT. \quad (4.76)$$

Окончательное выражение для значения энергии Гиббса $G(P, T)$ получим, подставив соотношение (4.76) в уравнение (4.74):

$$G(P, T) = G(P_0, T_0) - S(P_0, T_0) \cdot (T - T_0) - \int_{T_0}^T dT \int_{T_0}^T \frac{C_p(P_0, T)}{T} dT + \int_{P_0}^P V dP. \quad (4.77)$$

4.6. Уравнение Гиббса-Гельмгольца.

По определению энергии Гельмгольца и Гиббса равны

$$A = U - TS, \quad G = H - TS. \quad (4.78)$$

Однако,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S,$$

поэтому соотношения (4.78) можно записать следующим образом:

$$A = U + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V, \quad (4.79)$$

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P. \quad (4.80)$$

Выражения (4.79) и (4.80) называются **уравнениями Гиббса-Гельмгольца** и имеют практическое значение для изотермических процессов, протекающих с совершением полезной работы без видимого изменения объема.

Для обратимых процессов в закрытых системах, протекающих в изотермических условиях при постоянном давлении или постоянном объеме:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P, \quad (4.81)$$

$$\Delta A = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V. \quad (4.82)$$

Эти соотношения являются термодинамическими тождествами, и если в них подставить значения

$$Q_P = \Delta H, \quad Q_V = \Delta U, \quad W_{\max}^* = -\Delta A, \quad W_{\max}^* = -\Delta G,$$

то получим очень важные уравнения, связывающие величины полезной работы (сумма немеханических видов работ) с теплотами Q_P и Q_V :

$$W_{\max}^* = -Q_P + T \left(\frac{\partial W_{\max}^*}{\partial T} \right)_P, \quad (4.83)$$

$$W_{\max}^* = -Q_V + T \left(\frac{\partial W_{\max}^*}{\partial T} \right)_V. \quad (4.84)$$

Уравнения (4.83) и (4.84) также называются уравнениями Гиббса-Гельмгольца или *уравнениями максимальной работы*. Они позволяют вычислить полезную работу по экспериментальным данным: тепловому эффекту реакции Q_P или Q_V и температурному коэффициенту работы.

Следует отметить, что в уравнениях (4.83) и (4.84) теплоты

$$Q_P = \Delta H \text{ и } Q_V = \Delta U.$$

относятся не к тем процессам (обратимым), которым соответствует максимальная полезная работа. Эти величины относятся к процессам, протекающим между теми же начальными и конечными состояниями системы, но с совершением только работы расширения ($W^* = 0$ для Q_P) или без совершения работы ($W = 0$ для Q_V) в *неравновесных условиях* (калориметрия). Теплоты же обратимого процесса, равные $T\Delta S$, выражаются последними членами уравнений (4.83) и (4.84). Поэтому рассматриваемые уравнения можно записать и так:

$$W_{\max}^* = -\Delta G = -Q_{P(\text{необр})} + Q_{P(\text{обр})}, \quad (4.85)$$

$$W_{\max}^* = -\Delta A = -Q_{V(\text{необр})} + Q_{V(\text{обр})}. \quad (4.86)$$

Уравнения Гиббса-Гельмгольца (4.81) и (4.82) часто используют в виде, удобном для интегрирования. Объединим в левой части уравнения (4.81) ΔG и производную по температуре, разделим обе части уравнения на T^2 и умножим на (-1) , в результате получим

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P, \quad \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = \Delta H, \\ -\frac{\Delta G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P &= -\frac{\Delta H}{T^2}. \end{aligned}$$

Левая часть преобразованного уравнения равна производной по температуре от $\Delta G/T$, поэтому

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}. \quad (4.87)$$

Разделив переменные и проинтегрировав уравнение (4.87), получим при постоянном давлении:

$$\Delta G = -T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + I \quad \text{или} \quad W_{\max}^* = T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT - I, \quad (4.88)$$

где I – константа интегрирования. Соотношение (4.88) используют для вычисления максимальной полезной работы процесса, необходимо только знать теплоту этого процесса и константу интегрирования.

Аналогично можно получить

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta A}{T} \right)_V = -\frac{\Delta U}{T^2}. \quad (4.89)$$

4.7. Соотношения Максвелла.

Если функции состояния U , H , A , G выразить через их естественные переменные, то они обладают свойством характеристичности и называются термодинамическими потенциалами. Их дифференциалы являются полными, и для простых систем при обратимом протекании процессов равны:

$$dU = TdS - PdV, \quad (4.90)$$

$$dH = TdS + VdP, \quad (4.91)$$

$$dA = -SdT - PdV, \quad (4.92)$$

$$dG = -SdT + VdP. \quad (4.93)$$

Используя независимость второй смешенной производной функции двух переменных от порядка дифференцирования, получим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V, \quad (4.94)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P, \quad (4.95)$$

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (4.96)$$

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (4.97)$$

Соотношения (4.94) – (4.97) называются **уравнениями Максвелла**. Уравнения Максвелла могут быть записаны и в «перевернутом» виде:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \quad \text{и т.д.}$$

Все четыре уравнения Максвелла представляют собой, с одной стороны, производные энтропии или по давлению, или по объему, а с другой стороны, производные объема или давления по температуре.

Уравнения Максвелла часто используются в математическом аппарате химической термодинамики.

Так, уравнения (4.96) и (4.97) используют для *вычисления энтропии* как функции P и T или V и T . Например, для процесса изотермического повышения давления из (4.97) получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\alpha V,$$

$$\Delta S = -\int_{P_1}^{P_2} \alpha V dP. \quad (4.98)$$

Если принять, что α и V конденсированной фазы не зависят от давления (жидкость или кристалл являются несжимаемым телом), то

$$\Delta S = -\alpha V \Delta P. \quad (4.99)$$

Уравнение (4.96) также может быть использовано в теории фазовых равновесий. Для гетерогенного равновесия давление является функцией одной переменной – температуры. Поэтому

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{dP}{dT}.$$

Значение рассматриваемой производной зависит только от температуры и при $T = \text{const}$ остается постоянной. Поэтому для фазового перехода соотношение (4.96) можно записать в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{dP}{dT}, \quad dS_{\text{тр}} = \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{тр}} dV_{\text{тр}},$$

а после интегрирования получаем

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{тр}} = \frac{\Delta_{\text{тр}} S}{\Delta_{\text{тр}} V} = \frac{\Delta_{\text{тр}} H}{T_{\text{тр}} \Delta_{\text{тр}} V} \quad (4.100)$$

где $\Delta_{\text{тр}} H$ – теплота фазового перехода, $\Delta_{\text{тр}} V$ – изменение объема при переходе такого же количества вещества, к которому отнесено $\Delta_{\text{тр}} H$. Уравнение (4.100) и есть знаменитое *уравнение Клапейрона-Клаузиуса*.

Частные производные химической термодинамики чрезвычайно полезны при решении самых разнообразных задач. При этом следует помнить, что

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

Например, требуется найти зависимость изобарной теплоемкости вещества от давления при постоянной температуре. С учетом преобразованного выражения (4.26) и соотношения (4.97)

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

получаем

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial}{\partial P} T \frac{\partial S}{\partial T} = T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial P} = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P \quad (4.101)$$

Таким образом, если наблюдается близкая к линейной зависимость объема от температуры, то изобарная теплоемкость не изменится. Для количественных расчетов необходимо иметь очень точное уравнение состояния данного вещества.

Другой пример: требуется определить, как изменится температура жидкости в результате ее адиабатического обратимого сжатия. Обратимый адиабатический процесс является изоэнтروпийным, поэтому необходимо оценить производную $(\partial T / \partial P)_S$.

Если рассматривать $T = f(P, S)$, то

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P &= -1, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S &= - \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P} = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\frac{C_p}{T}} = \frac{\alpha V T}{C_p}. \end{aligned} \quad (4.102)$$

4.8. Общие условия равновесия в закрытых системах.

С помощью фундаментального уравнения термодинамики, записанного для различных процессов, и характеристических функций можно установить общие условия равновесия и устойчивости закрытых систем.

Рассмотрим сначала изолированную систему: $U, V = \text{const}$. Фундаментальное уравнение термодинамики

$$TdS \geq dU + PdV$$

в случае изолированной системы преобразуется в

$$TdS \geq 0. \quad (4.103)$$

Энтропия изолированной системы при необратимых процессах увеличивается. Когда эти процессы прекратятся и наступит устойчивое равновесие, энтропия изолированной системы будет максимальна (и определяться условиями изоляции – значениями U и V).

Общим условием устойчивого равновесия изолированной системы является максимум ее энтропии:

$$(\delta S)_{U,V} = 0; \quad (\delta^2 S)_{U,V} < 0, \quad (4.104)$$

то есть первая вариация энтропии равна нулю, а вторая вариация меньше нуля. Оператор δ означает бесконечно малое приращение стоящей справа от него функции S при любом мыслимом в изолированной системе процессе в отличие от оператора d , который относится к какому-либо одному определенному процессу.

В закрытой системе условия равновесия будут уже другими, зависящими от способа взаимодействия системы с окружающей средой. Рассмотрим основные случаи.

1). *Простая* (только работа расширения) *система при* $S, V = \text{const}$. На основании фундаментального уравнения термодинамики

$$TdS \geq dU + PdV \text{ или } dU \leq TdS = PdV.$$

Из последнего неравенства следует, что при $S, V = \text{const}$

$$dU \leq 0,$$

то есть *самопроизвольные необратимые процессы будут протекать с уменьшением внутренней энергии*. Так как самопроизвольные процессы заканчиваются в состоянии равновесия, то *внутренняя энергия системы в этом состоянии будет минимальной*. Условие равновесия для простой изохорно-изоэнтروпийной системы:

$$(\delta U)_{S,V} = 0; \quad (\delta^2 U)_{S,V} > 0. \quad (4.105)$$

2). *Простая система при* $S, P = \text{const}$. Используя функцию состояния H – энтальпию, фундаментальное уравнение термодинамики запишется

$$dH \leq TdS + VdP.$$

Тогда при $S, P = \text{const}$

$$dH \leq 0.$$

В состоянии равновесия $dH = 0$. Таким образом, *в необратимых процессах энтальпия изобарно-изоэнтропийной системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия*:

$$(\delta H)_{S,P} = 0; \quad (\delta^2 H)_{S,P} > 0. \quad (4.106)$$

3). *Простая изохорно-изотермическая система (при* $T, V = \text{const}$). Фундаментальное уравнение термодинамики для такой системы удобно записать в виде

$$dA \leq -SdT - PdV,$$

откуда с учетом $dT = 0$ и $dV = 0$ получаем

$$dA \leq 0.$$

В изохорно-изотермической системе энергия Гельмгольца в необратимых процессах убывает, достигая минимума в состоянии устойчивого равновесия:

$$(\delta A)_{T,V} = 0; \quad (\delta^2 A)_{T,V} > 0. \quad (4.107)$$

4). *Простая изобарно-изотермическая система* (при $T, P = \text{const}$). В данном случае фундаментальное уравнение термодинамики лучше всего записать через энергию Гиббса

$$dG \leq -SdT + VdP,$$

так как $dT = 0$ и $dP = 0$, то

$$dG \leq 0.$$

В изобарно-изотермической системе энергия Гиббса в необратимых процессах убывает, достигая минимума в состоянии устойчивого равновесия:

$$(\delta G)_{T,P} = 0; \quad (\delta^2 G)_{T,P} > 0. \quad (4.108)$$

Таким образом, **общие условия устойчивого равновесия для простых систем в различных условиях определяются экстремумами характеристических функций: максимум энтропии (изолированная система) и минимум внутренней энергии, энтальпии, энергий Гиббса и Гельмгольца.**

Характеристические функции системы при заданных значениях естественных переменных могут иметь несколько экстремумов. Состояния, соответствующие наибольшему (энтропия) или наименьшему (U, H, A, G) из них, называются *стабильными (абсолютно устойчивые состояния)*, другие – *метастабильными (полуустойчивыми) состояниями*. Состояние системы называется *лабильным*, если его любые бесконечно малые изменения приводят к возрастанию энтропии (изолированная система) или уменьшению внутренней энергии, энтальпии, энергий Гиббса и Гельмгольца (закрытые системы). Лабильные состояния – это абсолютно неустойчивые и поэтому *физически нереализуемые* состояния. Критерий лабильных состояний записывается таким образом:

$$(\delta S)_{U,V,n_i} > 0, \quad (\delta U)_{S,V,n_i} < 0.$$

Для химиков особый интерес представляют две группы равновесий – *фазовые и химические равновесия*. В первой группе – *фазовые равновесия* – равновесие в системе устанавливается (помимо прочих условий) за счет перераспределения масс компонентов между отдельными фазами. Во второй группе – *химические равновесия* – достижение равновесия связано в первую очередь с протеканием химических реакций. Рассмотрим сначала фазовые равновесия.

ГЛАВА 5. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА-КЛАУЗИУСА.

Фаза в термодинамике определяется как совокупность частей системы, тождественных по химическому составу и термодинамическим свойствам и находящихся между собой в термодинамическом равновесии. Любая гомогенная система однофазна. Гетерогенная система многофазна (как минимум содержит две фазы). Фазы в гетерогенной системе отличаются видом зависимости термодинамических свойств от параметров состояния и, как следствие, самими термодинамическими свойствами. Фаза – более общее понятие, чем индивидуальное вещество. Одно вещество может одновременно существовать в виде различных фаз (агрегатных состояний, кристаллических модификаций). Фаза может содержать несколько химических соединений (например, жидкие растворы или воздух).

Переход вещества из одной фазы в другую называют **фазовым переходом** или **фазовым превращением**. Фазовый переход связан с качественными изменениями свойств вещества.

Любая система состоит из **составляющих веществ** – химически индивидуальных веществ, которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее. Компоненты – индивидуальные вещества, концентрации которых независимы и могут выразить изменение в составе любой фазы данной системы. Другими словами, **компоненты** – это составляющие вещества, концентрации которых могут изменяться независимо (масса каждого компонента в системе не зависит от массы других компонентов).

Если в системе не протекают химические реакции, то все составляющие систему вещества являются компонентами (их концентрации могут изменяться независимо). Если в системе протекают химические реакции, то концентрации только части веществ могут изменяться независимо, так как в этом случае существует количественная связь между концентрациями (предполагается, что химические реакции обратимы). Для каждой независимой реакции можно записать **термодинамическое уравнение** (закон действующих масс), связывающее концентрации. Число таких уравнений равно числу независимо протекающих реакций в системе. Поэтому в системах, в которых составляющие вещества вступают в химические реакции, число компонентов равно разности между числом составляющих веществ и числом независимо протекающих химических реакций.

В зависимости от числа компонентов различают системы *однокомпонентные*, *двухкомпонентные* (бинарные системы), *трехкомпонентные* (тройные системы) и *многокомпонентные*.

5.1. Условия равновесия в однокомпонентных гетерогенных системах.

Рассмотрим *однокомпонентную закрытую систему*, состоящую из двух фаз: фаза 1 и фаза 2. Пусть G_1 и G_2 – молярные энергии Гиббса соответствующих фаз. Предположим, что в изобарно-изотермических условиях dn молей вещества перешло из одной фазы в другую. Тогда масса фазы 1 изменится на dn_1 , а масса фазы 2 – на dn_2 .

В результате такого перехода изменение энергии Гиббса системы будет равно

$$dG = G_1 dn_1 + G_2 dn_2. \quad (5.1)$$

Но так как система закрытая, то

$$dn_1 + dn_2 = 0 \text{ или } dn_2 = -dn_1,$$

поэтому

$$dG = (G_1 - G_2) dn_1. \quad (5.2)$$

Если в системе при $T, P = const$ устанавливается равновесие, то

$$dG = 0 \text{ и } (G_1 - G_2) dn_1 = 0.$$

Но $dn_1 \neq 0$ (переход вещества произошел), следовательно

$$G_1 = G_2. \quad (5.3)$$

Таким образом, *в состоянии равновесия в изобарно-изотермических условиях молярные энергии Гиббса двух фаз одинаковы*.

Если в системе не установилось равновесие (наблюдается направленный перенос вещества из одной фазы в другую), то

$$dG < 0 \text{ и } (G_1 - G_2) dn_1 < 0. \quad (5.4)$$

Пусть $dn_1 < 0$ (масса фазы 1 уменьшается), тогда

$$(G_1 - G_2) > 0 \text{ и } G_1 > G_2. \quad (5.5)$$

Таким образом, *вещество переходит из фазы, в которой молярная энергия Гиббса больше, в фазу, в которой молярная энергия Гиббса меньше*.

Если изменить температуру и давление равновесной системы, то молярные энергии Гиббса фаз также изменятся и станут равными:

$$G_1 + dG_1 \text{ и } G_2 + dG_2.$$

Если в новом состоянии система также находится в равновесии, то

$$G_1 + dG_1 = G_2 + dG_2. \quad (5.6)$$

Однако поскольку в начальном состоянии $G_1 = G_2$, то

$$dG_1 = dG_2. \quad (5.7)$$

Следовательно, чтобы при изменении температуры и давления равновесие фаз в системе не нарушилось, изменение молярной энергии Гиббса одной фазы должно равняться изменению энергии Гиббса другой фазы.

5.2. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Фазовые переходы первого и второго рода.

Запишем уравнения полных дифференциалов молярных энергий Гиббса в равновесных фазах 1 и 2:

$$dG_1 = -S_1 dT + V_1 dP \text{ и } dG_2 = -S_2 dT + V_2 dP, \quad (5.8)$$

где S_i , V_i – молярные энтропии и объемы соответствующих фаз. Из условия равновесия (5.7) $dG_1 = dG_2$ получаем

$$-S_1 dT + V_1 dP = -S_2 dT + V_2 dP$$

или

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}. \quad (5.9)$$

Учитывая, что превращение фаз рассматривалось как *равновесное и изотермическое*, то

$$S_2 - S_1 = \Delta_{tr} S = \frac{\Delta_{tr} H}{T_{tr}},$$

где $\Delta_{tr} H$ – теплота фазового превращения, поглощаемая (или выделяемая) при переходе 1 моль вещества из одной фазы в другую при температуре T . Аналогично изменение объема при переходе 1 моль вещества из одной фазы в другую равно

$$V_2 - V_1 = \Delta_{tr} V.$$

Поэтому уравнение (5.9) можно записать в виде

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{tr} H}{T_{tr} \cdot \Delta_{tr} V}. \quad (5.10)$$

Уравнение (5.10) является *термодинамическим уравнением, описывающим зависимость температуры фазового перехода от давления*, и называется **уравнением Клапейрона-Клаузиуса**.

Фазовые превращения или фазовые переходы – это переходы вещества из одного фазового состояния в другое при изменении параметров, характеризующих термодинамическое равновесие. Значение температуры, давления или каких-либо других параметров, при которых происходит фазовый переход, **называют точкой фазового перехода**. Различают переходы двух родов.

При **фазовом переходе первого рода** (плавление, испарение, сублимация, переход из одной кристаллической модификации в другую) меняются скачком свойства, выражаемые *первыми производными энергии Гиббса по температуре, давлению и другим параметрам*, при непрерывном изменении этих параметров. Наиболее часто в термодинамике рассматривают изменение (скачок) энтропии и объема:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Температурные зависимости энергии Гиббса, энтропии и объема при фазовых переходах первого рода схематически представлены на рис. 5.1.

При фазовых переходах первого рода в единице массы выделяется или поглощается определенное количество теплоты, называемое *теплотой фазового перехода* $\Delta_{tr}H$. Для фазовых переходов первого рода характерны *перегрев (переохлаждение)* одной из фаз, необходимый для образования зародышей другой фазы и протекания фазового перехода с конечной скоростью. Одна и та же фаза может существовать по обе стороны от точки перехода, поэтому *в точке фазового перехода первого рода энергия Гиббса как функция параметров состояния непрерывна*.

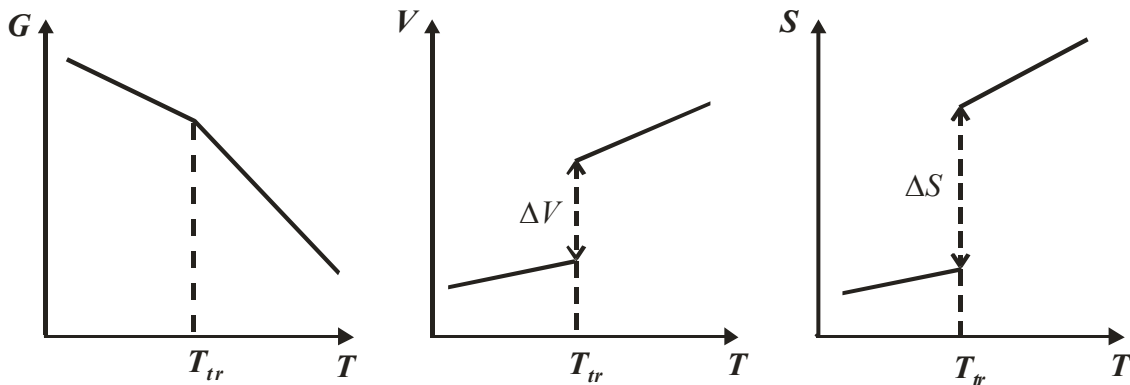


Рис. 5.1. Зависимость G , S , V от температуры при фазовых переходах первого рода.

При фазовых переходах второго рода *первые производные энергии Гиббса по температуре и давлению (энтропия, объем) непрерывны, а вторые производные (теплоемкость, термодинамические коэффициенты расширения и сжатия) при непрерывном изменении параметров состояния меняются скачком*:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{C_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\chi V.$$

Зависимости термодинамических параметров от температуры в области фазового перехода второго рода схематически представлены на рис. 5.2.

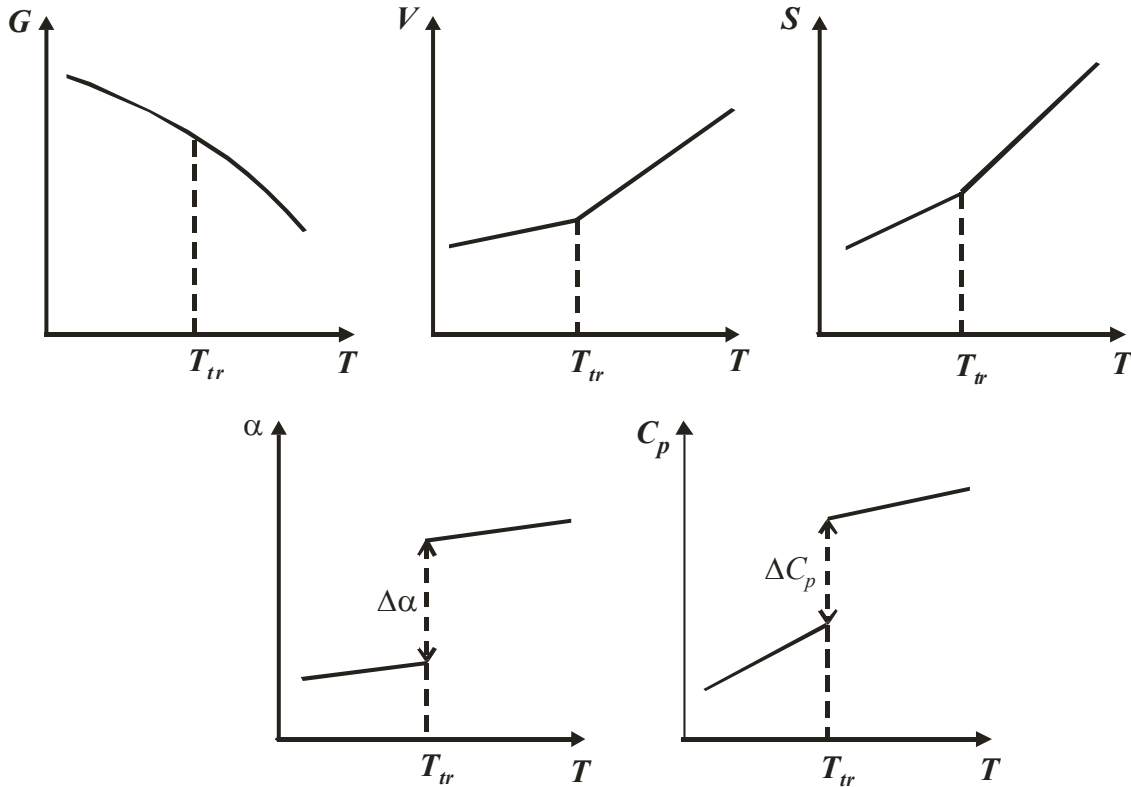


Рис. 5.2. Зависимости термодинамических свойств от температуры при наличии фазового перехода второго рода.

Теплота при фазовых переходах второго рода не поглощается и не выделяется. К фазовым переходам второго рода относятся: переходы парамагнетик – ферромагнетик, параэлектрик – сегнетоэлектрик, парамагнетик – антиферромагнетик, переход металлов и сплавов из нормального в сверхпроводящее состояние.

Из фазовых переходов первого рода подробнее рассмотрим плавление и испарение.

5.3. Плавление.

Термодинамическое уравнение Клапейрона-Клаузиуса (5.10) применимо к любому фазовому переходу первого рода. В применении к равновесию «кристалл \leftrightarrow жидкость», имеющему место при температуре плавления, уравнение (5.10) примет вид

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H}{T_{fus} \cdot \Delta_{fus} V}, \quad (5.11)$$

где $\Delta_{fus}V = V(ж) - V(кр)$; $\Delta_{fus}H = H(ж) - H(кр)$; T_{fus} – температура плавления; индексы (ж) и (кр) обозначают жидкое и кристаллическое (твердое) состояние вещества. Удобнее рассматривать зависимость температуры плавления от внешнего давления, то есть перевернуть уравнение (5.11):

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{fus} \Delta_{fus}V}{\Delta_{fus}H}. \quad (5.12)$$

Определим знак производной dT/dP , то есть определим, как температура плавления зависит от давления. Плавление происходит с поглощением теплоты ($\Delta_{fus}H > 0$). Молярные объемы жидкости и кристалла $V(ж)$ и $V(кр)$ сравнимы по величине, но возможны два варианта.

Для большинства веществ $V(ж) > V(кр)$ (обычно на несколько процентов), поэтому $\Delta_{fus}V > 0$ и производная dT/dP в уравнении (5.12) больше нуля и температура плавления повышается с ростом давления.

Однако при плавлении некоторых веществ (галлий, висмут, сурьма, германий, кремний, соединения A_3B_5 , A_2B_4 , вода и др.) объем уменьшается: $V(ж) < V(кр)$, поэтому температура плавления вещества понижается с повышением давления. Например, при повышении давления на 1 атм температура плавления льда понижается всего на 0,0075 К, но при давлении 2100 атм лед плавится уже при 257 К.

Уравнение (5.11) после разделения переменных можно проинтегрировать в предположении, что $\Delta_{fus}H$ и $\Delta_{fus}V$ не зависят ни от давления, ни от температуры. В итоге получим

$$\int_{P_0}^P dP = \int_{T_0}^T \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V} \frac{dT}{T} = \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V} \int_{T_0}^T d \ln T, \\ P = P_0 + \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V} \ln \frac{T}{T_0}, \quad (5.13)$$

где P_0 и T_0 – давление и температура в некоторой точке на линии равновесия кристалл – жидкость (чаще всего P_0 , T_0 – координаты нормальной точки плавления). Уравнение (5.13) позволяет построить кривую плавления, следует только все величины выражать в системе СИ (теплота – Дж, объем – м³, температура – К, давление – Па).

Наличие определенной температуры плавления – важный признак кристаллического строения твердых тел. Аморфные тела переходят в жидкое состояние постепенно, размягчаясь при повышении температуры. Плавление сопровождается изменением физических свойств вещества: увеличением энтропии, что отражает разупорядочение кристаллической структуры; ростом теплоемкости; обычно ростом электрического сопротивления; уменьшением скорости распространения звука. Энтро-

пия плавления $\Delta_{fus}S$ для простых веществ лежит в пределах (7,2 – 14,2) Дж/(моль К). Более высокие значения энтропии плавления характерны для веществ, у которых при плавлении возбуждаются дополнительные (например, ориентационные) степени свободы (C_6H_6 , C_6F_{12}) или перестраиваются электронные структуры (алмаз, германий, кремний).

5.4. Испарение и сублимация. Зависимость давления насыщенного пара вещества от температуры.

Парообразование (испарение или сублимация) – переход вещества из жидкого или твердого состояния в газообразное (пар). Обычно под испарением понимают переход жидкости в пар, происходящий на свободной поверхности жидкости. Вследствие теплового движения молекул испарение возможно при любой температуре, но с возрастанием температуры скорость испарения увеличивается. Переход твердых тел в газообразное состояние называется *возгонкой или сублимацией*.

В закрытой системе испарение индивидуальных веществ происходит при постоянной заданной температуре до тех пор, пока пространство над жидкостью не заполнится *насыщенным паром*. Когда давление насыщенного пара станет равным внешнему давлению, испарение переходит в кипение. Наиболее высокой температурой кипения является критическая температура данного вещества. *Критическая температура и давление определяют критическую точку – конечную точку на равновесной кривой испарения*. Выше этой точки существование двух фаз – жидкости и пара – невозможно.

При переходе жидкости в пар молекулы должны преодолеть силы молекулярного сцепления в жидкости. Работа против этих сил (работа выхода) и работа уже образовавшегося пара против внешнего давления совершаются за счет кинетической энергии теплового движения молекул. Поэтому в результате испарения жидкость охлаждается. Чтобы процесс испарения протекал при постоянной температуре, необходимо сообщать каждой единице массы вещества определенное количество теплоты $\Delta_{vap}H$ (Дж/моль), называемое *теплотой (энтальпией) испарения*. Таким образом, энтальпия испарения, как и энтальпия плавления, положительна $\Delta_{vap}H > 0$.

При испарении объем пара во много раз больше соответствующего объема жидкости, поэтому в уравнении Клапейрона-Клаузиуса (5.10) производная dP/dT всегда положительна:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T_{vap} \cdot \Delta_{vap}V}, \quad (5.14)$$

где $\Delta_{\text{vap}}H = [H(\text{г}) - H(\text{ж})]$; $\Delta_{\text{vap}}V = [V(\text{г}) - V(\text{ж})]$. Поэтому с *ростом температуры* давление насыщенного пара жидкости увеличивается.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса (5.14), будучи строго термодинамическим, не имеет практического применения, так как содержит четыре параметра, зависящие от температуры:

$$P = f(T), \quad \Delta_{\text{vap}}H = f(T), \quad V(\text{ж}) = f(T), \quad V(\text{г}) = f(T).$$

Для нахождения одного из них необходимо знать остальные три. В простейшем случае можно воспользоваться следующими приближениями. При температурах, далеких от критических, $V(\text{г}) \gg V(\text{ж})$, поэтому объемом конденсированной фазы в уравнении (5.14) можно пренебречь. Если же в данной области температур насыщенный пар считать идеальным газом, то для одного моля пара $V(\text{г}) = RT/P$, и окончательно получаем

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T \cdot V(\text{г})} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H \cdot P}{RT^2},$$

или

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}. \quad (5.15)$$

Следует помнить, что в уравнении (5.15) $\Delta_{\text{vap}}H$ всегда относится к одному молю паробразного вещества.

Энтальпия испарения уменьшается с увеличением температуры, не сильно убывая в средних интервалах температур (от температуры плавления до нормальной температуры кипения) и очень сильно вблизи критической температуры, при которой $\Delta_{\text{vap}}H = 0$. Причина этого уменьшения становится очевидной, если записать уравнение Кирхгофа для зависимости энтальпии испарения от температуры:

$$\Delta_{\text{vap}}H(T_2) = \Delta_{\text{vap}}H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{vap}}C \, dT, \quad (5.16)$$

где $\Delta_{\text{vap}}C = C(\text{пар}) - C(\text{ж}) = C(\text{г}) - C(\text{ж})$ и $\Delta_{\text{vap}}C < 0$.

Применение формулы Кирхгофа в виде (5.16) осложняется тем, что в равновесной системе «жидкость – пар» с изменением температуры изменяется и давление, поэтому теплоемкость пара $C(\text{г})$ и теплоемкость жидкости $C(\text{ж})$ не являются теплоемкостями при постоянном давлении. На практике обычно для процессов испарения при температурах, далеких от критических (где $\Delta_{\text{vap}}V \approx V(\text{г}) = RT/P$), принимают приближенно, что

$$C(\text{г}) - C(\text{ж}) \cong C_p(\text{г}) - C_p(\text{ж}) = \Delta_{\text{vap}}C_p < 0,$$

а температурная зависимость энтальпии испарения определяется уравнением вида

$$\Delta_{vap}H(T_2) = \Delta_{vap}H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{vap}C_p dT. \quad (5.17)$$

Далее, в небольшом интервале температур (далеких от критической точки) можно допустить, что энтальпия испарения не зависит от температуры. Тогда, проинтегрировав уравнение (5.15), получаем

$$\ln P = -\frac{\Delta_{vap}H}{RT} + A, \quad (5.18)$$

где A – постоянная интегрирования. Обозначив

$$B = -\frac{\Delta_{vap}H}{R},$$

получим уравнение прямой (рис. 5.3)

$$\ln P = A + \frac{B}{T}. \quad (5.19)$$

Потенцирование уравнения (5.19) приводит к выражению

$$P = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right). \quad (5.20)$$

В выражении (5.20) величина B отрицательна, поэтому с ростом температуры давление насыщенного пара жидкости увеличивается экспоненциально. Уравнения (5.19) и (5.20) позволяют рассчитать давление насыщенного пара при температуре T , если известны коэффициенты A и B . Эти коэффициенты определяются методом наименьших квадратов на основе опытных данных по давлению насыщенного пара вещества при нескольких температурах или из графика (рис. 5.3) в координатах $\ln P - 1/T$ (тангенс угла наклона построенной прямой дает B , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен A).

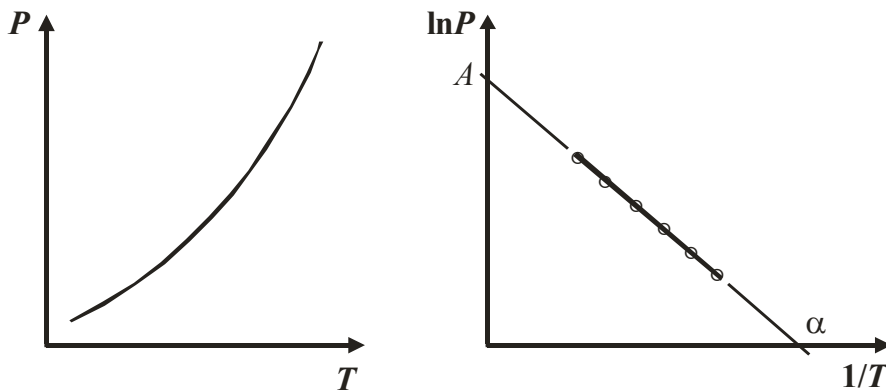


Рис. 5.3. Зависимость давления насыщенного пара от температуры.

Энтальпии испарения жидкостей связаны с их нормальными температурами кипения (температурами кипения при внешнем давлении, равном 1 атм). Как уже отмечалось, согласно *правилу Труттона*, молярные энтропии испарения различных жидкостей в нормальных точках кипения одинаковы и равны

$$\Delta_{vap}S = \frac{\Delta_{vap}H}{T_b} = 85-89 \text{ Дж/моль К},$$

где T_b – нормальная температура кипения жидкости (индекс «b» от англ. «boiling»). Для получения оценочных значений давления насыщенного пара обычно принимают, что

$$\Delta_{vap}S = 89 \text{ Дж/моль К}.$$

Тогда

$$\Delta_{vap}H = \Delta_{vap}S \cdot T_b = 89 \cdot T_b \text{ Дж/моль}$$

и уравнение (5.18) можно записать в виде

$$\ln P = A - \frac{\Delta_{vap}S \cdot T_b}{RT} = A - \frac{89 \cdot T_b}{RT}. \quad (5.21)$$

Если давление выражать в атм и учесть, что при нормальной температуре кипения давление насыщенного пара жидкости равно внешнему давлению 1 атм, то

$$\begin{aligned} \ln 1 = 0 &= A - \frac{\Delta_{vap}S \cdot T_b}{RT_b}, \\ A &= \frac{\Delta_{vap}S}{R}. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Подставив выражение (5.22) в уравнение (5.21), получаем уравнение для оценки давления насыщенного пара жидкости при температуре T :

$$\ln(P, \text{атм}) = \frac{\Delta_{vap}S}{R} - \frac{\Delta_{vap}S \cdot T_b}{RT} = \frac{89}{R} - \frac{89 \cdot T_b}{RT} \cong 10,70 - 10,70 \cdot \frac{T_b}{T}. \quad (5.23)$$

Разделим переменные в уравнении (5.15) и учтем, что энтальпия испарения в области обычных (далеких от критических) температур практически не зависит от давления:

$$d \ln P = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} dT = \frac{\Delta_{vap}H^0}{RT^2} dT. \quad (5.24)$$

При интегрировании выражения (5.24) в пределах от стандартного давления P^0 (стандартной температуры кипения T_b^0) до некоторого давления P (температуры T), получаем

$$\int_{P^0}^P d \ln P = \int_{T_b^0}^T \frac{\Delta_{vap} H^0}{RT^2} dT, \quad \ln \frac{P}{P^0} = \ln \tilde{P} = \frac{\Delta_{vap} H^0}{R} \left(\frac{1}{T_b^0} - \frac{1}{T} \right),$$

$$\ln \tilde{P} = \frac{1}{R} \frac{\Delta_{vap} H^0}{T_b^0} - \frac{\Delta_{vap} H^0}{RT} = \frac{\Delta_{vap} S^0}{R} - \frac{\Delta_{vap} H^0}{RT} = a + \frac{b}{T}, \quad (5.25)$$

где $\tilde{P} = P / P^0$ – относительное давление насыщенного пара;

$\Delta_{vap} S^0$ – стандартная энтропия испарения жидкости;

$a = \Delta_{vap} S^0 / R$ и $b = -\Delta_{vap} H^0 / R$ – коэффициенты уравнения прямой.

Уравнение (5.25) позволяет определить стандартные энтальпию и энтропию испарения жидкости на основе опытных данных по температурной зависимости давления насыщенного пара. Коэффициенты a и b обычно находятся методом наименьших квадратов.

При интегрировании уравнения (5.24) в пределах от P_1 до P_2 и соответственно от T_1 до T_2 получаем:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta_{vap} H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta_{vap} H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta_{vap} H^0 (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}. \quad (5.26)$$

Уравнение (5.26) позволяет оценить порядок величины давления P_2 при T_2 , если в интервале температур от T_1 до T_2 можно не учитывать зависимость энтальпии испарения от температуры. Оно может быть использовано и для расчета энтальпии испарения, если известны давления насыщенного пара жидкости при двух температурах.

Для более точной передачи зависимости давления насыщенного пара жидкости от температуры необходимо учитывать температурную зависимость энтальпии испарения. Например, с учетом выражения (5.17) уравнение (5.15) записывается как

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{RT^2} = \frac{\Delta_{vap} H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{vap} C_p dT}{RT^2}. \quad (5.27)$$

После интегрирования уравнение (5.27) принимает вид

$$\ln P = -\frac{\Delta_{vap} H(T_1)}{RT} + \frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{vap} C_p dT + const \quad (5.28)$$

где $\Delta_{vap} H(T_1)$ – определенная каким-либо способом теплота испарения жидкости при температуре T_1 .

Для практических целей часто применяется эмпирическое уравнение Антуана:

$$\ln P = A - \frac{B}{C + T}, \quad (5.29)$$

где постоянные A , B , C определяются из уравнения регрессии экспериментальных данных.

Полученные в данном разделе уравнения и выводы для процесса испарения справедливы и для процесса сублимации (нужно только заменить термодинамические характеристики испарения на соответствующие величины для процесса сублимации). Энтальпия сублимации – величина положительная, молярный объем пара (газа) в области существования кристалла (твердого тела) намного превышает объем конденсированной фазы, поэтому

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{sub} H}{RT^2}, \quad (5.30)$$

$$\ln P = -\frac{\Delta_{sub} H}{RT} + A = A + \frac{B}{T}, \quad P = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right). \quad (5.31)$$

В выражении (5.31) величина B отрицательна, поэтому с ростом температуры давление насыщенного пара кристалла увеличивается экспоненциально. Далее, температурная зависимость энтальпии сублимации определяется уравнением

$$\Delta_{sub} H(T_2) = \Delta_{sub} H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{sub} C_p dT, \quad (5.32)$$

где $C_p(\text{г}) - C_p(\text{кр}) = \Delta_{sub} C_p < 0$, поэтому энтальпия сублимации уменьшается с ростом температуры. И, наконец,

$$\ln \tilde{P} = \frac{\Delta_{sub} S^0}{R} - \frac{\Delta_{sub} H^0}{RT} = a + \frac{b}{T}, \quad (5.33)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{sub} H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta_{sub} H^0 (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}. \quad (5.34)$$

В заключение рассмотрим вопрос об изменении давления насыщенного пара жидкости при введении в систему инертного газа. Испарение жидкости в газовой среде (воздухе) происходит медленнее, чем в вакууме, так как из-за соударений с молекулами газа часть частиц пара вновь возвращается в жидкость. *Введение постороннего (инертного) газа увеличивает давление насыщенного пара жидкости при неизменной температуре.* Изменение давления насыщенного пара происходит даже в том случае, если газ не растворяется в жидкости, и определяется влия-

нием давления на свойства конденсированной фазы: энергия Гиббса жидкости увеличивается с повышением давления:

$$\left(\frac{\partial G_{\text{ж}}}{\partial P}\right)_T = V_{\text{ж}}.$$

Для сохранения равновесия «жидкость \leftrightarrow пар» энергия Гиббса пара должна возрасти на такую же величину, что и энергия Гиббса жидкости (следовательно, должно увеличиться давление насыщенного пара).

Действительно, в изотермических условиях

$$dG_{\text{ж}} = V_{\text{ж}} d(P_{\text{г}} + P_{\text{нас}}),$$

$$dG_{\text{п}} = V_{\text{п}} dP_{\text{нас}},$$

где $P_{\text{г}}$ – давление постороннего газа; $P_{\text{нас}}$ – давление насыщенного пара; $V_{\text{ж}}$ и $V_{\text{п}}$ – молярные объемы жидкости и пара. Поскольку по условию равновесия

$$dG_{\text{ж}} = dG_{\text{п}},$$

то

$$dP_{\text{нас}} = \frac{V_{\text{ж}}}{V_{\text{п}}} d(P_{\text{г}} + P_{\text{нас}}). \quad (5.35)$$

Интегрирование уравнения (5.35) от $P_{\text{г}}=0$ до $P_{\text{г}}$ с допущением, что отношение $(V_{\text{ж}}/V_{\text{п}})$ остается постоянным, приводит к следующему выражению:

$$P_{\text{нас}}(P_{\text{г}}) = P_{\text{нас}}(P_{\text{г}}=0) + \frac{V_{\text{ж}}}{V_{\text{п}}} P_{\text{г}}. \quad (5.36)$$

Так как отношение $(V_{\text{ж}}/V_{\text{п}})$ невелико (для воды, например, при 373 К оно равно $5,9 \cdot 10^{-4}$), то влияние постороннего (инертного) газа сказывается только при больших давлениях.

Испарение и сублимация применяется в технике как средство очистки веществ, лежит в основе работы двигателей внутреннего сгорания, холодильных установок, а также при всех процессах сушки материалов.

ГЛАВА 6

ТЕРМОДИНАМИКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ.

6.1. Характеристические функции многокомпонентных систем.

Первый и второй законы термодинамики, из которых следуют фундаментальные уравнения, были получены для закрытых систем (с постоянным числом частиц). При изменении состояния закрытых систем массы компонентов, и, следовательно, состав системы не изменяется. Поэтому термодинамические потенциалы простых закрытых систем являются функциями только двух переменных:

$$dU = TdS - PdV, \quad (6.1)$$

$$dH = TdS + VdP, \quad (6.2)$$

$$dA = -SdT - PdV, \quad (6.3)$$

$$dG = -SdT + VdP. \quad (6.4)$$

На практике чаще встречаются системы (или части сложной закрытой системы), в которых при протекании различных процессов массы компонентов изменяются. Это может происходить, например, при фазовых превращениях или вследствие протекания химической реакции. При этом может изменяться состав как отдельных частей системы, так и системы в целом.

Поэтому внутренняя энергия (и другие термодинамические потенциалы) открытых систем будут изменяться не только за счет сообщения системе теплоты и произведенной системой работы, но и за счет изменения состава (массы) системы. *Для открытых простых систем (без совершения системой полезной работы) характеристические функции будут функциями не только их двух естественных переменных, но и функциями числа молей всех веществ, составляющих систему:*

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k), \quad (6.5)$$

$$H = H(S, P, n_1, n_2, \dots, n_k), \quad (6.6)$$

$$A = A(T, V, n_1, n_2, \dots, n_k), \quad (6.7)$$

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k), \quad (6.8)$$

где n_1, n_2, \dots, n_k – число молей каждого вещества, входящего в систему.

Тогда полный дифференциал внутренней энергии открытой системы можно записать следующим образом:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{S, V, n_{j \neq 1}} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_{j \neq k}} dn_k, \quad (6.9)$$

где индекс $n_{j \neq i}$ означает, что число молей других веществ, кроме данного, не изменяется.

Но если открытая система изменяет свое состояние при постоянном составе (все $n_i = \text{const}$), то она ничем не отличается от закрытой системы, поэтому

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} = T \text{ и } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -P. \quad (6.10)$$

Следовательно, уравнение (6.9) принимает вид

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i. \quad (6.11)$$

Частную производную от внутренней энергии по числу молей i -го компонента при постоянных энтропии, объеме и числах молей всех остальных компонентов Гиббс назвал *химическим потенциалом i -го компонента*:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \mu_i. \quad (6.12)$$

Аналогичным образом можно записать полные дифференциалы других термодинамических потенциалов для открытых систем:

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_{j \neq i}} dn_i, \quad (6.13)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}} dn_i, \quad (6.14)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i. \quad (6.15)$$

Далее, для простых систем справедливо:

$$H \equiv U + PV, \quad A \equiv U - TS, \quad G = H - TS = U - TS + PV.$$

Тогда в общем случае

$$dH = dU + PdV + VdP, \quad (6.16)$$

$$dA = dU - TdS - SdT, \quad (6.17)$$

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP. \quad (6.18)$$

Подставляя в уравнения 6.16 – 6.18 выражение (6.11) с учетом определения химического потенциала

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (6.19)$$

получаем

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (6.20)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (6.21)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (6.22)$$

Сравнивая уравнения (6.19 – 6.22) с выражениями для полных дифференциалов термодинамических функций (6.11, 6.13 – 6.15), получаем

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}, \quad (6.23)$$

то есть частные производные всех характеристических функций по числу молей i -го компонента при условии постоянства остальных соответствующих переменных равны между собой.

Таким образом, *химический потенциал компонента равен приращению характеристической функции системы при добавлении одного моля данного компонента при условии, что естественные переменные и состав остаются постоянными*. Сохранить постоянный состав при добавлении одного моля данного компонента можно, если только система достаточно велика.

Следует отметить, что при определении химического потенциала через внутреннюю энергию и энтальпию

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}}$$

постоянство энтропии системы при изменении массы i -го компонента возможно только при наличии других процессов, компенсирующих изменение энтропии за счет увеличения (уменьшения) количества i -го компонента. Поэтому *химический потенциал на практике определяют через частные производные от энергии Гиббса или Гельмгольца*. Например,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}},$$

то есть химический потенциал i -го компонента равен изменению энергии Гиббса системы при добавлении бесконечно малого количества этого компонента в систему постоянного состава при постоянных температуре и давлении. Вместо термина «химический потенциал» рассматриваемую частную производную часто называют *парциальной молярной энергией Гиббса* и обозначают

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} .$$

Итак, для простых открытых систем фундаментальное уравнение термодинамики записывается в виде

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i ,$$

где каждое слагаемое можно рассматривать как произведение интенсивного свойства (обобщенной силы) на изменение экстенсивного свойства (обобщенной координаты). Поэтому *химический потенциал можно считать обобщенной силой, определяющей распределение масс компонентов в системе*. Изменение химического потенциала при перераспределении числа молей компонентов приводит к установлению в системе фазового и химического равновесия. По мере протекания процесса химический потенциал компонента выравнивается во всех частях гетерогенной системы. При равновесии химический потенциал компонента одинаков во всех сосуществующих фазах.

6.2. Однородные функции состава. Уравнение Гиббса-Дюгема.

Итак, полный дифференциал энергии Гиббса простой открытой системы в общем случае равен (6.22)

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i ,$$

а в изобарно-изотермических условиях ($P, T = \text{const}$) –

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i . \quad (6.24)$$

Пусть масса системы изменяется таким образом, что ее состав все время остается постоянным (отношение между массами компонентов остается постоянным). Тогда при интегрировании уравнения (6.24) получим

$$\int_{G=0}^G dG = \int_{n_i=0}^{n_i} \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i ,$$

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i . \quad (6.25)$$

Нижний предел интегрирования соответствует пустой, незаполненной системе (энергия Гиббса равна нулю). Химические потенциалы компонентов оставались постоянными, так как состав системы по мере ее заполнения не изменялся. *Химические потенциалы компонентов в изобарно-изотермических условиях являются функцией состава, а не масс ком-*

понентов. Уравнение (6.25) можно получить также, используя свойства однородных функций.

Функция многих переменных $F(x, y, z)$ называется *однородной*, если выполняется условие

$$F(tx, ty, tz) = t^m F(x, y, z).$$

Показатель степени m множителя t носит название *показателя однородности*.

Характеристические функции (термодинамические потенциалы), а также энтропия и объем являются линейными однородными функциями соответствующих экстенсивных величин (однородными функциями первого порядка, $m = 1$). Действительно, например, если массы всех компонентов увеличить вдвое, то объем всей системы также увеличится в 2 раза, соответственно в 2 раза увеличатся и другие экстенсивные свойства системы: U, H, A, G, S .

В соответствии с теоремой Эйлера однородные функции обладают следующим свойством:

$$x \frac{\partial F}{\partial x} + y \frac{\partial F}{\partial y} + z \frac{\partial F}{\partial z} = mF(x, y, z).$$

Характеристическая функция энергия Гиббса при постоянных температуре и давлении является линейной однородной функцией только числа молей компонентов

$$G = G(n_1, n_2, \dots, n_k),$$

тогда по теореме Эйлера

$$\begin{aligned} n_1 \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_{j \neq 1}} + n_2 \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_{j \neq 2}} + \dots + n_k \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_{j \neq k}} &= G, \\ n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots + n_k \mu_k &= G, \\ G &= \sum_{i=1}^k \mu_i n_i. \end{aligned} \quad (6.25)$$

Полученное еще раз уравнение (6.25) называют *первым уравнением Гиббса-Дюгема*. Для других характеристических функций будет справедливо:

$$\begin{aligned} G &= U + PV - TS, & U &= TS - PV + G = TS - PV + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i; \\ G &= H - TS, & H &= TS + G = TS + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \quad (P = \text{const}); \\ G &= A + PV, & A &= -PV + G = -PV + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \quad (T = \text{const}). \end{aligned}$$

При дифференцировании уравнения (6.25) получаем:

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i. \quad (6.26)$$

Однако согласно (6.24)

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i,$$

тогда

$$\sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0. \quad (6.27)$$

Уравнение (6.27) называется *вторым уравнением Гиббса-Дюгема* (или просто уравнением Гиббса-Дюгема). Это уравнение часто используется в термодинамике растворов, так как дает возможность рассчитать изменение химического потенциала i -го компонента $d\mu_i$ на основе известных изменений химических потенциалов всех остальных компонентов в изобарно-изотермическом процессе.

Для двухкомпонентного (бинарного) раствора уравнение Гиббса-Дюгема принимает вид

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0. \quad (6.28)$$

Разделим оба слагаемых на $(n_1 + n_2)$:

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2} d\mu_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} d\mu_2 = x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0, \quad (6.29)$$

$$d\mu_2 = -\frac{x_1}{x_2} d\mu_1 = -\frac{(1-x_2)}{x_2} d\mu_1, \quad (6.30)$$

где x_i – мольная доля i -го компонента в растворе.

6.3. Парциальные молярные величины.

Пусть состояние простой открытой системы и ее масса задается с помощью набора переменных $T, P, n_1, n_2, \dots, n_k$. Например, если

$$G = G(T, P, n_i), \quad U = U(T, P, n_i), \quad H = H(T, P, n_i), \quad A = A(T, P, n_i),$$

то

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i, \quad (6.31)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i, \quad (6.32)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i, \quad (6.33)$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i. \quad (6.34)$$

Для энергии Гиббса многокомпонентной системы выражение (6.31), как уже было показано в разделе 6.2, преобразуется к виду

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (6.35)$$

а в изобарно-изотермических условиях справедливо выражение

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i.$$

В общем случае, если Φ – экстенсивная термодинамическая величина ($U, H, F, G, S, V, C_P, C_V$ и др.) и

$$\Phi = \Phi(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k),$$

то можно определить *парциальную молярную величину* соотношением

$$\overline{\Phi}_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}. \quad (6.36)$$

Итак, *парциальная молярная величина i -го компонента представляет собой частную производную от экстенсивного свойства системы по количеству i -го компонента при постоянных температуре, давлении и массах остальных компонентов* (характеризует изменение функции Φ при добавлении к бесконечно большому количеству системы 1 моля i -го компонента). Следует отметить, что в некоторых учебниках и монографиях применяется термин «парциальная молярная величина», что не соответствует современным требованиям ИЮПАК.

Для чистого вещества ($x_i = 1$) *парциальная молярная величина обращается в молярную величину для индивидуального компонента:*

$$\overline{\Phi}_i = \Phi_i^* = \Phi_m^* \text{ при } x_i = 1.$$

Для многокомпонентных реальных систем парциальные молярные величины i -х компонентов не равны молярным величинам индивидуальных веществ, например:

$$\overline{H}_i \neq H_i^* = H_m^*, \quad \mu_i = \overline{G}_i \neq G_i^* = G_m^*, \quad \overline{V}_i \neq V_i^* = V_m^*.$$

С учетом введения новой величины, соотношения (6.31) – (6.34) в изобарно-изотермических условиях ($P, T = \text{const}$) принимают вид:

$$dG = \sum_{i=1}^k \overline{G}_i dn_i = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (6.37)$$

$$dU = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i = \sum_{i=1}^k \overline{U}_i dn_i, \quad (6.38)$$

$$dH = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i = \sum_{i=1}^k \overline{H_i} dn_i, \quad (6.39)$$

$$dA = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i = \sum_{i=1}^k \overline{A_i} dn_i. \quad (6.40)$$

Аналогичные соотношения справедливы и для других экстенсивных величин при $P, T = const$, например:

$$dS = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i = \sum_{i=1}^k \overline{S_i} dn_i. \quad (6.41)$$

$$dV = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i = \sum_{i=1}^k \overline{V_i} dn_i. \quad (6.42)$$

Итак, в общем случае для экстенсивной термодинамической величины в изобарно-изотермических условиях выполняется соотношение

$$d\Phi = \sum_{i=1}^k \overline{\Phi_i} dn_i. \quad (6.43)$$

Для энергии Гиббса многокомпонентной системы в изобарно-изотермических условиях, когда

$$G = G(n_1, n_2, \dots, n_k),$$

согласно определениям химического потенциала и парциальной молярной величины можно записать:

$$\sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \sum_{i=1}^k n_i \overline{G_i} = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i = G. \quad (6.44)$$

Аналогичные выражения (по теореме Эйлера для однородных функций) справедливы и для других экстенсивных термодинамических свойств при $P, T = const$ (первое уравнение Гиббса-Дюгема):

$$\begin{aligned} U &= \sum_{i=1}^k n_i \overline{U_i}, \quad H = \sum_{i=1}^k n_i \overline{H_i}, \quad A = \sum_{i=1}^k n_i \overline{A_i}, \\ S &= \sum_{i=1}^k n_i \overline{S_i}, \quad V = \sum_{i=1}^k n_i \overline{V_i}, \quad \Phi = \sum_{i=1}^k n_i \overline{\Phi_i}. \end{aligned} \quad (6.45)$$

В расчете на 1 моль раствора (при делении приведенных выражений на суммарное количество молей всех компонентов) справедливо:

$$\begin{aligned} G_m &= \sum_{i=1}^k x_i \overline{G_i}, \quad U_m = \sum_{i=1}^k x_i \overline{U_i}, \quad H_m = \sum_{i=1}^k x_i \overline{H_i}, \quad A_m = \sum_{i=1}^k x_i \overline{A_i}, \\ S_m &= \sum_{i=1}^k x_i \overline{S_i}, \quad V_m = \sum_{i=1}^k x_i \overline{V_i}, \quad \Phi_m = \sum_{i=1}^k x_i \overline{\Phi_i}. \end{aligned} \quad (6.46)$$

Отметим, что согласно определениям *химический потенциал i -го компонента есть парциальная молярная энергия Гиббса i -го компонента*:

$$\mu_i = \overline{G}_i.$$

Несмотря на то, что химический потенциал может быть определен из нескольких соотношений (6.23):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}},$$

только парциальная молярная энергия Гиббса является химическим потенциалом; другие парциальные величины нельзя отождествлять с химическим потенциалом.

Парциальные молярные величины не следует путать и с соответствующими интегральными величинами. Парциальные величины отражают *изменение* интегрального свойства (определяют вклад данного компонента в общее интегральное свойство системы) и могут принимать значения, нереальные для интегральных величин (например, парциальные молярные объемы могут быть отрицательными и увеличиваться с ростом давления).

Поскольку

$$\mu_i = \overline{G}_i,$$

то *второе уравнение Гиббса-Дюгема, полученное для химических потенциалов, будет выполняться и для других парциальных молярных величин, например*:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = \sum_{i=1}^k n_i d\overline{G}_i = 0, \quad \sum_{i=1}^k n_i d\overline{U}_i = 0, \quad \sum_{i=1}^k n_i d\overline{H}_i = 0, \\ \sum_{i=1}^k n_i d\overline{A}_i = 0, \quad \sum_{i=1}^k n_i d\overline{S}_i = 0, \quad \sum_{i=1}^k n_i d\overline{V}_i = 0. \end{aligned} \quad (6.47)$$

Докажем это утверждение. Если Φ – экстенсивная термодинамическая величина и

$$\Phi = \Phi(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k),$$

то при $T, P = \text{const}$

$$\Phi = \Phi(n_1, n_2, \dots, n_k)$$

и полный дифференциал Φ запишется как

$$d\Phi = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i = \sum_{i=1}^k \overline{\Phi}_i dn_i. \quad (6.48)$$

С другой стороны, экстенсивная величина Φ является однородной функцией первого порядка относительно чисел молей компонентов и по теореме Эйлера равна

$$\Phi = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \sum_{i=1}^k n_i \overline{\Phi}_i. \quad (6.49)$$

Тогда

$$d\Phi = \sum_{i=1}^k n_i d\overline{\Phi}_i + \sum_{i=1}^k \overline{\Phi}_i dn_i. \quad (6.50)$$

Сравнивая выражения (6.48) и (6.50), получаем *обобщенное второе уравнение Гиббса-Дюгема*:

$$\sum_{i=1}^k n_i d\overline{\Phi}_i = 0. \quad (6.51)$$

Парциальные молярные величины являются интенсивными параметрами: они зависят не от общего количества, а от относительных количеств всех компонентов (от состава) системы. Парциальные молярные величины определяются также T и P .

Парциальные молярные величины в термодинамике растворов имеют такое же значение, как и интегральные молярные величины в термодинамике индивидуальных веществ. Поэтому для компонента в растворе справедливы те же термодинамические соотношения, что и для чистого вещества. Рассмотрим, например, уравнение

$$G = H - TS,$$

где G , H и S относятся к произвольному количеству многокомпонентной системы. При постоянных температуре и давлении справедливо

$$dG = dH - TdS.$$

Продифференцируем обе части данного выражения по dn_i (числу молей i -го компонента) при условии постоянства давления, температуры и чисел молей всех остальных компонентов системы:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}, \quad (6.52)$$

или, с учетом определения парциальной молярной величины (6.36)

$$\overline{G}_i = \overline{H}_i - T \overline{S}_i. \quad (6.53)$$

Итак, *соотношения между парциальными молярными величинами такие же, как и термодинамические соотношения для чистых компонентов*. Например,

$$\begin{aligned} \overline{A}_i &= \overline{U}_i - T \overline{S}_i, \\ \left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial T} \right)_{P,n} &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n} = -\overline{S}_i, \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \overline{V}_i,$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\overline{G}_i}{T}\right)_{P,n} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T}\right)_{P,n} = -\frac{\Delta \overline{H}_i}{T^2}.$$

Для 1 моль раствора обобщенное уравнение Гиббса-Дюгема (6.51) запишется следующим образом:

$$\sum_{i=1}^k n_i d\overline{\Phi}_i = \sum_{i=1}^k x_i d\overline{\Phi}_i = 0, \quad (6.54)$$

где x_i – мольная доля i -го компонента. Интегрирование уравнения (6.54) при постоянных температуре и давлении позволяет найти зависимость парциальных молярных величин от состава.

Для бинарного раствора в изобарно-изотермических условиях ($P, T = \text{const}$), выбрав в качестве независимой переменной x_2 , получим:

$$x_1 d\overline{\Phi}_1 + x_2 d\overline{\Phi}_2 = 0,$$

$$x_1 \frac{d\overline{\Phi}_1}{dx_2} + x_2 \frac{d\overline{\Phi}_2}{dx_2} = 0,$$

$$\frac{\frac{d\overline{\Phi}_1}{dx_2}}{\frac{d\overline{\Phi}_2}{dx_2}} = -\frac{x_2}{x_1}. \quad (6.55)$$

Из уравнения (6.55) следует, что производные $(d\overline{\Phi}_1/dx_2)$ и $(d\overline{\Phi}_2/dx_2)$ всегда имеют противоположные знаки. Если $x_1 = x_2 = 0,5$, то

$$\frac{d\overline{\Phi}_1}{dx_2} = -\frac{d\overline{\Phi}_2}{dx_2}.$$

Наклоны кривых $\overline{\Phi}_1 = f(x_2)$ и $\overline{\Phi}_2 = f(x_2)$ отличаются только по знаку: если на одной кривой есть минимум, то на другой кривой при том же составе будет максимум.

6.4. Методы расчета парциальных молярных величин.

Основой для вычисления парциальных молярных величин служат экспериментальные данные по зависимости экстенсивного параметра системы (раствора) от ее состава. Рассмотрим возможные варианты этих расчетов на примере бинарных растворов.

При проведении опытов можно поступить следующим образом: в изобарно-изотермических условиях последовательно фиксировать некоторые количества растворителя (n_1) и при каждом выбранном значении

n_1 экспериментально определять значения экстенсивного свойства раствора при различном количестве растворенного вещества (n_2). Полученные таким образом опытные данные аппроксимируются некоторой эмпирической функцией, дифференцированием которой находят значения парциальных молярных величин. Например, в результате аппроксимации экспериментальных данных получено уравнение

$$\Phi = a + b_1 n_1 + b_2 n_2 + c_1 n_1^2 + c_2 n_2^2,$$

где a, b_1, b_2, c_1 и c_2 – эмпирические коэффициенты. Тогда

$$\overline{\Phi}_1 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = b_1 + 2c_1 n_1, \quad \overline{\Phi}_2 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = b_2 + 2c_2 n_2.$$

Полученные соотношения справедливы и в расчете на 1 моль раствора:

$$\Phi_m = a + b_1 x_1 + b_2 x_2 + c_1 x_1^2 + c_2 x_2^2, \quad \overline{\Phi}_1 = b_1 + 2c_1 x_1, \quad \overline{\Phi}_2 = b_2 + 2c_2 x_2.$$

Однако чаще на практике экспериментально определяют значения экстенсивного свойства раствора при различном количестве растворенного вещества (n_2) в постоянном количестве растворителя ($n_1 = \text{const}$). В этом случае выражения для вычисления парциальных молярных величин несколько усложняются.

Дифференциал интегральной молярной величины в расчете на 1 моль бинарного раствора в изобарно-изотермических условиях согласно (6.43) равен

$$\begin{aligned} d\Phi_m &= \sum_{i=1}^2 \overline{\Phi}_i dn_i = \sum_{i=1}^2 \overline{\Phi}_i dx_i. \\ d\Phi_m &= \overline{\Phi}_1 dx_1 + \overline{\Phi}_2 dx_2. \end{aligned} \quad (6.56)$$

Поскольку

$$x_1 + x_2 = 1,$$

то

$$\begin{aligned} dx_1 + dx_2 &= 0, \quad dx_1 = -dx_2, \\ d\Phi_m &= (\overline{\Phi}_2 - \overline{\Phi}_1) dx_2, \end{aligned} \quad (6.57)$$

или

$$\overline{\Phi}_2 - \overline{\Phi}_1 = \frac{d\Phi_m}{dx_2}, \quad (6.58)$$

$$\overline{\Phi}_2 = \overline{\Phi}_1 + \frac{d\Phi_m}{dx_2}. \quad (6.59)$$

С другой стороны, согласно выражению (6.45)

$$\Phi_m = \sum_{i=1}^2 x_i \overline{\Phi}_i,$$

поэтому

$$\Phi_m = \overline{\Phi}_1 x_1 + \overline{\Phi}_2 x_2 = \overline{\Phi}_1 (1 - x_2) + \overline{\Phi}_2 x_2. \quad (6.60)$$

Произведем преобразования (6.60) с учетом (6.58):

$$\begin{aligned} \Phi_m &= \overline{\Phi}_1 (1 - x_2) + \overline{\Phi}_2 x_2 = \overline{\Phi}_1 + x_2 (\overline{\Phi}_2 - \overline{\Phi}_1) = \overline{\Phi}_1 + x_2 \frac{d\Phi_m}{dx_2}, \\ \Phi_m &= \overline{\Phi}_1 (1 - x_2) + \overline{\Phi}_2 x_2 + \overline{\Phi}_2 - \overline{\Phi}_2 = \overline{\Phi}_1 (1 - x_2) - \overline{\Phi}_2 (1 - x_2) + \overline{\Phi}_2 =, \\ &= \overline{\Phi}_2 - (1 - x_2) (\overline{\Phi}_2 - \overline{\Phi}_1) = \overline{\Phi}_2 - (1 - x_2) \frac{d\Phi_m}{dx_2}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\overline{\Phi}_1 = \Phi_m - x_2 \frac{d\Phi_m}{dx_2}, \quad (6.61)$$

$$\overline{\Phi}_2 = \Phi_m + (1 - x_2) \frac{d\Phi_m}{dx_2}. \quad (6.62)$$

Например, при аппроксимации экспериментальных данных по зависимости молярного объема бинарного раствора от состава (молярной доли растворенного вещества x_2) было получено уравнение

$$V_m = a + bx_2 + cx_2^2.$$

Тогда в соответствии с (6.61) и (6.62)

$$\overline{V}_1 = V_m - x_2(b + 2cx_2) \quad \text{и} \quad \overline{V}_2 = V_m + (1 - x_2)(b + 2cx_2).$$

Следует отметить, что при строгой термодинамической записи в выражениях (6.61) и (6.62) должны использоваться не полные, а частные производные при условии постоянства температуры и давления:

$$\overline{\Phi}_1 = \Phi_m - x_2 \left(\frac{\partial \Phi_m}{\partial x_2} \right)_{T,P}, \quad \overline{\Phi}_2 = \Phi_m + (1 - x_2) \left(\frac{\partial \Phi_m}{\partial x_2} \right)_{T,P},$$

однако этим обстоятельством часто пренебрегают как для упрощения формул, так и в связи с тем, что подобная замена допустима в области обычных температур и невысоких давлений.

Если в выражении (6.56)

$$d\Phi_m = \overline{\Phi}_1 dx_1 + \overline{\Phi}_2 dx_2$$

выбрать в качестве независимой переменной x_1 вместо x_2 (то есть формально в опытах при неизменном количестве растворенного вещества изменять количество растворителя), то

$$d\Phi_m = (\overline{\Phi}_1 - \overline{\Phi}_2) dx_1.$$

Тогда, после преобразований, аналогичных вышеприведенным, можно получить следующие выражения:

$$\overline{\Phi}_1 - \overline{\Phi}_2 = \frac{d\Phi_m}{dx_1}. \quad (6.63)$$

$$\overline{\Phi}_2 = \Phi_m - x_1 \frac{d\Phi_m}{dx_1}, \quad (6.64)$$

$$\overline{\Phi}_1 = \Phi_m + (1 - x_1) \frac{d\Phi_m}{dx_1}. \quad (6.65)$$

Уравнения (6.61, 6.62, 6.64, 6.65) позволяют определить парциальные молярные величины компонентов на основе известной зависимости интегрального свойства от состава. Например,

$$\begin{aligned} \overline{G}_1 = \mu_1 = G_m - x_2 \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_2} \right)_{P,T}, \quad \overline{G}_2 = \mu_2 = G_m + (1 - x_2) \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_2} \right)_{P,T}, \\ \overline{S}_2 = S_m - x_1 \left(\frac{\partial S_m}{\partial x_1} \right)_{P,T}, \quad \overline{S}_1 = S_m + (1 - x_1) \left(\frac{\partial S_m}{\partial x_1} \right)_{P,T}. \end{aligned}$$

На рисунке 6.1 представлена зависимость молярного объема бинарного раствора от состава. В соответствии с уравнениями (6.58), (6.61) и (6.62) можно записать, что

$$\overline{V}_2 - \overline{V}_1 = \frac{dV_m}{dx_2}, \quad \overline{V}_1 = V_m - x_2 \frac{dV_m}{dx_2}, \quad \overline{V}_2 = V_m + (1 - x_2) \frac{dV_m}{dx_2}.$$

Следовательно, отрезки, отсекаемые касательной к кривой $V_m = f(x_2)$ (для состава точки a) на осях ординат (при $x_2 = 0$ и $x_2 = 1$), равны значениям парциальных молярных объемов компонентов \overline{V}_1 и \overline{V}_2 соответственно.

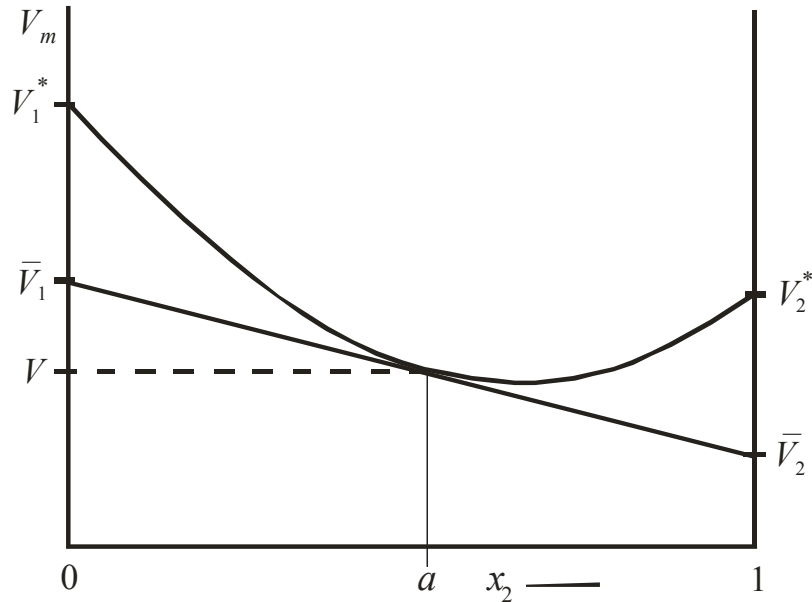


Рис. 6.1. Графическое определение парциальных молярных объемов компонентов бинарного раствора (V_1^* и V_2^* – молярные объемы чистых компонентов).

6.5. Условия равновесия в многокомпонентных гетерогенных системах.

Рассмотрим многокомпонентную (с числом компонентов k) изобарно-изотермическую систему, состоящую из двух фаз (I и II). Изменение энергии Гиббса такой системы будет равно

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i.$$

Пусть из фазы (I) в фазу (II) *равновесно* переходит dn_i молей i -го компонента при постоянных давлении, температуре и числах молей всех остальных компонентов. Общее изменение энергии Гиббса системы равно сумме изменений энергий Гиббса обеих фаз:

$$dG = dG^I + dG^{II} = \mu_i^I dn_i^I + \mu_i^{II} dn_i^{II}. \quad (6.66)$$

Поскольку $dn_i^I = -dn_i^{II}$ и система равновесна, то

$$dG = -\mu_i^I dn_i^{II} + \mu_i^{II} dn_i^{II} = (\mu_i^{II} - \mu_i^I) dn_i^{II} = 0,$$

а так как $dn_i^{II} \neq 0$, то

$$\mu_i^{II} = \mu_i^I. \quad (6.67)$$

Полученное соотношение будет справедливым и для большего числа фаз в равновесной системе, поэтому *условием равновесия фаз в многокомпонентной гетерогенной изобарно-изотермической системе будет равенство химических потенциалов данного компонента во всех фазах системы, находящейся в равновесии.*

Если переход dn_i молей i -го компонента из одной фазы в другую происходит *в неравновесных условиях (необратимо, самопроизвольно)*, то энергия Гиббса изобарно-изотермической системы уменьшается:

$$dG = (\mu_i^{II} - \mu_i^I) dn_i^{II} < 0.$$

Если $dn_i^I < 0$ (i -й компонент переходит из фазы I в фазу II), то $dn_i^{II} > 0$ и

$$(\mu_i^{II} - \mu_i^I) < 0, \quad \mu_i^{II} < \mu_i^I. \quad (6.68)$$

Если $dn_i^I > 0$ (i -й компонент переходит из фазы II в фазу I), то $dn_i^{II} < 0$ и

$$(\mu_i^{II} - \mu_i^I) > 0, \quad \mu_i^{II} > \mu_i^I \quad (6.69)$$

Таким образом, *компонент самопроизвольно переходит из фазы, в которой его химический потенциал больше, в фазу, в которой его химический потенциал меньше.* Представленные условия равновесия и самопроизвольности процессов переноса вещества в многокомпонентных системах являются обобщением таковых для однокомпонентных систем (глава 5), поскольку химический потенциал чистого вещества равен его молярной энергии Гиббса.

6.6. Химический потенциал идеального газа.

В разделе 6.3 было показано, что

1) химический потенциал i -го компонента есть его парциальная молярная энергия Гиббса

$$\mu_i = \bar{G}_i;$$

2) соотношения между парциальными молярными величинами такие же, как и между интегральными молярными величинами.

Поэтому для i -го компонента системы можно записать:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{P,n} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n} = -\bar{S}_i, \quad (6.70)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n} = \bar{V}_i. \quad (6.71)$$

Для чистого вещества химический потенциал μ равен его молярному изобарному потенциалу (молярной энергии Гиббса) G , поэтому уравнения (6.70) и (6.71) принимают вид:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -S^*, \quad (6.72)$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V^*, \quad (6.73)$$

где S^* и V^* – энтропия и объем 1 моля чистого вещества (молярные энтропия и объем).

Для 1 моля идеального газа $V^* = RT/P$, поэтому

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{P}, \quad (6.74)$$

В уравнении (6.74) можно разделить переменные и затем проинтегрировать полученное выражение при постоянной температуре от определенного стандартного давления P^0 до любого заданного давления P :

$$\int_{\mu^*}^{\mu} d\mu = RT \int_{P^0}^P \frac{dP}{P} = RT \int_{P^0}^P d \ln P.$$

В итоге получаем следующее выражение:

$$\mu(T) = \mu^*(T) + RT \ln \frac{P}{P^0} = \mu^*(T) + RT \ln \tilde{P}, \quad (6.75)$$

где $\mu^*(T)$ – стандартный химический потенциал идеального газа (химический потенциал при стандартном давлении), зависящий от температуры и природы газа. Согласно (6.72) химический потенциал идеального газа при постоянном давлении уменьшается с ростом температуры.

ГЛАВА 7

ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗООБРАЗНЫХ РАСТВОРОВ

Раствор – это макроскопическая гомогенная (однородная) термодинамически устойчивая система переменного состава, содержащая не менее двух компонентов. Часто говорят, что раствором называется гомогенная, молекулярно- или атомно-дисперсная система, состав которой можно изменять непрерывно в некотором конечном или бесконечном интервале. По агрегатному состоянию растворы разделяются на *газообразные (газовые смеси), жидкие и твердые*.

Основным параметром раствора является состав, при этом относительное содержание компонента в растворе характеризуется его концентрацией, выражаемой различными способами:

1). Мольная доля (x_i) – число молей вещества в 1 моле раствора:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i},$$

где n_i – число молей i -го компонента;

$\sum n_i$ – сумма чисел молей всех компонентов раствора.

2). Массовая доля или массовое содержание (g_i) – масса компонента в 1 г раствора:

$$g_i = \frac{M_i}{\sum M_i},$$

где M_i – масса i -го компонента;

$\sum M_i$ – масса раствора (масса всех компонентов раствора).

3). Молярность (C_i) – число молей растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_i = \frac{n_i}{V},$$

где n_i – число молей i -го компонента; V – объем раствора (в литрах).

4). Моляльность (m_i) – число молей i -го компонента в 1 кг растворителя:

$$m_i = \frac{n_i}{M},$$

где n_i – число молей i -го компонента; M – масса растворителя (в кг).

В химической термодинамике состав раствора выражают обычно в мольных долях. Если мольные доли компонентов в растворе могут изменяться от нуля до единицы, то компоненты неограниченно растворимы друг в друге.

Растворителем в растворе обычно называют компонент, концентрация которого значительно выше по сравнению с другими компонентами, или компонент, который в чистом виде в данных условиях имеет такое же агрегатное состояние, что и раствор (если остальные компоненты в чистом виде имеют другие агрегатные состояния). Свойства растворителя обозначаются с правым нижним индексом 1, свойства растворенных веществ – с индексами 2, 3 и т.д. Следует отметить, что с точки зрения термодинамики все компоненты раствора равноценны, поэтому их деление на растворитель и растворенные вещества достаточно условно (зато удобно на практике).

7.1. Термодинамические функции смесей идеальных газов. Функции смешения.

Смешение идеальных газов – самопроизвольный (необратимый) процесс. Смесь (раствор) идеальных газов является идеальной газовой смесью и характеризуется аддитивностью парциальных давлений и парциальных объемов, а именно:

по закону Дальтона
$$P = \sum_{i=1}^k P_i, \quad (7.1)$$

где P – общее давление смеси газов; P_i – парциальное давление i -го компонента (газа);

по закону Амага
$$V = \sum_{i=1}^k V_i, \quad (7.2)$$

где V – общий объем смеси газов; V_i – парциальный объем i -го компонента (газа).

Каждый компонент в смеси идеальных газов подчиняется уравнению состояния идеального газа в виде

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}. \quad (7.3)$$

Тогда

$$P = \sum_{i=1}^k P_i = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^k n_i, \quad (7.4)$$

$$P_i = n_i \frac{RT}{V} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i} P = x_i P, \quad (7.5)$$

где x_i – мольная доля i -го компонента в смеси. Итак, *парциальное давление компонента в смеси идеальных газов равно произведению его мольной доли на общее давление смеси*. Аналогично можно записать, что

$$V_i = x_i V. \quad (7.6)$$

Образование смеси идеальных газов, если исходные компоненты находились при одинаковых температуре и давлении, не сопровождается тепловыми эффектами (температура при смешении идеальных газов не меняется, общее давление смеси газов равно исходному давлению каждого газа). Поэтому внутренняя энергия U , энтальпия H , теплоемкость C и объем V смеси идеальных газов обладают аддитивными свойствами:

$$U = \sum_{i=1}^k n_i U_{m,i}^*, \quad H = \sum_{i=1}^k n_i H_{m,i}^*, \quad C = \sum_{i=1}^k n_i C_{m,i}^*, \quad V = \sum_{i=1}^k n_i V_{m,i}^* \quad (7.7)$$

где $U_{m,i}^*$, $H_{m,i}^*$, $C_{m,i}^*$, $V_{m,i}^*$ – молярные внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость и объем чистого i -го компонента.

В термодинамике растворов важную роль играют **функции смешения**, которые учитывают изменения термодинамических функций при образовании смеси (раствора) из чистых компонентов. Термодинамические функции смешения могут быть как интегральными, так и парциальными.

Интегральная функция смешения определяется разностью

$$\Delta_{mix} \Phi = \Phi - \sum_{i=1}^k n_i \Phi_{m,i}^*, \quad (7.8)$$

где Φ – интегральное свойство (функция) раствора, $\Phi_{m,i}^*$ – молярная функция чистого i -го компонента.

Например,

$$\Delta_{mix} V = V - \sum_{i=1}^k n_i V_{m,i}^*, \quad (7.9)$$

$$\Delta_{mix} U = U - \sum_{i=1}^k n_i U_{m,i}^*, \quad (7.10)$$

$$\Delta_{mix} H = H - \sum_{i=1}^k n_i H_{m,i}^*, \quad (7.11)$$

где $\Delta_{mix} V$, $\Delta_{mix} U$ и $\Delta_{mix} H$ – изменение объема, внутренней энергии и энтальпии при образовании раствора из чистых компонентов;
 V , U и H – объем, внутренняя энергия и энтальпия раствора (смеси);
 $V_{m,i}^*$, $U_{m,i}^*$, $H_{m,i}^*$ – молярные объем, внутренняя энергия и энтальпия чистого i -го компонента.

Для 1 моля раствора числа молей в выражениях (7.8) – (7.11) заменяются на молярные доли. Например, изменение энтальпии при образовании 1 моля раствора из чистых компонентов (*молярная энтальпия смешения*) равно

$$\Delta_{mix} H_m = H_m - \sum_{i=1}^k x_i H_{m,i}^* .$$

Парциальная молярная функция смешения i -го компонента определяется разностью

$$\Delta_{mix} \bar{\Phi}_i = \bar{\Phi}_i - \Phi_{m,i}^* , \quad (7.12)$$

где $\bar{\Phi}_i$ – парциальная молярная величина i -го компонента. Например,

$$\Delta_{mix} \bar{V}_i = \bar{V}_i - V_{m,i}^* , \quad (7.13)$$

$$\Delta_{mix} \bar{U}_i = \bar{U}_i - U_{m,i}^* , \quad (7.14)$$

$$\Delta_{mix} \bar{H}_i = \bar{H}_i - H_{m,i}^* , \quad (7.15)$$

где $\Delta_{mix} \bar{V}_i$, $\Delta_{mix} \bar{U}_i$ и $\Delta_{mix} \bar{H}_i$ – парциальные молярные объем, внутренняя энергия и энтальпия смешения i -го компонента;

\bar{V}_i , \bar{U}_i и \bar{H}_i – парциальные молярные объем, внутренняя энергия и энтальпия i -го компонента в растворе;

$V_{m,i}^*$, $U_{m,i}^*$, $H_{m,i}^*$ – молярные объем, внутренняя энергия и энтальпия чистого i -го компонента.

С учетом вышеизложенного (соотношения 7.7 и определения) очевидно, что *при смешении идеальных газов (при образовании раствора или смеси идеальных газов)*

$$\Delta_{mix} U = 0, \quad \Delta_{mix} H = 0, \quad \Delta_{mix} C_p = 0, \quad \Delta_{mix} V = 0 \quad (7.16)$$

$$\Delta_{mix} \bar{U}_i = 0, \quad \Delta_{mix} \bar{H}_i = 0, \quad \Delta_{mix} \bar{C}_{p,i} = 0, \quad \Delta_{mix} \bar{V}_i = 0. \quad (7.17)$$

Согласно соотношениям (7.17) и определению (7.12) в смеси идеальных газов парциальные молярные внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость и объем i -го компонента равны соответствующим молярным величинам чистого i -го газа.

Энтропия также является экстенсивной (аддитивной) величиной, поэтому энтропия смеси идеальных газов равна

$$S = \sum_{i=1}^k n_i S_{m,i} , \quad (7.18)$$

где $S_{m,i}$ – молярная энтропия i -го идеального газа в смеси.

Однако, как было показано в главе 3 (раздел 3.5.4), молярная энтропия i -го идеального газа в смеси не равна молярной энтропии этого чистого газа

$$S_{m,i} \neq S_{m,i}^* ,$$

поскольку при смешении идеальных газов происходит изменение объема каждого из смешивающихся газов. Поэтому

$$\sum_{i=1}^k n_i S_{m,i} - \sum_{i=1}^k n_i S_{m,i}^* \neq 0, \\ \Delta_{mix} S = \left(S - \sum_{i=1}^k n_i S_{m,i}^* \right) = -R \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i > 0. \quad (7.19)$$

В расчете на 1 моль раствора энтропия смешения равна

$$\Delta_{mix} S_m = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i.$$

Следовательно, энергии Гиббса и Гельмгольца смешения (изменения энергий Гиббса и Гельмгольца при образовании смеси идеальных газов) также не равны нулю и с учетом выражений (7.16) и (7.19) определяются следующими соотношениями:

$$\Delta_{mix} G = \Delta_{mix} H - T \Delta_{mix} S = RT \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i < 0, \quad (7.20)$$

$$\Delta_{mix} A = \Delta_{mix} U - T \Delta_{mix} S = RT \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i < 0. \quad (7.21)$$

Таким образом, *термодинамические функции смеси идеальных газов* в изотермических условиях определяются уравнениями:

$$U = \sum_{i=1}^k n_i U_{m,i}^*, \quad H = \sum_{i=1}^k n_i H_{m,i}^*, \quad V = \sum_{i=1}^k n_i V_{m,i}^* \quad (7.22)$$

$$S = \sum_{i=1}^k n_i S_{m,i}^* + \Delta_{mix} S = \sum_{i=1}^k n_i S_{m,i}^* - R \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i, \quad (7.23)$$

$$G = \sum_{i=1}^k n_i G_{m,i}^* + \Delta_{mix} G = \sum_{i=1}^k n_i H_{m,i}^* - T \sum_{i=1}^k n_i S_{m,i}^* + RT \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i, \quad (7.24)$$

$$A = \sum_{i=1}^k n_i A_{m,i}^* + \Delta_{mix} A = \sum_{i=1}^k n_i U_{m,i}^* - T \sum_{i=1}^k n_i S_{m,i}^* + RT \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i. \quad (7.25)$$

Учитывая вышеизложенное, понятно, что парциальные молярные энтропия, энергия Гиббса и энергия Гельмгольца смешения i -го компонента даже в смеси идеальных газов не равны нулю:

$$\Delta_{mix} \bar{S}_i \neq 0, \quad \Delta_{mix} \bar{G}_i \neq 0, \quad \Delta_{mix} \bar{A}_i \neq 0. \quad (7.26)$$

Например, для системы постоянного состава (с неизменными молярными долями компонентов) будет справедливо:

$$\bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = S_{m,i}^* - R \ln x_i, \quad \Delta_{mix} \bar{S}_i = \bar{S}_i - S_{m,i}^* = -R \ln x_i > 0, \quad (7.27)$$

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = G_{m,i}^* + RT \ln x_i, \quad \Delta_{mix} \bar{G}_i = \bar{G}_i - G_{m,i}^* = RT \ln x_i < 0. \quad (7.28)$$

7.2. Химический потенциал компонента в смеси идеальных газов.

В соответствии с изложенным в главе 3 (раздел 3.5.3) зависимость молярной энтропии i -го компонента газовой смеси от его относительного парциального давления и температуры можно представить в виде

$$S_{m,i} = S'_i + C_{p_i} \ln T - R \ln \tilde{P}_i, \quad (7.29)$$

где \tilde{P}_i – относительное парциальное давление i -го газа в смеси;

C_{p_i} – изобарная молярная теплоемкость i -го газа;

S'_i – энтропийная постоянная i -го идеального газа (стандартная энтропия этого газа при $T = 1$ К), зависящая только от его природы (индивидуальных характеристик).

Следовательно, молярная энергия Гиббса i -го компонента в смеси идеальных газов при постоянной температуре определяется выражением:

$$G_{m,i} = H_{m,i} - TS_{m,i} = U_{m,i} + PV - TS_{m,i} = U_{m,i}^* + RT - TS_{m,i}, \quad (7.30)$$

$$G_{m,i} = U_{m,i}^* + RT - TS'_i - C_{p_i} T \ln T + RT \ln \tilde{P}_i. \quad (7.31)$$

Энергия Гиббса смеси идеальных газов – аддитивная величина и может быть представлена в виде следующей суммы:

$$G = \sum_{i=1}^k n_i G_{m,i}. \quad (7.32)$$

Тогда, с учетом выражения (7.31), получаем:

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \left(\left[U_{m,i}^* + RT - TS'_i - C_{p_i} T \ln T \right] + RT \ln \tilde{P}_i \right). \quad (7.33)$$

Алгебраическая сумма величин, выделенная квадратными скобками в уравнении (7.33), зависит только от природы индивидуального i -го газа и температуры и не зависит от состава смеси и давления. Рассматриваемая сумма обозначается как

$$\mu_i^0(T) = U_{m,i}^* + RT - TS'_i - C_{p_i} T \ln T \quad (7.34)$$

и называется *стандартным химическим потенциалом* индивидуального i -го вещества (газа). С учетом (7.34) выражение (7.33) принимает вид

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \left(\mu_i^0(T) + RT \ln \tilde{P}_i \right) = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i, \quad (7.35)$$

где величина

$$\mu_i(T) = \mu_i^0(T) + RT \ln \tilde{P}_i, \quad (7.36)$$

называется *химическим потенциалом i -го вещества в газовой смеси*.

Ранее было показано (глава 6, раздел 6.6), что химический потенциал индивидуального идеального газа определяется выражением

$$\mu(T) = \mu^*(T) + RT \ln \tilde{P}, \quad (7.37)$$

где $\mu^*(T)$ – стандартный химический потенциал идеального газа (химический потенциал при стандартном давлении), зависящий от температуры и природы газа. Сравнивая выражения (7.36) и (7.37), очевидно, что для данного i -го идеального газа

$$\mu_i^{\circ}(T) = \mu_i^*(T).$$

Далее, поскольку для идеальной газовой смеси (с общим давлением P) справедливо, что

$$P_i = x_i P \quad \text{и} \quad \tilde{P}_i = x_i \tilde{P},$$

то уравнение (7.36) можно привести к следующему виду:

$$\begin{aligned} \mu_i(T) &= \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln \tilde{P}_i = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln \tilde{P} + RT \ln x_i, \\ \mu_i(T) &= \mu_i^*(\tilde{P}, T) + RT \ln x_i. \end{aligned} \quad (7.38)$$

Величина

$$\mu_i^*(\tilde{P}, T) = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln \tilde{P} \quad (7.39)$$

является химическим потенциалом индивидуального i -го газа ($x_i = 1$) при заданных температуре и давлении (по сути это молярная энергия Гиббса индивидуального i -го газа).

Итак, химический потенциал i -го компонента (вещества) в идеальной газовой смеси определяется выражениями:

$$\begin{aligned} \mu_i(T) &= \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln \tilde{P}_i, \\ \mu_i(T) &= \mu_i^*(\tilde{P}, T) + RT \ln x_i = G_i^*(\tilde{P}, T) + RT \ln x_i. \end{aligned}$$

ГЛАВА 8

ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКИХ РАСТВОРОВ

Учение о жидких растворах – одна из наиболее старых областей естествознания, оно составляло основной предмет древней химии и физики. При термодинамическом подходе к изучению свойств растворов ставится *задача описания наиболее общих свойств раствора на основании свойств чистых компонентов*. Жидкие растворы по своей природе, свойствам, взаимодействию между частицами очень разнообразны, что отличает их от газовых смесей. Жидкое и газообразное агрегатные состояния существенно различны: к жидкостям относят фазы с четко выраженным ближним порядком, а к газам – фазы с отсутствием какой-либо упорядоченности. Нормальные жидкости макроскопически однородны и изотропны при отсутствии внешних воздействий.

В качестве величины, определяющей состояние вещества, может быть использована функция $\varepsilon(P, T)$, равная отношению средней потенциальной энергии взаимодействия молекул E_p к их средней кинетической энергии движения E_k

$$\varepsilon(P, T) = \frac{E_p}{E_k}.$$

и зависящая от температуры и давления. Для жидкостей $\varepsilon(P, T) \approx 1$, то есть интенсивности упорядочивающих межмолекулярных взаимодействий и разупорядочивающего теплового движения молекул имеют сравнимые значения. Для твердых тел $\varepsilon(P, T) \gg 1$, для газов $\varepsilon(P, T) \ll 1$.

По структуре жидкости делят на простые и сложные. К простым относят однокомпонентные атомарные жидкости (жидкие металлы, сжиженные инертные газы) и некоторые жидкости с малоатомными симметричными молекулами. Также жидкости подразделяют на неассоциированные и ассоциированные по простоте и сложности их термодинамических свойств. В ассоциированных жидкостях существуют устойчивые группы молекул – комплексы (ассоциаты), проявляющие себя как единое целое.

Образование жидких растворов, как и газовых смесей – самопроизвольный процесс. Молекулы (или другие частицы) в растворе взаимодействуют друг с другом по крайней мере ван-дер-ваальсовыми силами. В современных теориях растворов признается необходимость учета всех сил взаимодействия между имеющимися частицами в растворе.

8.1. Давление насыщенного пара растворителя над раствором. Закон Рауля.

В паре над жидким раствором обычно содержатся все компоненты раствора и давление насыщенного пара равно сумме парциальных давлений компонентов:

$$P = \sum_{i=1}^k P_i = P_1 + P_2 + \dots + P_k,$$

где k – число компонентов раствора. При относительно невысоких давлениях насыщенного пара (до нескольких атм) газообразную фазу можно рассматривать как идеальную газовую смесь: насыщенный пар описывается уравнением состояния идеального газа и выполняется закон Дальтона. В некоторых случаях отдельные компоненты могут быть нелетучи при данной температуре и отсутствовать в паре. Как общее давление насыщенного пара, так и парциальные давления компонентов в паре над раствором зависят от температуры и состава жидкого раствора.

Система «насыщенный пар – жидкий раствор» является равновесной, поэтому в изобарно-изотермических условиях ($P, T = \text{const}$) химические потенциалы i -го компонента в жидком растворе и паре одинаковы:

$$\mu_{i(\text{р-р})} = \mu_{i(\text{пар})}.$$

Для растворителя справедливо:

$$\mu_{1(\text{р-р})} = \mu_{1(\text{пар})} = \mu_1^0 + RT \ln \tilde{P}_1, \quad (8.1)$$

где \tilde{P}_1 – относительное парциальное давление (насыщенного) пара растворителя над раствором. Чистый жидкий растворитель, взятый при тех же условиях, что и раствор, также будет находиться в равновесии с находящимся над ним насыщенным паром:

$$\mu_{1(\text{ж})}^* = \mu_{1(\text{пар})}^* = \mu_1^0 + RT \ln \tilde{P}_1^*, \quad (8.2)$$

где \tilde{P}_1^* – относительное давление насыщенного пара над чистым растворителем. Химический потенциал растворителя в жидком растворе меньше химического потенциала чистого жидкого растворителя

$$\mu_{1(\text{р-р})} < \mu_{1(\text{ж})}^*,$$

поскольку в противном случае раствор не образуется (вещество в гетерогенной многокомпонентной системе переходит из фазы с большим химическим потенциалом в фазу с меньшим химическим потенциалом). Тогда, согласно выражениям (8.1) и (8.2), давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда меньше давления насыщенного пара над чистым растворителем (при одинаковых условиях):

$$\tilde{P}_1(T) < \tilde{P}_1^*(T), \quad P_1(T) < P_1^*(T).$$

При постоянной температуре понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором зависит от состава раствора (концентрации растворителя). В 1886 году Рауль показал, что *относительное понижение парциального давления пара растворителя над бинарным раствором равно мольной доле растворенного вещества*:

$$\frac{P_1^* - P_1}{P_1^*} = x_2, \quad (8.3)$$

где x_2 – мольная доля растворенного вещества. Выражение (8.3) называют *законом Рауля*.

Растворы, подчиняющиеся закону Рауля во всей области концентраций ($0 \leq x_1 \leq 1$) и при любых температурах, называются *идеальными (совершенными) растворами*. Такие растворы могут образовывать компоненты, взаимодействие частиц которых в растворе такое же, как и взаимодействие частиц в чистых веществах (растворы изотопов; гомологов, например: бензол – толуол, гексан – октан).

Поскольку для бинарного раствора $x_1 + x_2 = 1$, то выражение (8.3) можно преобразовать:

$$P_1^* - P_1 = P_1^* x_2 = P_1^* (1 - x_1) = P_1^* - P_1^* x_1,$$

где x_1 – мольная доля растворителя в жидком растворе. Следовательно,

$$P_1 = P_1^* x_1. \quad (8.4)$$

Поскольку деление компонентов на растворитель и растворенные вещества условно, то для любого i -го компонента идеального жидкого раствора можно записать:

$$P_i = P_i^* x_i, \quad (8.5)$$

то есть парциальное давление пара i -го компонента над идеальным жидким раствором прямо пропорционально его мольной доле в растворе.

8.2. Давление насыщенного пара растворенного вещества над раствором. Закон Генри.

Если принять, что насыщенный пар над бинарным раствором обладает свойствами смеси идеальных газов, то химические потенциалы растворителя и растворенного вещества в паре определяются уравнениями:

$$\mu_1(\text{пар}) = \mu_1 = \mu_1^0(T) + RT \ln \tilde{P}_1, \quad (8.6)$$

$$\mu_2(\text{пар}) = \mu_2 = \mu_2^0(T) + RT \ln \tilde{P}_2, \quad (8.7)$$

где $\mu_1^0(T)$ и $\mu_2^0(T)$ – стандартные химические потенциалы растворителя и растворенного вещества в состоянии газа, зависящие от температуры; \tilde{P}_1 и \tilde{P}_2 – относительные парциальные давления пара растворителя и растворенного вещества над жидким раствором.

При постоянной температуре дифференциалы рассматриваемых химических потенциалов равны:

$$d\mu_1 = RTd \ln \tilde{P}_1, \quad (8.8)$$

$$d\mu_2 = RTd \ln \tilde{P}_2. \quad (8.9)$$

Запишем второе уравнение Гиббса-Дюгема для бинарного раствора и подставим в него выражения (8.8) и (8.9), получим:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^2 n_i d\mu_i &= n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0, \\ n_1 RTd \ln \tilde{P}_1 + n_2 RTd \ln \tilde{P}_2 &= 0, \\ n_1 d \ln \tilde{P}_1 + n_2 d \ln \tilde{P}_2 &= 0, \\ n_1 d \ln P_1 + n_2 d \ln P_2 &= 0. \end{aligned} \quad (8.10)$$

В расчете на 1 моль жидкого раствора уравнение (8.10) запишется в следующем виде:

$$x_1 d \ln P_1 + x_2 d \ln P_2 = 0. \quad (8.11)$$

Последнее выражение иногда называют *уравнением Дюгема-Маргулеса*. Оно устанавливает связь между изменениями парциальных давлений пара компонентов и составом жидкого бинарного раствора при постоянных температуре и давлении.

Выражение (8.11) можно преобразовать:

$$d \ln P_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln P_1 = -\frac{(1-x_2)}{x_2} d \ln P_1. \quad (8.12)$$

Далее, по закону Рауля

$$P_1 = P_1^* x_1 = P_1^* (1-x_2)$$

и при постоянной температуре (давление насыщенного пара чистого растворителя постоянно)

$$\begin{aligned} dP_1 &= P_1^* dx_1 = P_1^* d(1-x_2) = -P_1^* dx_2, \\ d \ln P_1 &= \frac{dP_1}{P_1} = \frac{-P_1^* dx_2}{P_1^* (1-x_2)} = -\frac{dx_2}{(1-x_2)}. \end{aligned} \quad (8.13)$$

Подставим соотношение (8.13) в уравнение (8.12) и преобразуем полученное выражение:

$$\begin{aligned} d \ln P_2 &= -\frac{(1-x_2)}{x_2} d \ln P_1 = -\frac{(1-x_2)}{x_2} \cdot \left[-\frac{dx_2}{(1-x_2)} \right] = \frac{dx_2}{x_2} = d \ln x_2, \\ d \ln P_2 &= d \ln x_2. \end{aligned} \quad (8.14)$$

После интегрирования уравнения (8.14) получаем

$$\begin{aligned} \ln P_2 &= \ln x_2 + \ln k, \\ P_2 &= k x_2. \end{aligned} \quad (8.15)$$

Уравнение (8.15) называют *законом Генри*: парциальное давление пара (давление насыщенного пара) растворенного вещества над раствором прямо пропорционально мольной доле растворенного вещества. Коэффициент пропорциональности k называют *константой Генри*.

Следует отметить, что *закон Генри выполняется только в той области концентраций, где для растворителя выполняется закон Рауля*. Для идеального раствора закон Рауля справедлив для всей области составов $0 \leq x_1 \leq 1$, соответственно, и закон Генри выполняется для всей области концентраций растворенного вещества $1 \geq x_2 \geq 0$.

Далее, если $x_2 = 1$, то из уравнения (8.15) следует, что

$$P_2 = k = P_2^*.$$

Таким образом, для идеальных растворов константа Генри равна давлению насыщенного пара данного компонента в чистом состоянии (закон Генри переходит в закон Рауля).

Для неидеальных (реальных) растворов закон Рауля (и закон Генри в форме $P = kx_2$) будет выполняться только в области малых концентраций растворенного вещества ($x_2 \rightarrow 0$). Такие реальные растворы называют *предельно разбавленными* или *бесконечно разбавленными растворами*. В этих растворах растворитель подчиняется закону Рауля:

$$P_1 = P_1^* x_1,$$

а растворенное вещество – закону Генри:

$$P_2 = kx_2, \text{ причем } k \neq P_2^*.$$

8.3. Состав насыщенного пара идеального жидкого раствора.

Насыщенный пар над жидким раствором, все компоненты которого летучи (обладают измеримым парциальным давлением пара), содержит те же компоненты, что и жидкий раствор. Рассмотрим бинарный жидкий идеальный раствор: обозначим через x_1 мольную долю растворителя в жидком растворе, через $x_2 = (1 - x_1)$ – мольную долю растворенного вещества в жидком растворе; через y_1 – мольную долю растворителя в насыщенном паре, через $y_2 = (1 - y_1)$ – мольную долю растворенного вещества в насыщенном паре.

Общее давление насыщенного пара над идеальным раствором равно сумме парциальных давлений компонентов:

$$P = P_1 + P_2, \tag{8.16}$$

причем по закону Рауля для идеального раствора

$$P_1 = P_1^* x_1,$$

а по закону Генри для идеального раствора

$$P_2 = P_2^* x_2.$$

Следовательно, зависимость общего давления насыщенного пара над бинарным идеальным жидким раствором от состава раствора определяется следующим уравнением:

$$P = P_1^* x_1 + P_2^* x_2 = P_1^* (1 - x_2) + P_2^* x_2 = P_1^* + (P_2^* - P_1^*) x_2. \quad (8.17)$$

Таким образом, *парциальные давления пара компонентов и общее давление насыщенного пара идеального жидкого раствора являются линейными функциями состава раствора* (рис. 8.1).

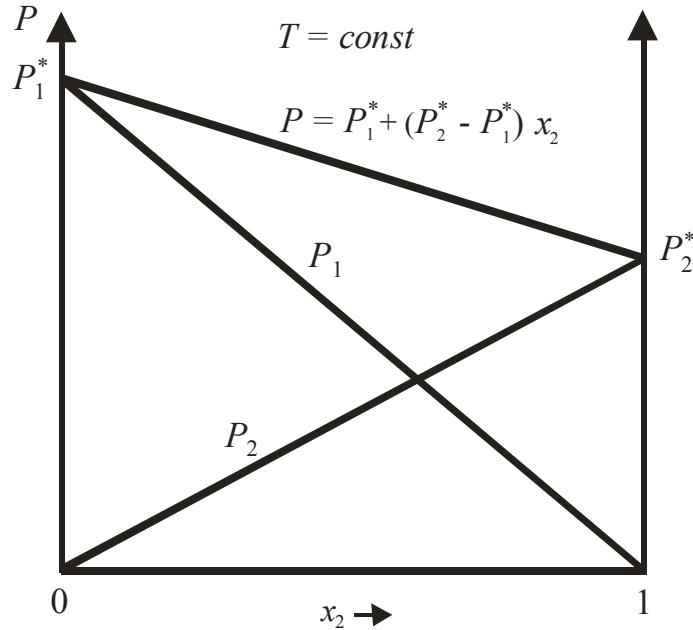


Рис. 8.1. Зависимость парциальных давлений пара компонентов и общего давления насыщенного пара от состава идеального жидкого раствора.

Найдем связь между составом жидкого раствора и составом насыщенного пара, который будем считать идеальной газовой смесью. По закону Дальтона мольная доля растворенного вещества в паре равна

$$y_2 = \frac{P_2}{P} = \frac{P_2^* x_2}{P_1^* + (P_2^* - P_1^*) x_2} = \frac{(P_2^* / P_1^*) x_2}{1 + (P_2^* / P_1^* - 1) x_2}. \quad (8.18)$$

Введем новую величину – относительную летучесть, равную

$$\alpha = \frac{P_2^*}{P_1^*}. \quad (8.19)$$

Тогда

$$y_2 = \frac{\alpha x_2}{1 + (\alpha - 1) x_2}. \quad (8.20)$$

Из уравнения (8.20) видно, что состав насыщенного пара не совпадает с составом идеального жидкого раствора: в общем случае $y_2 \neq x_2$. Составы

совпадают только в тех случаях, когда либо $\alpha = 1$ (давления насыщенного пара чистых компонентов при данной температуре равны), либо $x_2 = 1$ (чистый растворенный компонент).

Соотношение между составом идеального жидкого раствора и составом насыщенного пара можно изобразить графически (рис. 8.2), если по оси ординат откладывать состав пара y , а по оси абсцисс – состав раствора x . Видно, что чем больше α отличается от единицы, тем больше состав пара отличается от состава жидкого раствора.

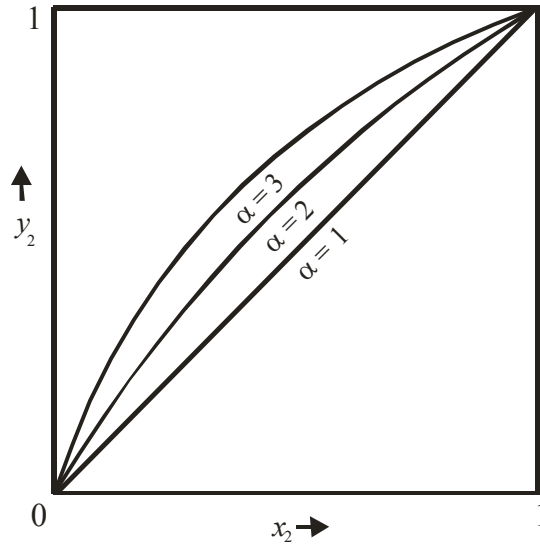


Рис. 8.2. Зависимость состава насыщенного пара от состава жидкого идеального раствора при различных значениях относительной летучести.

Более того, при $\alpha > 1$ в насыщенном паре содержится больше растворенного вещества, чем растворителя, а при $\alpha < 1$ насыщенный пар над раствором обогащен растворителем. Так, например, из уравнения (8.20) при фиксированном составе жидкого раствора $x_2 = 0,50$ получаем:
если $\alpha = 1$, то $y_2 = 0,50$; если $\alpha = 2$, то $y_2 = 0,67$;
если $\alpha = 3$, то $y_2 = 0,75$; если $\alpha = 0,5$, то $y_2 = 0,33$.

Найдем также зависимость общего давления насыщенного пара над идеальным жидким раствором от состава пара при постоянной температуре. Из уравнения (8.20) следует, что

$$y_2 + \alpha x_2 y_2 - y_2 x_2 = \alpha x_2,$$

$$x_2 = \frac{y_2}{\alpha + y_2 - \alpha y_2} = \frac{y_2}{\alpha + (1 - \alpha)y_2}. \quad (8.21)$$

Подставив соотношение (8.21) в уравнение (8.17), получим:

$$P = P_1^* + (P_2^* - P_1^*) x_2 = P_1^* + \frac{(P_2^* - P_1^*) y_2}{\alpha + (1 - \alpha)y_2}. \quad (8.22)$$

Поскольку

$$P_2^* = \alpha P_1^*,$$

то

$$P = \frac{P_1^* [\alpha + (1-\alpha)y_2]}{\alpha + (1-\alpha)y_2} + \frac{(\alpha P_1^* - P_1^*)y_2}{\alpha + (1-\alpha)y_2} = \frac{P_1^* \alpha + P_1^* y_2 - \alpha P_1^* y_2 + \alpha P_1^* y_2 - P_1^* y_2}{\alpha + (1-\alpha)y_2},$$

$$P = \frac{\alpha P_1^*}{\alpha + (1-\alpha)y_2} = \frac{P_2^*}{\alpha + (1-\alpha)y_2}. \quad (8.23)$$

Таким образом, *общее давление насыщенного пара над идеальным жидким раствором не является линейной функцией состава пара*. Кривизна функции $P = f(y)$ будет возрастать с увеличением относительной летучести компонентов α . При $\alpha = 1$ согласно (8.23)

$$P = P_1^* = P_2^*$$

во всей области составов жидкого раствора.

8.4. Диаграммы равновесия «жидкость – пар» идеальных бинарных растворов. Правило рычага.

Диаграмма равновесия (диаграмма состояния, фазовая диаграмма) – это геометрическое изображение в пространстве или на плоскости равновесных состояний термодинамической системы при различных значениях параметров, определяющих эти состояния: температуры, давления, состава системы и т.д. (Диаграммой состояния называется график, выражающий зависимость равновесного состояния системы от внешних условий или от состава системы).

Диаграммы равновесия бинарных систем изображают области существования их различных фаз. При построении диаграмм состояния двухкомпонентных систем обычно принимают постоянными давление или температуру, что позволяет вместо объемных диаграмм в координатах «давление – температура – состав» рассматривать их сечения плоскостью $P = const$ или $T = const$. Так получают диаграммы равновесия (состояния) «давление – состав» при постоянной температуре и «температура – состав» при постоянном давлении.

Вначале рассмотрим диаграммы «давление насыщенного пара – состав раствора» при постоянной температуре при условии, что жидкий раствор является идеальным и насыщенный пар представляет собой смесь идеальных газов. Указанная диаграмма легко получается, если в координатах «давление – состав» при $T = const$ построить зависимость давления насыщенного пара от состава раствора и состава пара (рис. 8.3). Действительно, общее давление насыщенного пара над раствором в зависимости от состава жидкого раствора описывается уравнением (8.17)

$$P = P_1^* + (P_2^* - P_1^*)x_2,$$

а в зависимости от состава пара – уравнением (8.23):

$$P = \frac{P_2^*}{\alpha + (1 - \alpha)y_2}. \quad (8.23)$$

Любая точка на диаграмме равновесия (состояния) называется *фигуративной точкой* и характеризует общий состав системы и какое-либо ее свойство (в данном случае давление насыщенного пара). Если фигуративная точка расположена в области существования одной фазы, то она называется фигуративной точкой фазы, а если в области существования гетерогенной системы – то фигуративной точкой системы.

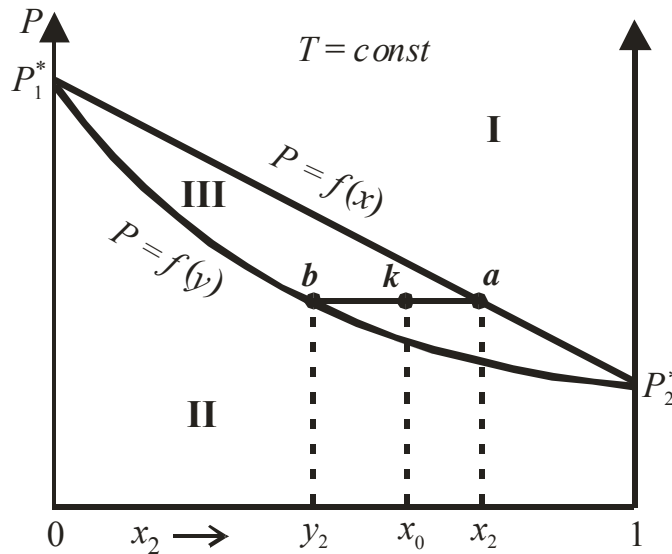


Рис. 8.3. Зависимость общего давления насыщенного пара от состава идеального жидкого раствора и от состава пара.

На диаграмме состояния присутствуют две линии: верхняя кривая (прямая линия) отображает зависимость давления насыщенного пара от состава жидкого раствора и называется *линией жидкости*, нижняя кривая (выпуклая вниз кривая) отображает зависимость давления насыщенного пара от состава пара и называется *линией пара*. Этими линиями плоскость диаграммы делится на три поля.

Верхнее поле (область I) охватывает значения давлений P и составы x , при которых существует только одна фаза – жидкий раствор. В этой области давления больше давлений насыщенного пара при данной температуре. Нижнее поле (область II) соответствует пару (газовой смеси) переменного состава. В этой области давления газа меньше давления насыщенного пара при данной температуре.

Среднее поле (область III), заключенное между линиями жидкости и пара, соответствует равновесной двухфазной системе, состоящей из двух фаз – жидкого раствора и насыщенного пара. В этой области жидкая и паровая фазы сосуществуют и находятся в равновесии. Состав фаз определяется координатами точек, лежащих на пересечении изобары ba , которая проходит через фигуративную точку системы k , с линиями жидкости и пара. Точка a характеризует состав жидкого раствора, точка b – состав насыщенного пара, который находится в равновесии с раствором состава a . Фигуративная точка системы k характеризует общий (валовой) состав системы.

Следует отметить еще раз, что даже в случае образования идеальных растворов *состав пара не совпадает с составом жидкого раствора*. Так, парциальное давление пара растворителя по законам Рауля и Дальтона равно

$$P_1 = P_1^* \cdot x_1 = P \cdot y_1.$$

Тогда

$$\frac{y_1}{x_1} = \frac{P_1^*}{P}.$$

Для случая, представленного на рис. 8.3, давление пара над чистым растворителем всегда больше общего давления насыщенного пара над раствором, поэтому $y_1 > x_1$ во всей области концентраций. Пар обогащен растворителем по сравнению с жидким раствором.

Количества (массы) фаз, находящихся в равновесии, могут быть определены на диаграммах состояния *по правилу рычага*. Пусть общее количество веществ в бинарной системе равно 1 моль, а общий состав системы характеризуется значением x_0 . На диаграмме состояния $P - x$ (рис. 8.3) состоянию системы соответствует точка k , а состояниям жидкой и паровой фаз – точки a и b соответственно. Мольная доля растворенного вещества в растворе – x_2 , в насыщенном паре – y_2 . Обозначим массу пара (в молях) через m , тогда масса раствора равна $(1 - m)$. Составим уравнение материального баланса: общее количество молей растворенного вещества равно сумме его количеств в жидкости и паре:

$$1 \cdot x_0 = m y_2 + (1 - m) x_2. \quad (8.24)$$

Вычтем из левой и правой части уравнения (8.24) x_2 и преобразуем полученное выражение:

$$\begin{aligned} x_0 - x_2 &= m y_2 + (1 - m) x_2 - x_2 = m y_2 - m x_2, \\ m &= \frac{x_0 - x_2}{y_2 - x_2} = \frac{x_2 - x_0}{x_2 - y_2}. \end{aligned} \quad (8.25)$$

Теперь вычтем из левой и правой части уравнения (8.24) y_2 :

$$x_0 - y_2 = my_2 + (1 - m)x_2 - y_2 = (1 - m)x_2 - (1 - m)y_2, \\ 1 - m = \frac{x_0 - y_2}{x_2 - y_2}. \quad (8.26)$$

Разделим уравнение (8.25) на (8.26), получим:

$$\frac{m}{1 - m} = \frac{x_2 - x_0}{x_0 - y_2}. \quad (8.27)$$

Разности $(x_2 - x_0)$ и $(x_0 - y_2)$ равны отрезкам ka и bk , на которые точка k делит прямую ba , соединяющую составы фаз, находящихся в равновесии. Значит,

$$\frac{m_{\text{пар}}}{m_{\text{ж}}} = \frac{ka}{bk}.$$

Итак, получаем *правило рычага*: массы (количества) находящихся в равновесии фаз обратно пропорциональны отрезкам, на которые фигуративная точка системы делит прямую, соединяющую фигуративные точки фаз. Если уравнение (8.27) записать в виде

$$m(x_0 - y_2) = (1 - m)(x_2 - x_0),$$

то полученное равенство представляет условие равновесия рычага. Правило рычага выполняется при гетерогенных равновесиях как для идеальных, так и реальных растворов.

8.5. Температура кипения идеального раствора.

Диаграмма состояния «температура кипения – состав».

Под температурой кипения раствора понимают температуру, при которой общее давление насыщенного пара над раствором становится равным внешнему давлению. Если раствор идеальный, то при постоянном внешнем давлении $P_{\text{вн}} = \text{const}$ справедливо:

$$P = P_{\text{вн}} = P_1 + P_2 = P_1^*(T) \cdot (1 - x_2) + P_2^*(T) \cdot x_2 = \text{const}. \quad (8.28)$$

Для небольших температурных интервалов (согласно уравнению (5.20), глава 5) температурные зависимости давлений насыщенного пара чистых компонентов можно представить в виде следующих уравнений:

$$P_1^*(T) = \exp\left(A_1 - \frac{B_1}{T}\right), \quad P_2^*(T) = \exp\left(A_2 - \frac{B_2}{T}\right).$$

Таким образом, во-первых, при постоянном внешнем давлении отсутствует линейная зависимость между составом раствора (x_2) и температурой кипения раствора (T). Во-вторых, для расчета температуры кипения раствора необходимо знать свойства чистых компонентов – константы уравнения Клапейрона-Клаузиуса A_1, A_2, B_1 и B_2 .

Тем не менее, диаграмму состояния идеального бинарного раствора «температура кипения – состав» можно построить для заданного внешнего давления, поскольку

$$P_{\text{вн}} = P_1^*(T) - P_1^*(T) \cdot x_2 + P_2^*(T) \cdot x_2,$$

$$P_{\text{вн}} - P_1^*(T) = (P_2^*(T) - P_1^*(T)) \cdot x_2,$$

$$x_2 = \frac{P_{\text{вн}} - P_1^*(T)}{P_2^*(T) - P_1^*(T)}, \quad (8.29)$$

$$y_2 = \frac{P_2}{P_{\text{вн}}} = \frac{P_2^*(T) \cdot x_2}{P_{\text{вн}}}. \quad (8.30)$$

Зависимость температуры кипения идеального бинарного раствора от состава раствора и пара представлена на рис. 8.4.

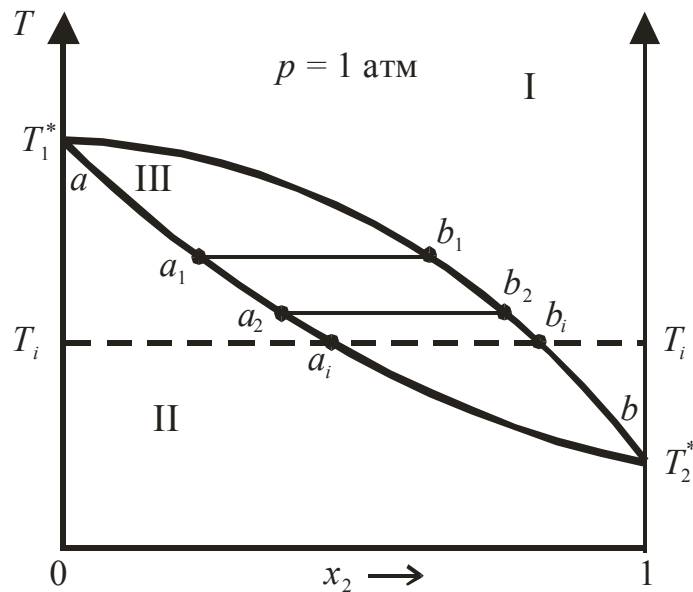


Рис. 8.4. Диаграмма состояния «температура кипения – состав» идеального бинарного раствора.

В области I диаграммы существует только пар (газовый раствор), в области II — только жидкий раствор; область III является областью существования пара и жидкого раствора. Нижняя кривая $aa_1a_2...b$ называется *кривой кипения*; верхняя кривая $ab_1b_2...b$ — *кривой конденсации*; T_1^* и T_2^* — температуры кипения чистых жидкостей (компонентов).

Для случая, представленного на рис. 8.4, температура кипения второго компонента меньше температуры кипения первого компонента, поэтому второй компонент является более летучим (то есть при заданной температуре давление насыщенного пара второго чистого компонента выше по сравнению с первым компонентом). В области III состав жид-

кой и паровой фаз при любой температуре определяется пересечением изотермы $T_i = \text{const}$ с кривыми кипения и конденсации (точки a_i и b_i для жидкого раствора и насыщенного пара соответственно), а соотношение между количествами фаз, сосуществующих в равновесии, подчиняется правилу рычага (рис. 8.5).

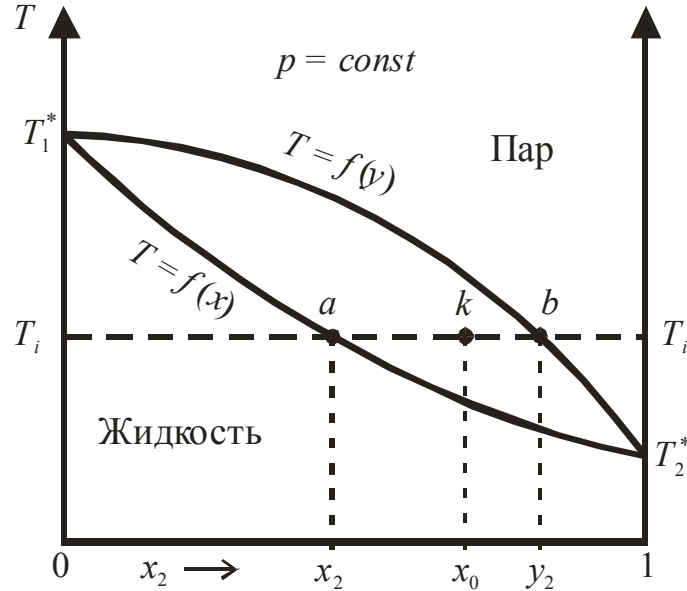


Рис. 8.5. Правило рычага в применении к диаграмме состояния «температура кипения – раствор».

8.6. Термодинамическое обоснование разделения жидкостей перегонкой.

Тот факт, что даже в случае идеального раствора составы жидкой и паровой фаз не одинаковы, позволяет разделить компоненты раствора путем перегонки. Различают *простую* и *фракционную перегонку*. Простая перегонка заключается в однократном проведении цикла «испарение – конденсация», фракционная – в последовательном проведении нескольких подобных циклов. Непрерывная фракционная перегонка называется *ректификацией*.

Эффективность перегонки зависит, очевидно, от величины различия составов жидкости и пара (от разности $y_2 - x_2$). Мольная доля растворенного вещества в паре в соответствии с уравнением (8.20) равна

$$y_2 = \frac{\alpha x_2}{1 + (\alpha - 1)x_2}.$$

Тогда

$$y_2 - x_2 = \frac{\alpha x_2}{1 + (\alpha - 1)x_2} - x_2 = \frac{\alpha x_2 - x_2 - (\alpha - 1)x_2^2}{1 + (\alpha - 1)x_2} = \frac{(\alpha - 1)x_2 - (\alpha - 1)x_2^2}{1 + (\alpha - 1)x_2},$$

$$y_2 - x_2 = \frac{(\alpha - 1)(x_2 - x_2^2)}{1 + (\alpha - 1)x_2}. \quad (8.31)$$

$$\frac{\partial(y_2 - x_2)}{\partial \alpha} = \frac{(x_2 - x_2^2)}{[1 + (\alpha - 1)x_2]^2} > 0. \quad (8.32)$$

Итак, чем больше величина относительной летучести компонентов, тем больше отличаются составы жидкой и паровой фаз и тем эффективнее перегонка. Примем, что второй компонент более летуч, следовательно,

$$\alpha = \frac{P_2^*}{P_1^*} > 1.$$

По уравнению Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{d \ln P_1^*}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_1}{RT^2} \quad \text{и} \quad \frac{d \ln P_2^*}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_2}{RT^2}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \ln \alpha &= \ln P_2^* - \ln P_1^*, \quad d \ln \alpha = d \ln P_2^* - d \ln P_1^*, \\ \frac{d \ln \alpha}{dT} &= \frac{d \ln P_2^*}{dT} - \frac{d \ln P_1^*}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_2 - \Delta_{vap} H_1}{RT^2}. \end{aligned} \quad (8.33)$$

Поскольку $P_2^* > P_1^*$, то нормальная температура кипения чистого первого компонента выше, чем второго:

$$T_{b1}^* > T_{b2}^*.$$

По правилу Трутона

$$\frac{\Delta_{vap} H_1}{T_{b1}^*} = \frac{\Delta_{vap} H_2}{T_{b2}^*},$$

следовательно, и энтальпия испарения первого компонента больше, чем второго:

$$\Delta_{vap} H_1 > \Delta_{vap} H_2.$$

Окончательно получаем:

$$\frac{d \ln \alpha}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_2 - \Delta_{vap} H_1}{RT^2} < 0. \quad (8.34)$$

Относительная летучесть компонентов будет увеличиваться при понижении температуры.

Таким образом, чем ниже температура, тем больше относительная летучесть компонентов и тем больше различаются составы жидкой и паровой фаз (и тем эффективнее перегонка). Поэтому для эффективного разделения компонентов перегонку их раствора следует проводить при возможно более низких температурах (соответственно при пониженном внешнем давлении).

8.7. Реальные растворы.

Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля.

Реальные растворы подчиняются законам идеальных растворов Рауля и Генри в форме

$$P_i = P_i^* x_i$$

не во всей области концентраций. Если давление насыщенного пара над реальным раствором больше, чем над идеальным раствором того же состава, то отклонения от закона Рауля (отклонения от идеальности) называются положительными, а если меньше – отрицательными. Возможные диаграммы состояния «давление насыщенного пара – состав» для реальных бинарных растворов представлены на рис. 8.6.

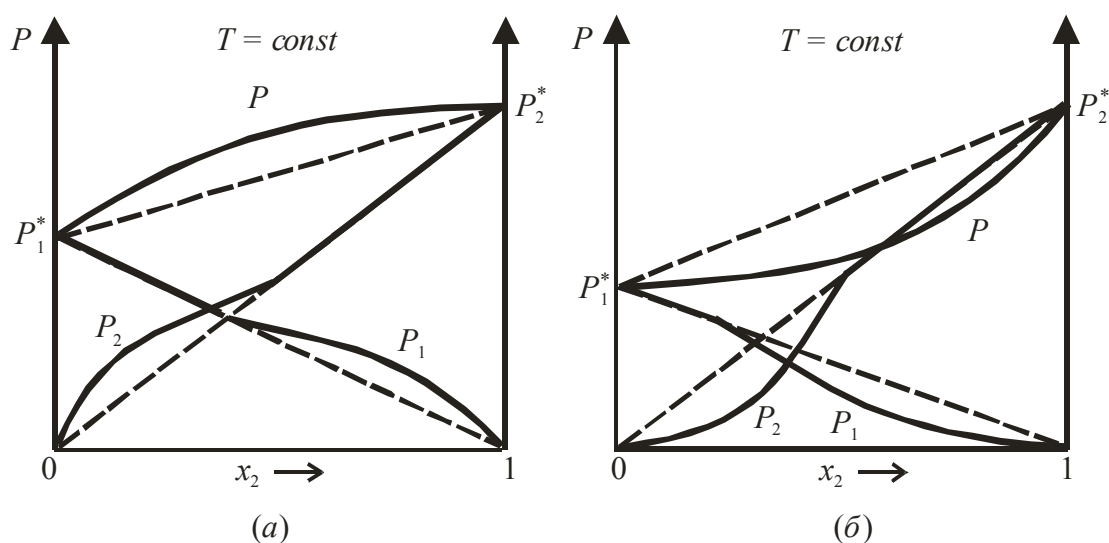


Рис. 8.6. Диаграммы состояния реальных растворов с положительными (а) и отрицательными (б) отклонениями от идеальности.

Примерами бинарных систем с положительными отклонениями от законов идеальных растворов являются растворы (азот – кислород), (ацетон – сероуглерод), (бензол – ацетон), (вода – метиловый спирт); а с отрицательными отклонениями – растворы (вода – азотная кислота), (ацетон – хлороформ), (вода – хлористый водород), (бензол – хлороформ).

Для реальных растворов существуют области концентраций, где выполняются закон Генри для растворенного вещества и закон Рауля для растворителя. Эти области соответствуют предельно (бесконечно) разбавленным растворам. Интервал концентраций, в котором реальные растворы подчиняются правилам бесконечно разбавленных растворов, определяется опытным путем. Например, для растворов неэлектролитов предельная концентрация достигает значений $x_2 = 0,01$, а для растворов электролитов значительно меньше – до $x_2 = 10^{-6}$.

Знак и величина отклонения раствора от закона Рауля (от идеальности) зависят от природы растворителя и растворенного вещества и определяются как соотношением размеров молекул обоих компонентов, так и различием в энергиях взаимодействия однородных и разнородных молекул. Дополнительными причинами отклонения могут быть дипольные взаимодействия частиц, образование водородных связей между молекулами, процессы ассоциации и диссоциации.

Идеальные растворы могут быть образованы компонентами, у которых силы взаимодействия между однородными и разнородными молекулами и размеры молекул одинаковы. В этом случае объем раствора равен сумме объемов растворителя и растворенного вещества и образование раствора не сопровождается выделением или поглощением теплоты. В идеальных растворах свойства отдельных компонентов не отличаются от их свойств в чистом индивидуальном виде.

Свойства реальных растворов зависят от размерного фактора (фактора несоответствия размеров молекул растворителя и растворенного вещества)

$$\varphi = \frac{|r_1 - r_2|}{r_1 + r_2},$$

где r_1 и r_2 – средние радиусы молекул растворителя и растворенного вещества. Чем больше размерный фактор φ , тем больше тенденция раствора к отклонению от закона Рауля.

Если раствор образуется из чистых компонентов 1 и 2, то изменение энергии при образовании раствора (энергия взаимообмена) равно

$$\omega = G_{1-2} - \frac{G_{1-1} + G_{2-2}}{2},$$

где G_{1-1} и G_{2-2} – энергии взаимодействия между молекулами растворителя и между молекулами растворенного вещества соответственно (энергии взаимодействия однородных молекул), G_{1-2} – энергия взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества (энергия взаимодействия разнородных молекул). Для идеальных растворов $\omega = 0$, то есть средняя энергия взаимодействия однородных частиц равна энергии взаимодействия разнородных частиц. Если же энергии взаимодействия между однородными и разнородными молекулами значительно различаются, то образование раствора будет сопровождаться изменением объема и выделением или поглощением теплоты.

В тех случаях, когда разнородные молекулы взаимодействуют слабее однородных

$$G_{1-2} > 0,5 \cdot (G_{1-1} + G_{2-2}), \quad \omega > 0,$$

смешение компонентов приведет к ослаблению общего межмолекулярного взаимодействия. В результате процесс растворения протекает с увеличением объема и поглощением теплоты. Выход молекул из такого раствора облегчается, давление пара будет выше, чем рассчитанное по закону Рауля – наблюдаются положительные отклонения от законов идеальных растворов. Таким образом, для растворов с положительными отклонениями от закона Рауля, как правило:

$$\Delta_{mix}H > 0, \quad \Delta_{mix}U > 0, \quad \Delta_{mix}V > 0, \quad P > P_{ид}.$$

Если же разнородные молекулы взаимодействуют сильнее, чем однородные

$$G_{1-2} < 0,5 \cdot (G_{1-1} + G_{2-2}), \quad \omega < 0,$$

то при смешении таких компонентов объем уменьшается и выделяется определенное количество теплоты. Давление пара над таким раствором будет ниже по сравнению с идеальным раствором того же состава – наблюдаются отрицательные отклонения от законов идеальных растворов. Таким образом, для растворов с отрицательными отклонениями от закона Рауля, как правило:

$$\Delta_{mix}H < 0, \quad \Delta_{mix}U < 0, \quad \Delta_{mix}V < 0, \quad P < P_{ид}.$$

При образовании растворов нередко изменяются размеры исходных частиц компонентов за счет разрушения или образования ассоциатов. Если при образовании раствора размеры частиц уменьшаются за счет разрушения ассоциатов, то наблюдаются положительные отклонения от закона Рауля. Если же размеры частиц увеличиваются, то наблюдаются отрицательные отклонения. Следует отметить также, что для реальных систем знак отклонения может изменяться в зависимости от состава раствора. При образовании растворов из элементов выполняется *правило Виттига*: если образуется раствор из элементов одной подгруппы, то знак отклонения положительный, а если образуется раствор из элементов одного периода, то отрицательный.

8.8. Законы Гиббса-Коновалова.

Законы Гиббса-Коновалова (1881 г.) устанавливают соотношения между составами равновесных жидких растворов и составами их паров, а также общим давлением насыщенного пара над ними.

Первый закон Гиббса-Коновалова гласит: в насыщенном паре над раствором преобладает по сравнению с раствором тот компонент, добавление которого к раствору приводит к возрастанию общего давления насыщенного пара (пар обогащен легколетучим компонентом). Данный закон выполняется для любых растворов, а на рассматриваемом явлении

основана фракционная перегонка (ректификация), позволяющая разделить смесь взаимно-растворимых жидкостей.

Докажем первый закон Гиббса-Коновалова, для чего воспользуемся уравнением Дюгема-Маргулеса (8.10), устанавливающим связь между изменениями парциальных давлений пара компонентов и составом раствора при постоянных температуре и давлении. В расчете на 1 моль жидкого бинарного раствора указанное уравнение принимает вид

$$x_1 d \ln P_1 + x_2 d \ln P_2 = 0.$$

$$d \ln P_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln P_2 = -\frac{x_2}{(1-x_2)} d \ln P_2. \quad (8.35)$$

Преобразуем уравнение (8.35):

$$dP_1 = -\frac{x_2}{(1-x_2)} \frac{P_1}{P_2} dP_2. \quad (8.36)$$

Учтем, что

$$P_1 = (1-y_2)P, \quad P_2 = y_2P,$$

тогда

$$dP_1 = -\frac{x_2}{(1-x_2)} \frac{(1-y_2)P}{y_2P} dP_2 = -\frac{x_2}{(1-x_2)} \frac{(1-y_2)}{y_2} dP_2. \quad (8.37)$$

Поскольку

$$P = P_1 + P_2, \quad dP = dP_1 + dP_2,$$

то

$$dP = \left[1 - \frac{x_2}{(1-x_2)} \frac{(1-y_2)}{y_2} \right] dP_2 = \left[\frac{y_2 - x_2}{(1-x_2)y_2} \right] dP_2. \quad (8.38)$$

Разделим правую и левую части уравнения (8.38) на dx_2 , получим:

$$\frac{dP}{dx_2} = \left[\frac{y_2 - x_2}{(1-x_2)y_2} \right] \frac{dP_2}{dx_2}. \quad (8.39)$$

Поскольку производная $(dP_2/dx_2) > 0$ (парциальное давление второго компонента в паре увеличивается с ростом его мольной доли в растворе), то знак производной (dP/dx_2) определяется знаком разности $(y_2 - x_2)$. Если $y_2 > x_2$, то $(dP/dx_2) > 0$, что и требовалось доказать.

С учетом вышеизложенного первый закон Гиббса-Коновалова может быть сформулирован и так: *общее давление пара над раствором растёт с ростом доли в растворе того компонента, который богаче представлен в паре (более летучего компонента).*

Второй закон Гиббса-Коновалова касается более частных случаев и выполняется для реальных растворов с большими отклонениями от закона Рауля, на кривых «общее давление пара – состав» для которых име-

ются минимумы или максимумы. *Второй закон Гиббса-Коновалова* гласит: *максимум на кривой общего давления соответствует минимуму на кривой температур кипения и отвечает такому равновесию раствора и насыщенного пара, при котором составы фаз одинаковы, и наоборот.*

Экстремумы на кривой зависимости общего давления насыщенного пара от состава раствора удовлетворяют условию $(dP/dx_2) = 0$, а в соответствии с уравнением (8.39) это возможно, только если в этих точках $y_2 = x_2$. Итак, в экстремумах общего давления пара (или температур кипения) раствор и насыщенный пар имеют одинаковый состав.

Возможные диаграммы состояния бинарных систем с максимумом на кривой давления пара и минимумом на кривой температур кипения представлены на рис. 8.7.

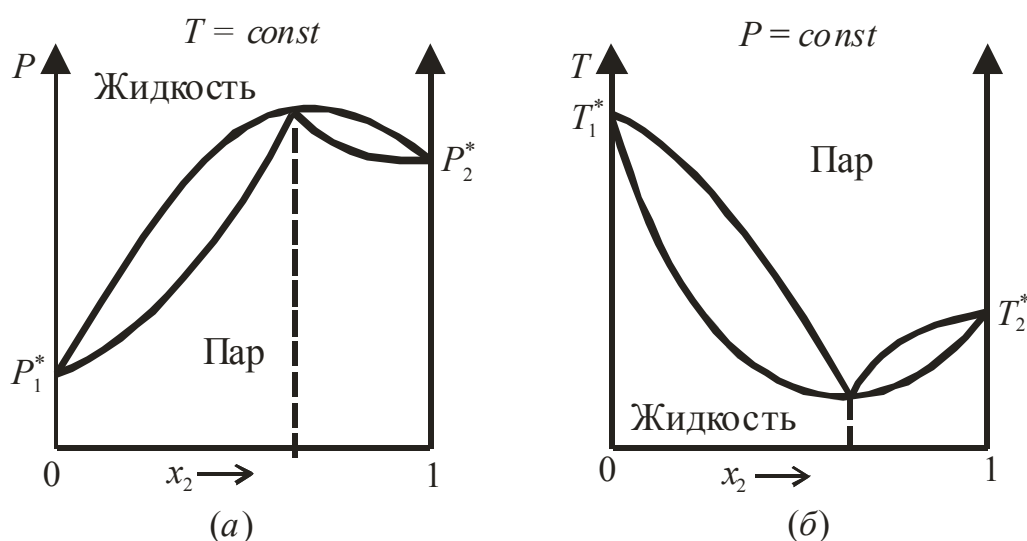


Рис. 8.7. Диаграммы состояния бинарных систем с максимумом на кривой давления пара (а) и минимумом на кривой температур кипения (б).

Смеси, у которых раствор и пар одинаковы по составу, называются *азеотропными*, или *нераздельнокипящими*. Путём перегонки азеотропные растворы не разделяются (составы фаз равны). Но их можно разделить следующими методами:

- путём химического связывания одного из компонентов;
- путем добавления в систему третьего компонента;
- путем ректификации на двух последовательных колонках при различных давлениях.

Примерами азеотропных смесей с минимумами на кривых температур кипения являются растворы, содержащие H_2O и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (96,5%), метанол и ацетон. Примерами азеотропных смесей с максимумами на

кривых кипения являются растворы, содержащие H_2O и HCl (20%), ацетон и хлороформ.

Третий закон Гиббса-Коновалова гласит: в изотермических или изобарических условиях состав насыщенного пара и состав жидкого раствора меняются синбатно (составы обеих фаз меняются в одном направлении). Данный закон логично следует из изученного материала и для его обоснования достаточно еще раз внимательно изучить диаграммы состояния, представленные, например, на рис. 8.3 – 8.5.

8.9. Химический потенциал компонента в идеальном и предельно разбавленном жидком растворе.

Если раствор находится в равновесии с паром (насыщенным), то химические потенциалы компонентов в паре и жидкости одинаковы (условие равновесия в гетерогенной многокомпонентной системе):

$$\mu_i(\text{р-р}) = \mu_i(\text{пар}),$$

где $\mu_i(\text{р-р})$ – химический потенциал i -го компонента в жидком растворе; $\mu_i(\text{пар})$ – химический потенциал i -го компонента в паре над раствором.

Если рассматривать пар как смесь идеальных газов, то

$$\mu_i(\text{р-р}) = \mu_i(\text{г}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_i, \quad (8.40)$$

где \tilde{P}_i – относительное парциальное давление пара i -го компонента.

При равновесии чистого жидкого i -го компонента с его насыщенным паром справедливо:

$$\mu_i^*(\text{ж}) = \mu_i^*(\text{г}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_i^*, \quad (8.41)$$

где \tilde{P}_i^* – относительное давление пара над чистым i -м компонентом.

Вычитая уравнение (8.41) из уравнения (8.40), получаем

$$\mu_i(\text{р-р}) = \mu_i^*(\text{ж}) + RT \ln \frac{\tilde{P}_i}{\tilde{P}_i^*} = \mu_i^*(\text{ж}) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*}. \quad (8.42)$$

В последнем уравнении химический потенциал i -го компонента в растворе выражен через химический потенциал чистого i -го компонента (молярную энергию Гиббса) и отношение давлений насыщенного пара компонента над раствором и над чистой жидкостью при той же температуре. *Выражение (8.42) справедливо для любых жидких растворов, поскольку при его выводе не сделано никаких предположений относительно характера раствора.*

Если жидкий раствор является *идеальным*, то по закону Рауля

$$P_i = P_i^* x_i, \quad \frac{P_i}{P_i^*} = x_i,$$

следовательно,

$$\mu_i(\text{p-p}) = \mu_i^*(\text{ж}) + RT \ln x_i. \quad (8.43)$$

Полученное уравнение может служить определением идеального раствора как раствора, химический потенциал каждого компонента которого при данных температуре и давлении определяется уравнением (8.43).

В случае реальных *предельно разбавленных растворов* растворитель подчиняется закону Рауля, а растворенное вещество – закону Генри:

$$P_2 = k x_2.$$

Поэтому химический потенциал растворителя в предельно разбавленном реальном растворе определяется уравнением

$$\mu_1'(\text{p-p}) = \mu_1^*(\text{ж}) + RT \ln x_1. \quad (8.44)$$

(Верхний штрих указывает на бесконечно разбавленный раствор).

Для растворенного вещества в предельно разбавленном реальном растворе уравнение (8.42) запишется в виде:

$$\begin{aligned} \mu_2'(\text{p-p}) &= \mu_2^*(\text{ж}) + RT \ln \frac{P_2}{P_2^*} = \mu_2^*(\text{ж}) + RT \ln \frac{k x_2}{P_2^*}, \\ \mu_2'(\text{p-p}) &= [\mu_2^*(\text{ж}) + RT \ln \frac{k}{P_2^*}] + RT \ln x_2, \\ \mu_2'(\text{p-p}) &= \mu_2^{*'}(\text{ж}) + RT \ln x_2, \end{aligned} \quad (8.45)$$

где

$$\mu_2^{*'}(\text{ж}) = \mu_2^*(\text{ж}) + RT \ln \frac{k}{P_2^*}.$$

При отрицательных отклонениях от закона Рауля

$$k < P_2^* \text{ и } \mu_2^{*'}(\text{ж}) < \mu_2^*(\text{ж});$$

при положительных отклонениях от закона Рауля

$$k > P_2^* \text{ и } \mu_2^{*'}(\text{ж}) > \mu_2^*(\text{ж}).$$

Следует помнить, что химический потенциал i -го компонента в растворе всегда меньше химического потенциала чистого компонента. Слагаемое $RT \ln x_i$ как раз и отражает изменение химического потенциала компонента при образовании раствора.

8.10. Химический потенциал компонента в реальном растворе. Активность.

Итак, уравнение (8.42)

$$\mu_i(\text{p-p}) = \mu_i^*(\text{ж}) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*}$$

справедливо как для идеальных, так и для реальных растворов.

Химические потенциалы компонентов в идеальных растворах определяется соотношением

$$\mu_i(p-p) = \mu_i^*(ж) + RT \ln x_i,$$

а химические потенциалы растворителя и растворенного вещества в предельно разбавленных реальных растворах – соотношениями

$$\mu_1'(p-p) = \mu_1^*(ж) + RT \ln x_1.$$

$$\mu_2'(p-p) = \mu_2^*(ж) + RT \ln x_2.$$

Возникает вопрос: а как определить химический потенциал компонентов в реальных растворах при произвольных концентрациях веществ (исключая область бесконечно разбавленных растворов)? Закон Рауля для таких неидеальных растворов не выполняется. Однако можно ожидать, что для реальных растворов отношение

$$P_i / P_i^*$$

будет играть ту же роль, что и мольная доля компонента x_i в уравнениях для идеальных растворов.

Законы идеальных растворов будут формально выполняться для реальных растворов, если заменить в термодинамических выражениях мольную долю новой термодинамической функцией, впервые введенной Льюисом и названной термодинамической активностью. *Термодинамическая активность a_i – это функция, которая при подстановке в формулу для химического потенциала идеального раствора дает правильное значение химического потенциала компонента в реальном растворе:*

$$\mu_i(p-p) = \mu_i^*(ж) + RT \ln a_i, \quad (8.46)$$

Поскольку из уравнений (8.42) и (8.46) следует, что

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^*},$$

то активность компонента в реальном растворе с мольной долей x_i может быть определена на основе измерений парциального давления пара компонента над раствором и давления насыщенного пара над чистым веществом при заданной температуре. В общем случае активность компонента является функцией температуры, давления и мольной доли (состава).

Можно дать и такое определение: *активность компонента – это такая концентрация данного компонента в идеальном растворе, при которой он в последнем имеет такой же химический потенциал, что и в реальном растворе* (рис. 8.8). Новая функция состояния – активность – не раскрывает причин отклонения данного раствора от идеального поведения, зато упрощает формальное математическое описание термодинамически неидеальных растворов.

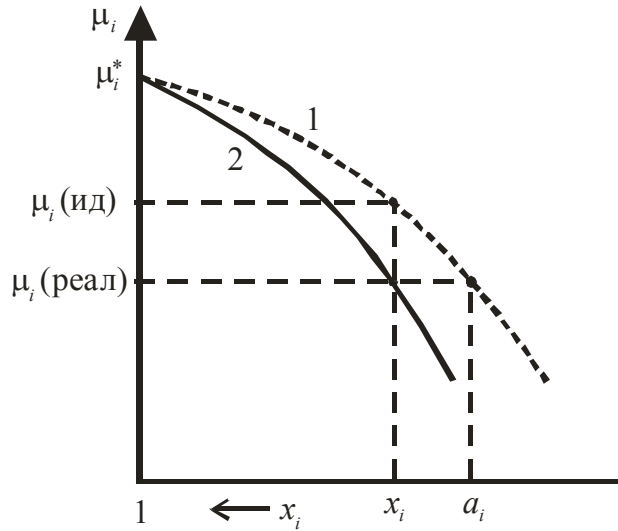


Рис. 8.8. Зависимость химического потенциала компонента от концентрации в идеальном (кривая 1) и реальном (кривая 2) растворе.

Для характеристики степени отклонения реального раствора от идеального в термодинамике вводится *коэффициент активности*:

$$\gamma_i = a_i / x_i, \quad a_i = \gamma_i x_i.$$

Поскольку химический потенциал i -го компонента в идеальном и реальном растворах определяется выражениями

$$\mu_i(\text{ид.}) = \mu_i^*(\text{ж}) + RT \ln x_i \quad \text{и} \quad \mu_i(\text{реал.}) = \mu_i^*(\text{ж}) + RT \ln a_i$$

соответственно, то его изменение при переходе от идеального к реальному раствору равно

$$\Delta\mu_i = \Delta\bar{G}_i = \mu_i(\text{реал.}) - \mu_i(\text{ид.}) = RT \ln \frac{a_i}{x_i} = RT \ln \gamma_i = -W^*.$$

Величина

$$W^* = -RT \ln \gamma_i$$

представляет собой работу переноса 1 моля i -го компонента из идеального раствора в данный реальный раствор.

Коэффициент активности (как и активность) является функцией не только температуры и давления, но и концентрации. Поэтому при определении активности и коэффициента активности компонентов реальных растворов существенным является *выбор стандартного состояния*.

В общем случае для компонентов реальных растворов (жидких и твердых тел) справедливо следующее выражение:

$$\mu_i = \mu_i^*(P, T) + RT \ln a_i = \mu_i^*(P, T) + RT \ln(\gamma_i x_i), \quad (8.47)$$

где величина

$$\mu_i^*(P, T)$$

является химическим потенциалом i -го компонента в стандартном состоянии (химическим потенциалом при $a_i = 1$).

Чтобы полностью определить коэффициент активности (и активность), необходимо указать условия, при которых он становится равным единице. Сделать это можно двумя способами, так как при $x_i \rightarrow 1$ зависимость парциального давления пара i -го компонента от состава стремится к закону Рауля, а при $x_i \rightarrow 0$ – к закону Генри.

Численно сравнивать химические потенциалы вещества можно только при условии, что они отнесены к одному и тому же стандартному состоянию.

В настоящее время используют два способа выбора стандартного состояния: симметричный и несимметричный.

1). При симметричном способе за стандартное состояние каждого компонента принимается состояние чистого вещества и в этом состоянии активность каждого компонента принимается равной единице; соответственно и коэффициент активности в стандартном состоянии равен единице:

$$a_i \rightarrow 1, \quad \gamma_i \rightarrow 1 \quad \text{при} \quad x_i \rightarrow 1.$$

При симметричном способе выбора стандартного состояния химический потенциал компонента в стандартном состоянии равен мольной энергии Гиббса чистого компонента при данных температуре и давлении:

$$\mu_i = \mu_i^*(P, T) + RT \ln a_i = G_i^*(P, T) + RT \ln a_i,$$

Данный метод применяется обычно при изучении растворов неэлектролитов, когда компоненты неограниченно растворимы друг в друге.

2). При несимметричном способе за стандартное состояние компонентов принимаются их состояния в бесконечно разбавленном растворе. В этих условиях растворитель подчиняется закону Рауля и за стандартное состояние растворителя принимается состояние чистого вещества:

$$\text{для растворителя: } a_1 \rightarrow 1, \quad \gamma_1 \rightarrow 1 \quad \text{при} \quad x_1 \rightarrow 1;$$

$$\mu_1 = \mu_1^*(P, T) + RT \ln a_1 = G_1^*(P, T) + RT \ln a_1.$$

Давление пара растворенного вещества подчиняется закону Генри и за стандартное состояние растворенного вещества принимается его состояние в бесконечно разбавленном растворе: коэффициент активности приближается к единице, когда концентрация приближается к нулю:

$$\text{для растворенного вещества: } a_2 \rightarrow x_2, \quad \gamma_2 \rightarrow 1 \quad \text{при} \quad x_2 \rightarrow 0.$$

Несимметричный способ используется при ограниченной растворимости компонентов (если мольные доли некоторых компонентов не могут быть изменены вплоть до единицы), например, для жидких растворов твердых веществ и газов.

Если коэффициент активности растворенного вещества приближается к единице при бесконечном разбавлении, то в уравнении

$$\mu_2 = \mu_2^{*'}(P, T) + RT \ln a_2$$

величина

$$\mu_2^{*'}(P, T)$$

представляет собой химический потенциал чистого растворенного вещества в гипотетическом состоянии. В этом гипотетическом состоянии вещество с активностью, равной единице, обладает свойствами, характерными для бесконечно разбавленного раствора (выполняется закон Генри). Поэтому давление насыщенного пара чистого вещества в таком гипотетическом состоянии равно не P_2^* , а константе Генри k_2 .

В растворе любой концентрации выполняются соотношения

$$a_i = \gamma_i x_i = \frac{P_i}{P_i^*}, \quad \gamma_i = \frac{P_i}{x_i P_i^*}. \quad (8.48)$$

Тогда для бинарного раствора коэффициенты активности растворителя и растворенного вещества при симметричном выборе стандартного состояния определяются выражениями

$$\gamma_1 = \frac{P_1}{x_1 P_1^*} \quad \text{и} \quad \gamma_2 = \frac{P_2}{x_2 P_2^*}, \quad (8.49)$$

а при несимметричном выборе стандартного состояния – выражениями

$$\gamma_1 = \frac{P_1}{x_1 P_1^*} \quad \text{и} \quad \gamma_2 = \frac{P_2}{x_2 k_2}. \quad (8.50)$$

Итак, численные значения коэффициентов активности растворителя не зависят от способа выбора стандартного состояния, а растворенного вещества – зависят. Рассмотрим в качестве примера раствор брома в четыреххлористом углероде при 25 °С, для которого

$$x_2 = 0,4; \quad P_2 = 0,146 \text{ атм}; \quad P_2^* = 0,280 \text{ атм}; \quad k = 0,539 \text{ атм}.$$

Вычислим коэффициент активности и активность брома в растворе при симметричном и несимметричном выборе стандартного состояния:

$$\gamma_{2(\text{симм.})} = \frac{P_2}{x_2 P_2^*} = \frac{0,146}{0,4 \cdot 0,280} = 1,30, \quad a_{2(\text{симм.})} = \gamma_2 x_2 = 1,30 \cdot 0,4 = 0,520;$$

$$\gamma_{2(\text{несимм.})} = \frac{P_2}{x_2 k} = \frac{0,146}{0,4 \cdot 0,539} = 0,677, \quad a_{2(\text{несимм.})} = \gamma_2 x_2 = 0,677 \cdot 0,4 = 0,271.$$

Следует отметить, что при симметричном выборе стандартного состояния с учетом выражений (8.48) и (8.49) для растворов с положительными отклонениями от идеальности: $\gamma_i > 1$, $a_i > x_i$; а для растворов с отрицательными отклонениями от идеальности: $\gamma_i < 1$, $a_i < x_i$.

В заключение следует добавить, что кроме рассмотренного в данном разделе *рационального* коэффициента активности

$$\gamma_i = a_i / x_i = f_i,$$

в термодинамике используются еще *практический*

$$\gamma_i = a_i / m_i \text{ (где } m_i \text{ – моляльность раствора)}$$

и *молярный*

$$\gamma_i = a_i / C_i = y_i \text{ (где } C_i \text{ – молярность раствора)}$$

коэффициенты активности.

Дополнительный материал.

Докажем справедливость соотношений (8.49) и (8.50). Для пара (идеальный газ) и раствора, находящихся в равновесии, справедливо:

$$\mu_i(\text{раствор}) = \mu_i(\text{пар}),$$

$$\mu_i^*(P, T) + RT \ln(\gamma_i x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln \tilde{P}_i,$$

$$\mu_i^*(P, T) - \mu_i^0(T) = RT \ln \tilde{P}_i - RT \ln(\gamma_i x_i) = RT \ln \left(\frac{\tilde{P}_i}{\gamma_i x_i} \right),$$

$$\tilde{P}_i = \gamma_i x_i \exp \left(\frac{\mu_i^*(P, T) - \mu_i^0(T)}{RT} \right). \quad (8.51)$$

Проанализируем уравнение (8.51):

1). При симметричном способе выбора стандартного состояния

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ при } x_i \rightarrow 1 \text{ (чистое вещество),}$$

тогда

$$\tilde{P}_i^* = \exp \left(\frac{\mu_i^*(P, T) - \mu_i^0(T)}{RT} \right)$$

и при любых составах раствора

$$\tilde{P}_i = \gamma_i x_i \tilde{P}_i^*, \quad P_i = \gamma_i x_i P_i^*, \quad \gamma_i = \frac{P_i}{P_i^* x_i}. \quad (8.52)$$

При коэффициентах активности, равных 1, выражения (8.52) переходят в закон Рауля.

2). При несимметричном способе выбора стандартного состояния для растворителя выполняются соотношения (8.52), а для растворенного вещества справедливо:

$$\gamma_2 \rightarrow 1 \text{ при } x_2 \rightarrow 0 \text{ (предельно разбавленный раствор),}$$

тогда

$$\tilde{P}_2 = x_2 \exp \left(\frac{\mu_2^{*'}(P, T) - \mu_2^0(T)}{RT} \right), \quad P_2 = x_2 \cdot P^0 \cdot \exp \left(\frac{\mu_2^{*'}(P, T) - \mu_2^0(T)}{RT} \right) = x_2 k_2,$$

$$\frac{k_2}{P^0} = \exp\left(\frac{\mu_2^{*'}(P, T) - \mu_2^0(T)}{RT}\right).$$

Следовательно, при любых составах раствора

$$\tilde{P}_2 = \frac{P_2}{P^0} = \gamma_2 x_2 \frac{k_2}{P^0}, \quad P_2 = \gamma_2 x_2 k_2, \quad \gamma_2 = \frac{P_2}{k_2 x_2}. \quad (8.53)$$

При коэффициенте активности растворенного вещества, равном 1, выражения (8.53) переходят в закон Генри.

8.11. Избыточные термодинамические функции. Термодинамическая классификация растворов.

В термодинамике реальных растворов важную роль играют избыточные термодинамические функции (смещения). *Избыточной функцией (смещения)* называется разность между функциями смещения данного реального раствора и идеального раствора той же концентрации:

$$\Delta_{mix} \Phi^E = \Delta_{mix} \Phi - \Delta_{mix} \Phi_{ud}. \quad (8.54)$$

(Избыточная термодинамическая функция – избыток функции реального раствора от функции идеального раствора).

Функции смещения идеальных жидких растворов такие же, как и для смесей идеальных газов (глава 7), и в расчете на 1 моль раствора определяются выражениями:

$$\Delta_{mix} V_{m, ud} = 0, \quad \Delta_{mix} H_{m, ud} = 0, \\ \Delta_{mix} S_{m, ud} = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i, \quad \Delta_{mix} G_{m, ud} = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i.$$

Следовательно, для молярных избыточных функций реальных растворов в общем случае справедливо:

$$\Delta_{mix} V_m^E = \Delta_{mix} V_m, \quad \Delta_{mix} H_m^E = \Delta_{mix} H_m, \\ \Delta_{mix} S_m^E = \Delta_{mix} S_m + R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i, \quad \Delta_{mix} G_m^E = \Delta_{mix} G_m - RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i.$$

Соотношения между функциями смещения и между избыточными функциями такие же, как и термодинамические соотношения для чистых компонентов.

Определим избыточные термодинамические функции через активности и коэффициенты активности компонентов раствора. Химические потенциалы i -го компонента в идеальном и реальном растворах в общем случае могут быть определены как

$$\mu_{i, ud} = \mu_i^*(P, T) + RT \ln x_i, \quad (8.55)$$

$$\mu_{i, реал} = \mu_i^*(P, T) + RT \ln a_i. \quad (8.56)$$

Тогда избыточный химический потенциал i -го компонента равен

$$\begin{aligned}\mu_i^E &= \mu_{i, \text{real}} - \mu_{i, u\delta} = RT \ln a_i - RT \ln x_i = RT \ln(\gamma_i x_i) - RT \ln x_i, \\ \mu_i^E &= RT \ln \gamma_i.\end{aligned}\quad (8.57)$$

Молярная энергия Гиббса раствора (многокомпонентной системы) в изобарно-изотермических условиях равна

$$G_m = \sum_{i=1}^k \mu_i x_i, \quad (8.58)$$

следовательно, избыточная энергия Гиббса с учетом (8.57) определяется выражением

$$\Delta_{\text{mix}} G_m^E = \sum_{i=1}^k \mu_i^E x_i = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \gamma_i. \quad (8.59)$$

Выражение (8.59) можно получить и другим способом. Молярная энергия Гиббса реального раствора и его молярная энергия Гиббса смешения в соответствии с (8.56) и (8.58) равны

$$G_m = \sum_{i=1}^k x_i \mu_i^*(P, T) + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln a_i = \sum_{i=1}^k x_i G_{m,i}^* + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln a_i, \quad (8.60)$$

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = G_m - \sum_{i=1}^k x_i G_{m,i}^* = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln a_i. \quad (8.61)$$

Тогда избыточная энергия Гиббса раствора определяется уравнением

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}} G_m^E &= \Delta_{\text{mix}} G_m - \Delta_{\text{mix}} G_{m, u\delta} = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln a_i - RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i, \\ \Delta_{\text{mix}} G_m^E &= RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \gamma_i.\end{aligned}$$

Теперь найдем выражения для расчета избыточных энтропии и энтальпии реального раствора. Для чистых компонентов выполняются соотношения

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P, \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_P = - \frac{\Delta H}{T^2},$$

поэтому для раствора постоянного состава справедливо:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}} S_m^E &= - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_m^E}{\partial T} \right)_{P, x_i} = - \frac{\partial}{\partial T} \left(RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \gamma_i \right)_{P, x_i}, \\ \Delta_{\text{mix}} S_m^E &= -R \left[\sum_{i=1}^k x_i \ln \gamma_i + T \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} \right]; \\ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_{\text{mix}} G_m^E}{T} \right)_P &= - \frac{\Delta_{\text{mix}} H_m^E}{T^2},\end{aligned}\quad (8.62)$$

$$\Delta_{mix} H_m^E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_{mix} G_m^E}{T} \right)_{P, x_i} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \gamma_i \right)_{P, x_i},$$

$$\Delta_{mix} H_m^E = -RT^2 \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i}. \quad (8.63)$$

Выражение (8.63) можно получить и на основе соотношения

$$\Delta_{mix} H_m^E = \Delta_{mix} G_m^E + T \Delta_{mix} S_m^E$$

с учетом уравнений (8.59) и (8.62). Таким образом, знание коэффициентов активности компонентов и их температурных зависимостей позволяет определить при заданной температуре избыточные энергию Гиббса, энтропию и энтальпию реального раствора и, следовательно, его термодинамические функции смешения. Если к тому же известны термодинамические функции чистых компонентов, то можно рассчитать интегральные термодинамические функции данного раствора. Например:

$$\Delta_{mix} S_m = \Delta_{mix} S_m^E - R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i,$$

$$S_m = \sum_{i=1}^k x_i S_{m,i}^* + \Delta_{mix} S_m = \sum_{i=1}^k x_i S_{m,i}^* + \Delta_{mix} S_m^E - R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i,$$

$$H_m = \sum_{i=1}^k x_i H_{m,i}^* + \Delta_{mix} H_m = \sum_{i=1}^k x_i H_{m,i}^* + \Delta_{mix} H_m^E.$$

Если известна зависимость коэффициентов активности компонентов от давления, то можно вычислить избыточный объем раствора:

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T,$$

$$\Delta_{mix} V_m^E = \left(\frac{\partial \Delta_{mix} G_m^E}{\partial P} \right)_{T, x_i} = \frac{\partial}{\partial P} \left(RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \gamma_i \right)_T = RT \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x_i}. \quad (8.64)$$

В настоящее время на основе представлений об избыточных термодинамических функциях общепринята следующая классификация растворов:

1) *Идеальные* растворы, для которых

$$\Delta_{mix} H_m^E = 0, \quad \Delta_{mix} S_m^E = 0, \quad \Delta_{mix} V_m^E = 0.$$

2) *Регулярные* растворы, для которых

$$\Delta_{mix} H_m^E \neq 0, \quad \Delta_{mix} S_m^E = 0, \quad \Delta_{mix} V_m^E = 0.$$

3) *Атермальные* растворы, для которых

$$\Delta_{mix} H_m^E = 0, \quad \Delta_{mix} S_m^E \neq 0, \quad \Delta_{mix} V_m^E \neq 0.$$

4) *Реальные* растворы, для которых

$$\Delta_{mix} H_m^E \neq 0, \quad \Delta_{mix} S_m^E \neq 0, \quad \Delta_{mix} V_m^E \neq 0.$$

Для *регулярных растворов*, следовательно, выполняются следующие соотношения:

$$\Delta_{mix} H_m \neq 0, \quad \Delta_{mix} S_m = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i, \quad \Delta_{mix} V_m = 0.$$

Энтальпия смешения таких растворов невелика, поэтому можно предположить, что энергии взаимодействия однородных и разнородных молекул в растворе примерно одинаковы и пространственное распределение молекул в растворе остается хаотическим. Небольшое различие в энергиях взаимодействия однородных и разнородных молекул не вызывает увеличения числа однородных (или разнородных) молекулярных пар по сравнению со средним статистическим. Энтропия смешения регулярных растворов приближенно равна энтропии смешения идеальных растворов. Регулярные растворы обычно образуются при взаиморастворении органических веществ, молекулы которых имеют близкие размеры.

Для *атермальных растворов* справедливо:

$$\Delta_{mix} H_m = 0, \quad \Delta_{mix} S_m \neq -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i, \quad \Delta_{mix} V_m \neq 0.$$

Атермальные растворы можно рассматривать как идеальные по своим энергетическим свойствам растворы, которые не подчиняются закону Рауля из-за существенного различия в размерах молекул компонентов (значительного различия в молекулярных объемах). Увеличение различия между молекулярными объемами приводит к отрицательным отклонениям от закона Рауля. Атермальные растворы являются предельным случаем, к которому близки растворы неполярных компонентов с сильно различающимися молекулярными объемами, например, растворы полимеров в своих мономерях.

8.12. Растворимость газов в жидкостях.

Не существует принципиальной разницы между растворами газов в жидкостях и растворами жидкостей в жидкостях. Обычно растворение газов в жидкостях сопровождается уменьшением объема системы и выделением теплоты, близкой по величине к теплоте конденсации газа в жидкость. Водные растворы газов (H_2 , CO , N_2 , O_2 , CH_4) ведут себя как бесконечно разбавленные растворы, поскольку даже при очень высоких давлениях их растворимость мала. Закон Генри был установлен опытным путем именно при изучении растворимости газов в жидкостях: *растворимость газов в жидкости прямо пропорциональна их парциальным давлениям*:

$$P_2 = k x_2, \quad x_2 = \frac{P_2}{k}. \quad (8.65)$$

Константа Генри зависит от природы растворителя, растворенного газа и температуры. Согласно (8.65), чем больше константа Генри k , тем меньше растворимость данного газа при данном давлении. В таблице приведены значения константы Генри k при растворении в воде некоторых газов при $T = 298,15$ К (парциальное давление газа выражено в атмосферах, концентрация газа – в мольных долях).

Таблица. Константы Генри для растворов газов в воде (*бензоле) при 298.15 К.

Газ	k , бар	Газ	k , атм
H ₂	70658	CO ₂	1645
N ₂	85658	CH ₄	41316
O ₂	56579	CH ₄ *	562
CO	57105		

Отметим, что кислород примерно в 1,5 раза больше растворим в воде, чем азот (при одинаковых парциальных давлениях).

Сопоставление растворимости различных газов в одинаковых условиях с образованием реальных растворов не обнаруживает простых закономерностей. Однако можно отметить, что:

- полярные газы легче растворяются в полярных растворителях, чем в неполярных, и наоборот («подобное растворяется в подобном»);
- чем выше критическая температура неполярных газов, тем больше их растворимость в неполярных жидкостях;
- газы с большей температурой кипения обладают и большей растворимостью (при одинаковых давлениях); газы с низкими температурами кипения (He, H₂, N₂, Ne) мало растворимы в жидкостях;
- растворимость газа, химически взаимодействующего с растворителем (например, в водных растворах H₂S, CO₂, HCl, NH₃), больше растворимости невзаимодействующих с растворителем газов (O₂, N₂);
- если в одном растворителе одновременно растворяются два газа, невзаимодействующие химически друг с другом и с растворителем, то они не оказывают влияние на растворимость друг друга.

При небольших давлениях растворимость газов в жидкостях обычно уменьшается с повышением температуры (константа Генри увеличивается с ростом температуры). При высоких давлениях растворимость газов в жидкостях может и увеличиваться с ростом температуры (например, при растворении H₂, He, Ne в органических растворителях или H₂ в жидком аммиаке). В ряде случаев зависимость растворимости газа в жидкости от температуры проходит через минимум.

Количественно зависимость растворимости газа в жидкости от температуры можно описать уравнением:

$$\frac{d \ln x_2}{dT} = \frac{\Delta H_S}{RT^2}, \quad (8.66)$$

где ΔH_S – изменение энтальпии при переходе 1 моль газа из газообразного состояния в состояние насыщенного жидкого раствора (*последняя теплота растворения газа*).

При низких температурах обычно $\Delta H_S < 0$ и растворимость газа x_2 уменьшается с ростом температуры:

$$\frac{d \ln x_2}{dT} < 0.$$

При высоких температурах $\Delta H_S > 0$ и растворимость газа x_2 увеличивается с ростом температуры. Для температуры, при которой $\Delta H_S = 0$, растворимость данного газа в жидкости будет минимальной.

Растворимость газов в воде обычно уменьшается при добавлении других растворимых веществ, в частности, электролитов (так называемое «высаливание»). Влияние концентрации электролита в растворе на растворимость газов выражается следующим соотношением, предложенным Сеченовым:

$$\ln C = \ln C_0 - bC', \quad (8.67)$$

где C_0 – растворимость данного газа в чистой воде при заданной температуре; C – растворимость газа при той же температуре в растворе электролита; C' – концентрация раствора электролита; b – эмпирическая постоянная, зависящая от природы газа и электролита и температуры.

8.13. Равновесия «жидкость – жидкость» и «пар – жидкий раствор» в системах с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей.

До сих пор рассматривались полностью (во всей области концентраций, при любых T и p) взаиморастворимые жидкости (*неограниченно смешивающиеся жидкости*). Однако на практике не менее часто приходится иметь дело с жидкостями, взаиморастворимыми в ограниченных пределах концентраций и температур (*ограниченно смешивающиеся жидкости*), или с жидкостями, практически полностью не растворимыми друг в друге (*практически несмешивающиеся жидкости*).

Для некоторых растворов жидкостей в жидкостях при определенных условиях положительное отклонение от закона Рауля превышает некоторую критическую величину, в результате чего гомогенный раствор распадается на две равновесные жидкие фазы разного состава. Это явление и называется ограниченной взаимной растворимостью жидкостей.

8.13.1. Равновесие «жидкость – жидкость» в системах с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей.

Если смешивать две жидкости с ограниченной растворимостью, то в некотором интервале температур и концентраций они будут неограниченно смешиваться друг с другом с образованием одной гомогенной фазы (раствора). В других интервалах температур и концентраций система будет распадаться на две гомогенные фазы, находящиеся в равновесии: раствор первого компонента во втором и второго компонента в первом. Система в целом гетерогенна, при неизменной температуре состав каждого из равновесных слоев остается постоянным.

Температура, выше или ниже которой имеет место неограниченная взаимная растворимость компонентов, называется *критической температурой растворения*. (Под критической температурой растворения понимают ту температуру, при которой составы двух равновесных жидких фаз одинаковы).

Для изображения зависимости взаимной растворимости жидкостей от температуры при постоянном давлении строят диаграммы состояния в координатах «температура – состав» (*диаграммы растворимости*).

Существуют следующие виды систем с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей:

1). *Системы с верхней критической температурой растворения* (фенол – вода, анилин – вода); принципиальная диаграмма растворимости которых представлена на рис. 8.9.

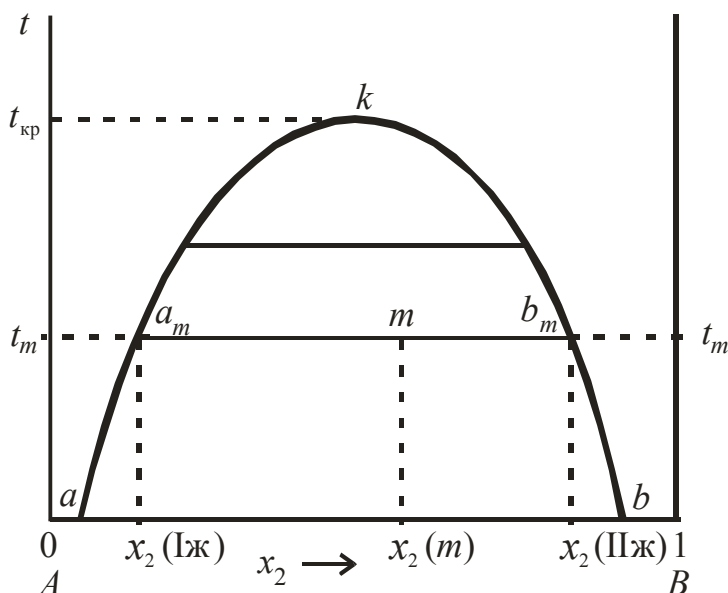


Рис. 8.9. Диаграмма состояния системы ограниченно смешивающихся жидкостей с верхней критической температурой растворения.

На рассматриваемой диаграмме кривая akb , называемая *кривой расслоения* (ликвации), разделяет области существования гетерогенных (под кривой расслоения) и гомогенных (над кривой расслоения) систем. Составы равновесных жидких фаз находятся по правилу соединительной прямой: фигуративные точки, изображающие состав всей системы и составы отдельных равновесных фаз, лежат на одной прямой, называемой *нодой*. Так, например, система состава $x_2(m)$, изображенная на диаграмме точкой m , при температуре t_m распадается на две равновесные фазы a_m и b_m составов $x_2(Iж)$ и $x_2(IIж)$. Характерной особенностью расслаивающихся систем является то, что в гетерогенной области при заданной температуре с изменением состава всей системы составы отдельных фаз остаются постоянными, меняется только их количественное соотношение (определяется по правилу рычага).

Повышение температуры ведет к увеличению взаимной растворимости жидкостей (составы жидких фаз сближаются), так что при некоторой температуре достигается полная взаимная растворимость жидкостей: например при $t_{кр} = 168\text{ }^{\circ}\text{C}$ для системы вода – анилин и при $t_{кр} = 65,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ для системы фенол – вода (критические температуры растворения).

2). Системы с нижней критической температурой растворения (триэтиламин – вода, 2,4,6-триметилпиридин – вода). Повышение температуры в таких системах приводит к уменьшению взаимной растворимости жидкостей. При температурах ниже критической температуры растворения наблюдается полная взаимная растворимость жидкостей, выше – система расслаивается.

3). Системы с верхней и нижней критическими температурами растворения (вода – никотин). Между двумя критическими температурами существует область, в которой система гетерогенна. Например, для системы никотин – вода критические температуры растворения равны $208\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $61\text{ }^{\circ}\text{C}$.

8.13.2. Равновесие «пар – жидкий раствор» в системах с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей.

Если система образована из двух летучих ограниченно смешивающихся жидкостей, то пар над такой системой будет содержать оба компонента и находиться в равновесии либо с одной (гомогенная область), либо с каждой из жидких фаз (гетерогенная область). Однако если в гетерогенной системе две фазы порознь находятся в равновесии с третьей фазой, то они равновесны и между собой. Тогда

$$\mu_1(Iж) = \mu_1(IIж) = \mu_1(\text{пар}) = \mu_1^{\circ}(T) + RT \ln \tilde{P}_1, \quad (8.68)$$

$$\mu_2(Iж) = \mu_2(IIж) = \mu_2(\text{пар}) = \mu_2^{\circ}(T) + RT \ln \tilde{P}_2, \quad (8.69)$$

и при постоянной температуре парциальное давление одного и того же компонента над обеими равновесными жидкими фазами одинаково:

$$P_1(\text{Iж}) = P_1(\text{IIж}) \text{ и } P_2(\text{Iж}) = P_2(\text{IIж}).$$

Поскольку общее давление пара равно сумме парциальных давлений компонентов

$$P = P_1 + P_2,$$

то *при равновесии над обеими жидкими фазами общее давление пара одинаково.*

Далее, так как в изотермических условиях для гетерогенной области с изменением состава расслаивающейся системы составы равновесных жидких фаз не изменяются (рис. 8.9), то *при $T = \text{const}$ с изменением состава расслаивающейся системы парциальные давления отдельных компонентов и общее давление пара остаются постоянными.*

В качестве примера рассмотрим системы, компоненты которых обладают близкими значениями давления насыщенного пара и малой взаимной растворимостью жидкостей (анилин – вода, бензол – вода, бутиловый спирт – вода). Для таких систем при $T = \text{const}$ выполняется соотношение

$$P_1^* < P < P_2^*.$$

Диаграмма состояния указанной системы представлена на рис. 8.10.

Как видно из рис. 8.10, рассматриваемая система характеризуется большими положительными отклонениями от закона Рауля. Из соотношений для области расслоения

$$\begin{aligned} \mu_1(\text{Iж}) &= \mu_1(\text{IIж}) \text{ и } \mu_2(\text{Iж}) = \mu_2(\text{IIж}), \\ P_1(\text{Iж}) &= P_1(\text{IIж}) \text{ и } P_2(\text{Iж}) = P_2(\text{IIж}), \end{aligned}$$

следует, что активности каждого их компонентов в двух равновесных жидких растворах при постоянной температуре должны быть одинаковы:

$$a_1(\text{Iж}) = a_1(\text{IIж}) \text{ и } a_2(\text{Iж}) = a_2(\text{IIж}). \quad (8.70)$$

Например,

$$\begin{aligned} P_1(\text{Iж}) &= P_1(\text{IIж}), \quad P_1^* \cdot a_1(\text{Iж}) = P_1^* \cdot a_1(\text{IIж}), \quad a_1(\text{Iж}) = a_1(\text{IIж}); \\ \mu_2(\text{Iж}) &= \mu_2(\text{IIж}), \quad \mu_2^*(\text{ж}) + RT \ln a_2(\text{Iж}) = \mu_2^*(\text{ж}) + RT \ln a_2(\text{IIж}), \quad a_2(\text{Iж}) = a_2(\text{IIж}). \end{aligned}$$

Тогда, например, для второго компонента можно записать

$$\gamma_2(\text{Iж}) \cdot x_2(\text{Iж}) = \gamma_2(\text{IIж}) \cdot x_2(\text{IIж}), \quad \frac{\gamma_2(\text{Iж})}{\gamma_2(\text{IIж})} = \frac{x_2(\text{IIж})}{x_2(\text{Iж})}. \quad (8.71)$$

Коэффициенты активности данного компонента в равновесных жидких фазах обратно пропорциональны его мольным долям в этих фазах. (Чем меньше мольная доля компонента в жидкой фазе, тем больше его коэффициент активности.)

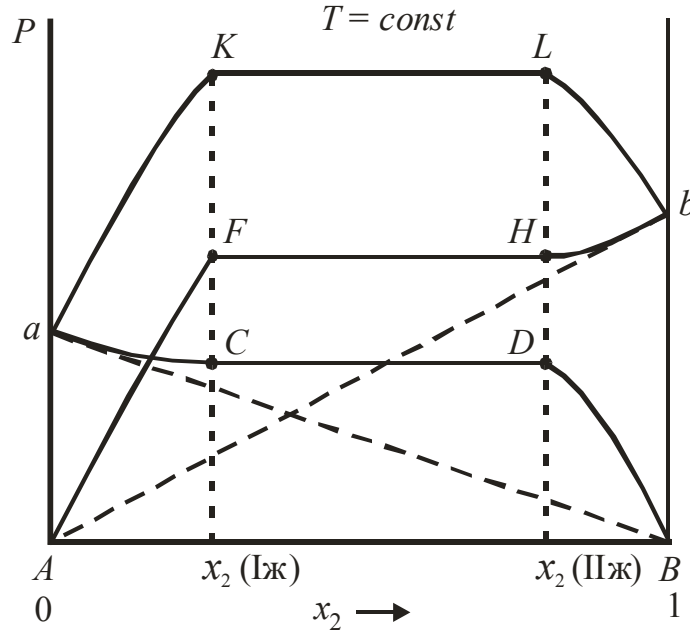


Рис. 8.10. Зависимость общего и парциальных давлений пара от состава системы в случае ограниченной взаимной растворимости жидкостей при $T = const$, если $P_1^* < P < P_2^*$:

область составов от $x_2(\text{Iж})$ до $x_2(\text{Пж})$ – область расслоения;
 кривая $aB - P_1 = f(x)$ по закону Рауля; кривая $Ab - P_2 = f(x)$ по закону Рауля;
 кривая $aCDB - P_1 = f(x)$ в системе; кривая $AFHb - P_2 = f(x)$ в системе;
 кривая $aKLb - P = f(x)$ – зависимость общего давления пара от состава.

8.14. Равновесие «пар – жидкость»

в системах с взаимно нерастворимыми жидкостями.

Совершенно несмешивающихся жидкостей не существует, так как любые жидкости в какой-то степени растворимы друг в друге. Однако если взаимная растворимость жидкостей ничтожно мала (например, растворимость воды в ртути составляет примерно 10^{-5} моль/л), то эти жидкости можно рассматривать как взаимно нерастворимые. В таких системах испарение каждой жидкости происходит независимо от присутствия другой и давление пара каждого компонента при заданной температуре постоянно при любых соотношениях количеств этих жидкостей.

Рассмотрим бинарную смесь взаимно нерастворимых жидкостей. Давление насыщенного пара над каждой жидкостью в этой системе зависит только от температуры:

$$P_1 = P_1^* = f(T) \quad \text{и} \quad P_2 = P_2^* = f(T),$$

а общее давление пара равно

$$P = P_1 + P_2 = P_1^* + P_2^* \quad (8.72)$$

и превышает давление пара над любой отдельно взятой жидкостью. В результате давление пара над системой становится равным внешнему давлению при температуре, более низкой по сравнению с температурами кипения чистых жидкостей.

Итак, *температура кипения смеси из двух взаимно нерастворимых жидкостей ниже температур кипения чистых компонентов*. При этом *состав пара не зависит от валового состава жидкой системы*, поскольку молярные доли компонентов в паре (y_1 и y_2) определяются через постоянные при данной температуре величины:

$$y_1 = \frac{P_1^*}{P_1^* + P_2^*}, \quad y_2 = \frac{P_2^*}{P_1^* + P_2^*}. \quad (8.73)$$

Таким образом, малолетучая жидкость может быть переведена в пар при температуре более низкой, чем температура её кипения, путём совместного кипения с несмешивающейся и химически не взаимодействующей с ней более летучей жидкостью. На этом явлении основан метод перегонки с водяным паром: например, бензальдегид с нормальной температурой кипения 178 °С перегоняется в смеси с водой при атмосферном давлении и температуре 98 °С.

Массовое отношение компонентов в дистилляте можно рассчитать следующим образом:

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{m_1 M_2}{M_1 m_2} = \frac{P_1^*}{P_2^*},$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{P_1^* M_1}{P_2^* M_2}, \quad (8.74)$$

где n_1 и n_2 – количество (моль) компонентов в дистилляте; m_1 и m_2 – массы компонентов в дистилляте; M_1 и M_2 – молярные массы компонентов.

По уравнению (8.74) легко рассчитать количество воды (m_1), необходимое для проведения перегонки данного вещества с водяным паром, при этом отношение m_1/m_2 называют расходным коэффициентом воды.

ГЛАВА 9

РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОСТЯХ.
КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ.

9.1. Растворимость твердых веществ в жидкостях.

Под растворимостью обычно понимают способность вещества образовывать растворы с другими веществами. *Растворимость твердого вещества в данном растворителе определяется концентрацией его насыщенного раствора при определенных температуре и давлении.*

Насыщенный раствор – это раствор, находящийся в равновесии с кристаллами твердого вещества при заданных температуре и давлении. В насыщенном растворе химические потенциалы растворенного вещества в жидкой и твердой (кристаллической) фазах одинаковы:

$$\mu_2(p-p) = \mu_2(кр) = \mu_2^*(кр). \quad (9.1)$$

Если при растворении твердого вещества образуется идеальный раствор (идеальная растворимость твердых тел), то химический потенциал этого вещества в насыщенном растворе равен

$$\mu_2(p-p) = \mu_2^*(ж) + RT \ln x_2^{nac} = \mu_2^*(кр), \quad (9.2)$$

где $\mu_2^*(ж)$ – химический потенциал чистого растворенного вещества в жидком состоянии.

Тогда

$$\mu_2^*(ж) - \mu_2^*(кр) = -RT \ln x_2^{nac}. \quad (9.3)$$

Левая часть уравнения (9.3) представляет собой разность химических потенциалов чистого вещества в жидком и твердом состоянии, равную изменению молярной энергии Гиббса при плавлении 1 моля растворенного вещества при температуре T (температуре растворения) и давлении P :

$$\mu_2^*(ж) - \mu_2^*(кр) = G_{m,2}^*(ж) - G_{m,2}^*(кр) = \Delta_{fus} G_{m,2} = -RT \ln x_2^{nac}. \quad (9.4)$$

По уравнению Гиббса-Гельмгольца для процесса плавления растворенного вещества при постоянном давлении справедливо:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_{fus} G_{m,2}}{T} \right)_P = -\frac{\Delta_{fus} H_{m,2}}{T^2}. \quad (9.5)$$

Тогда с учетом уравнения (9.4) получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-RT \ln x_2^{nac}}{T} \right)_P &= -\frac{\Delta_{fus} H_{m,2}}{T^2}, \\ \left(\frac{\partial \ln x_2^{nac}}{\partial T} \right)_P &= \frac{\Delta_{fus} H_{m,2}}{RT^2}. \end{aligned} \quad (9.6)$$

Уравнение (9.6) называют *уравнением идеальной растворимости* или *уравнением Шредера*. В нем отсутствуют величины, характеризующие индивидуальные свойства растворителя, поэтому *идеальная растворимость твердых тел не зависит от природы растворителя*.

Далее, поскольку энтальпия плавления растворенного вещества – величина всегда положительная, то

$$\left(\frac{\partial \ln x_2^{\text{нас}}}{\partial T} \right)_P > 0 \quad (9.7)$$

и идеальная растворимость твердых тел всегда увеличивается с ростом температуры.

Разделим переменные в уравнении (9.7) и проинтегрируем его в пределах от температуры плавления $T_{\text{fus},2}$ чистого растворенного вещества до температуры растворения T :

$$\int_{x_2^{\text{нас}}=1}^{x_2^{\text{нас}}} d \ln x_2^{\text{нас}} = \int_{T_{\text{fus},2}}^T \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,2}}{RT^2} dT. \quad (9.8)$$

Если принять, что в интервале от $T_{\text{fus},2}$ до T энтальпия плавления растворенного вещества не зависит от температуры, то

$$\ln x_2^{\text{нас}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,2}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{fus},2}} - \frac{1}{T} \right). \quad (9.9)$$

Мольная доля растворенного вещества в насыщенном растворе всегда меньше единицы, поэтому

$$\frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,2}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{fus},2}} - \frac{1}{T} \right) < 0.$$

И действительно, энтальпия плавления вещества – величина положительная, а растворение твердых веществ ведут при температурах ниже их температур плавления, то есть

$$\frac{1}{T_{\text{fus},2}} < \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{1}{T_{\text{fus},2}} - \frac{1}{T} \right) < 0.$$

Мольная доля растворенного вещества в насыщенном растворе будет тем больше, чем больше будет величина правой части уравнения (9.9): например,

$$\ln 0,5 = -0,693; \quad \ln 0,8 = -0,223.$$

Следовательно, чем больше температура плавления твердого вещества и чем больше его энтальпия плавления, тем меньше будет его идеальная растворимость.

Преобразуем уравнение (9.9):

$$\ln x_2^{nac} = \frac{\Delta_{fus} H_{m,2}}{RT_{fus,2}} - \frac{\Delta_{fus} H_{m,2}}{R} \cdot \frac{1}{T} = A - B \cdot \frac{1}{T}, \quad (9.10)$$

где коэффициенты A и B положительны. Таким образом, при образовании идеальных растворов логарифм растворимости твердого тела в жидкости, выраженной в мольных долях, линейно зависит от обратной величины абсолютной температуры.

Уравнение Шредера используется для оценки растворимости твердых органических веществ при оптимизации процессов их очистки методом перекристаллизации из растворов или для расчета необходимого количества растворителя для их полного растворения в заданных условиях.

Влияние давления на растворимость твердых тел в жидкостях менее существенно по сравнению с влиянием температуры и при постоянной температуре может быть оценено следующим образом:

$$\begin{aligned} RT \ln x_2^{nac} &= -\Delta_{fus} G_{m,2}, \\ \left(\frac{\partial}{\partial P} RT \ln x_2^{nac} \right)_T &= - \left(\frac{\partial \Delta_{fus} G_{m,2}}{\partial P} \right)_T, \\ RT \left(\frac{\partial \ln x_2^{nac}}{\partial P} \right)_T &= -\Delta_{fus} V_{m,2} = -[V_{m,2}^*(ж) - V_{m,2}^*(кр)], \\ \left(\frac{\partial \ln x_2^{nac}}{\partial P} \right)_T &= -\frac{\Delta_{fus} V_{m,2}}{RT} = \frac{V_{m,2}^*(кр) - V_{m,2}^*(ж)}{RT}, \end{aligned} \quad (9.11)$$

где $V_{m,2}^*(ж)$ – молярный объем растворенного вещества в расплавленном (жидком) переохлажденном состоянии при температуре растворения; $V_{m,2}^*(кр)$ – молярный объем твердого растворенного вещества; $\Delta_{fus} V_{m,2}$ – изменение объема при плавлении 1 моля растворенного вещества при температуре растворения.

Выражение (9.11) называют *уравнением Ван-Лаара*. Поскольку для большинства веществ

$$V_{m,2}^*(ж) > V_{m,2}^*(кр) \quad \text{и} \quad \Delta_{fus} V_{m,2} > 0,$$

то с увеличением давления при постоянной температуре идеальная растворимость твердых тел уменьшается.

Уравнение Шредера в форме (9.6) в большинстве случаев можно использовать и для неидеальных растворов, если заменить мольную долю на активность:

$$\left(\frac{\partial \ln a_2^{nac}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_{fus} H_{m,2}}{RT^2}. \quad (9.12)$$

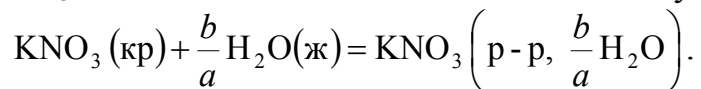
В этом случае за стандартное состояние растворенного вещества принимается чистая переохлажденная жидкость, а твердая фаза в насыщенном растворе должна состоять только из кристаллов растворенного вещества.

В термодинамике растворов важную роль играют *теплоты* или *энтальпии растворения* – изменения энтальпии при переходе жидкого, твердого или газообразного вещества в состояние раствора. Различают *интегральные* и *дифференциальные* теплоты растворения.

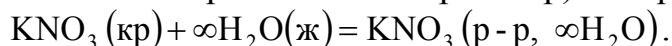
Интегральной теплотой или *энтальпией растворения*

$$\Delta_{sol}H$$

называют изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в некотором количестве чистого растворителя. Концентрацию раствора при этом обычно выражают *величиной разбавления* – числом молей растворителя в расчете на 1 моль растворенного вещества. Процесс растворения представляют термохимическим уравнением, например, процесс растворения a моль KNO_3 в b моль воды можно записать в следующем виде:



Интегральные теплоты растворения зависят не только от температуры, но и от концентрации полученного раствора, поэтому их число для данного сочетания растворитель – растворенное вещество может быть сколь угодно большим. Из всей этой совокупности величин выделяют *первую* и *полную* теплоты растворения. *Первой интегральной энтальпией растворения* называется изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в бесконечно большом количестве чистого растворителя (при этом образуется бесконечно разбавленный раствор). Например,



Полной интегральной энтальпией растворения называется изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в таком количестве чистого растворителя, которое необходимо для образования насыщенного раствора (при данной температуре).

Дифференциальной (или парциальной) теплотой растворения

$$\Delta_{sol}\bar{H}_2$$

называется изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в бесконечно большом количестве раствора заданной концентрации. При этом концентрация раствора остается неизменной или, точнее, возрастает на бесконечно малую величину, которой можно пренебречь. Дифференциальная теплота растворения зависит от температуры и концентрации.

Дифференциальная теплота растворения 1 моль вещества в бесконечно большом количестве бесконечно разбавленного раствора совпада-

ет с первой интегральной теплотой растворения. Дифференциальная теплота растворения 1 моль вещества в бесконечно большом количестве насыщенного раствора называется *последней теплотой растворения*.

На практике именно величину последней теплоты растворения используют для характеристики растворимости твердых веществ в жидкостях при образовании реальных растворов, при этом уравнение растворимости принимает вид

$$\left(\frac{\partial \ln a_2^{nac}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_{sol} \bar{H}_2^{nac}}{RT^2}. \quad (9.13)$$

Величина последней теплоты растворения зависит не только от природы растворяемого вещества, но и от природы растворителя и присутствия в растворе посторонних веществ, поэтому она может быть как больше, так и меньше нуля. Значит, неидеальная растворимость твердых веществ может как увеличиваться, так и уменьшаться с ростом температуры.

Следует отметить, что сам процесс растворения 1 моль твердого вещества в бесконечно большом количестве насыщенного раствора можно представить в виде суммы двух процессов: плавления 1 моль твердого вещества и смешения полученной жидкости с исходным жидким раствором, то есть

$$\Delta_{sol} \bar{H}_2^{nac} = \Delta_{fus} H_{m,2} + \Delta_{mix} H. \quad (9.14)$$

При образовании идеального раствора энтальпия смешения равна нулю и

$$\Delta_{sol} \bar{H}_2^{nac} = \Delta_{fus} H_{m,2},$$

активность растворенного вещества равна его мольной доле

$$a_2^{nac} = x_2^{nac},$$

поэтому уравнение (9.13) преобразуется в уравнение Шредера вида (9.6).

Разделим переменные в уравнении (9.13) и затем проинтегрируем полученное выражение в пределах от T_1 до T_2 , в результате получим

$$\begin{aligned} \int_{a_2^{nac}(T_1)}^{a_2^{nac}(T_2)} d \ln a_2^{nac} &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{sol} \bar{H}_2^{nac}}{RT^2} dT, \\ \ln \frac{a_2^{nac}(T_2)}{a_2^{nac}(T_1)} &= \frac{\Delta_{sol} \bar{H}_2^{nac}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \end{aligned} \quad (9.15)$$

Левая часть уравнения (9.15) представляет собой логарифм отношения растворимостей вещества при двух температурах. Насыщенные растворы труднорастворимых солей являются очень разбавленными и для них отношение активностей в первом приближении можно заменить отношением концентраций, тогда

$$\ln \frac{C_2^{nac}(T_2)}{C_2^{nac}(T_1)} = \frac{\Delta_{sol} \bar{H}_2^{nac}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Зная температурную зависимость концентрации насыщенного раствора труднорастворимой соли, можно определить ее последнюю (дифференциальную) теплоту растворения.

В заключение следует отметить, что растворы заданной концентрации можно получить, растворяя жидкие, твердые или газообразные вещества в растворителе или разбавляя концентрированный раствор. Тепловой эффект взаимодействия раствора данной концентрации с чистым растворителем называется *энтальпией разбавления (разведения)* и обозначается символом

$$\Delta_{dil} H.$$

Если раствор, содержащий 1 моль растворенного вещества, разбавляется от данной исходной до бесконечно малой концентрации (с образованием бесконечно разбавленного раствора), то энтальпия разбавления называется *интегральной*. Если к бесконечно большому количеству раствора добавляется 1 моль чистого растворителя, то тепловой эффект процесса называется *дифференциальной теплотой разбавления*.

КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Физические и химические свойства растворов разнообразны. Они отличаются по цвету, удельному весу, удельной электропроводности, показателю преломления, температуре кипения и замерзания. В отдельную группу из всего многообразия свойств растворов выделяют такие свойства, которые прямо пропорционально зависят от концентрации растворенного вещества, точнее, от количества частиц растворенного вещества, но нет от его природы. Эти свойства растворов называют *коллигативными* (зависящими от числа молекул). Обычно выделяют четыре коллигативные свойства растворов: понижение давления пара растворителя, понижение температуры замерзания, повышение точки кипения и осмотическое давление. Основным коллигативным свойством раствора является понижение давления пара растворителя над раствором, а остальные являются следствием из него.

При изучении коллигативных свойств растворов обычно принимают два ограничения. Во-первых, растворенное вещество является нелетучим и, следовательно, в паре присутствует только растворитель. Во-вторых, растворенное вещество не образует с растворителем твердых растворов (не растворимо в твердом растворителе). С термодинамической точки зрения уменьшение давления насыщенного пара растворите-

ля над раствором обусловлено уменьшением химического потенциала растворителя в присутствии растворенного вещества (иначе раствор не образовывался бы). Уменьшение химического потенциала растворителя приводит к понижению температуры замерзания и повышению температуры кипения растворов, а также возникновению осмотического давления. Найдем количественную связь между указанными свойствами.

9.2. Понижение температуры замерзания растворов. Криоскопия.

Жидкость начинает замерзать, когда химические потенциалы компонента в жидкой и твердой фазах становятся одинаковыми. Поэтому *под температурой замерзания раствора понимается температура, при которой устанавливается равновесие между кристаллами растворителя и раствором*, фактически при этой температуре раствор становится насыщенным относительно растворителя. Из равенства химических потенциалов растворителя в твердой фазе и жидком растворе в точке замерзания следует, что при температуре замерзания давление пара растворителя над раствором и над кристаллами одинаково.

Итак, если твердая фаза представлена только кристаллами чистого растворителя, то при температуре замерзания раствора

$$\mu_1(p-p) = \mu_1^*(кр). \quad (9.16)$$

Если к тому же раствор достаточно разбавлен или идеален, то парциальное давление пара растворителя подчиняется закону Рауля и

$$\mu_1^*(кр) = \mu_1(p-p) = \mu_1^*(ж) + RT \ln x_1. \quad (9.17)$$

Произведем преобразования уравнения (9.17), аналогичные представленным в п. 9.1 при выводе уравнения идеальной растворимости твердых тел, в результате получим:

$$\begin{aligned} \mu_1^*(ж) - \mu_1^*(кр) &= -RT \ln x_1, \\ \mu_1^*(ж) - \mu_1^*(кр) &= G_{m,1}^*(ж) - G_{m,1}^*(кр) = \Delta_{fus} G_{m,1} = -RT \ln x_1, \\ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_{fus} G_{m,1}}{T} \right)_p &= -\frac{\Delta_{fus} H_{m,1}}{T^2}, \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-RT \ln x_1}{T} \right)_p = -\frac{\Delta_{fus} H_{m,1}}{T^2} \\ \left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_p &= \frac{\Delta_{fus} H_{m,1}}{RT^2}, \end{aligned} \quad (9.18)$$

$$\int_{x_1=1}^{x_1} d \ln x_1 = \int_{T_{f,1}^*}^{T_f} \frac{\Delta_{fus} H_{m,1}}{RT^2} dT,$$

$$\ln x_1 = \frac{\Delta_{fus} H_{m,1}}{R} \left(\frac{1}{T_{f,1}^*} - \frac{1}{T_f} \right), \quad (9.19)$$

где $T_{f,1}^*$ и T_f – температуры замерзания чистого растворителя и раствора соответственно (нижний индекс f от англ. «freezing»).

Поскольку для растворов $\ln x_1 < 0$, а $\Delta_{\text{fus}} H_{m,1} > 0$, то

$$\left(\frac{1}{T_{f,1}^*} - \frac{1}{T_f} \right) < 0 \text{ и } T_{f,1}^* > T_f.$$

Температура замерзания чистого растворителя всегда выше, чем температура замерзания раствора. При этом в рамках принятых допущений температура замерзания раствора зависит от его концентрации (молярной доли растворителя) и от свойств растворителя (температуры замерзания и энтальпии плавления).

Для бинарных растворов уравнение (9.19) можно записать в следующем виде:

$$\ln(1 - x_2) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1} (T_f - T_{f,1}^*)}{RT_{f,1}^* T_f} = - \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1} (T_{f,1}^* - T_f)}{RT_{f,1}^* T_f},$$

$$T_{f,1}^* - T_f = \Delta T_f = -\ln(1 - x_2) \frac{RT_{f,1}^* T_f}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}, \quad (9.20)$$

где ΔT_f – понижение температуры замерзания раствора. В разбавленных растворах $x_1 \gg x_2$, x_2 и ΔT_f – малые величины, поэтому

$$-\ln(1 - x_2) = x_2 + \frac{x_2^2}{2!} + \frac{x_2^3}{3!} + \dots \cong x_2, \quad T_{f,1}^* T_f \cong (T_{f,1}^*)^2,$$

и уравнение (9.20) принимает вид

$$\Delta T_f = \frac{R(T_{f,1}^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}} x_2. \quad (9.21)$$

В разбавленных растворах молярная доля растворенного вещества и его молярность (m_2 , моль·кг⁻¹) связаны соотношением

$$x_2 = \frac{m_2}{m_2 + 1000/M_1} \cong \frac{m_2 M_1}{1000},$$

где M_1 – молярная масса растворителя. Поэтому

$$\Delta T_f = \left[\frac{R(T_{f,1}^*)^2 M_1}{1000 \cdot \Delta_{\text{fus}} H_{m,1}} \right] m_2 = K m_2, \quad (9.22)$$

где

$$K = \frac{R(T_{f,1}^*)^2 M_1}{1000 \cdot \Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}.$$

Величину K называют *криоскопической постоянной растворителя* или *моляльным понижением температуры замерзания раствора* (если $m_2 = 1$, то $\Delta T_f = K$). Например, криоскопическая постоянная воды равна 1.86, бензола – 5.12, циклогексана – 20.0.

В случае бинарного раствора по уравнению (9.22) можно определить молярную массу растворенного вещества M_2 . Обозначим через g_1 и g_2 массы (г) растворителя и растворенного вещества. Тогда g_2/M_2 молей растворенного вещества содержатся в g_1 г растворителя; а m_2 молей растворенного вещества содержатся в 1000 граммах растворителя. Следовательно,

$$\frac{g_2}{M_2} 1000 = m_2 g_1, \quad M_2 = \frac{1000 g_2}{m_2 g_1}.$$

Поскольку

$$m_2 = \Delta T_f / K,$$

то

$$M_2 = \frac{1000 K g_2}{g_1 \Delta T_f}. \quad (9.23)$$

Метод определения молярной массы растворенного вещества, основанный на явлении понижения температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем, называется **криоскопическим** или просто **криоскопией**. Надежные результаты по этому методу получаются, если, во-первых, при растворении исследуемого вещества не происходит диссоциация или ассоциация его молекул и, во-вторых, используются растворители с высокими значениями криоскопических постоянных.

В растворах электролитов диссоциация растворенного вещества приводит к увеличению числа частиц в растворе по сравнению с их исходным количеством, поэтому уравнение (9.22) принимает вид

$$\Delta T_f = i K m_2, \quad (9.24)$$

где i – *изотонический коэффициент Вант-Гоффа*, показывающий, во сколько раз увеличилось число частиц в растворе вследствие диссоциации. Уравнение (9.24) позволяет определить экспериментальное значение изотонического коэффициента раствора электролита известной моляльности на основе опытной величины понижения его температуры замерзания. Теоретическое значение изотонического коэффициента Вант-Гоффа может быть рассчитано по формуле:

$$i = 1 + \alpha(v - 1), \quad (9.25)$$

где α – степень диссоциации; v – число ионов, на которые распадается исходная частица. Отличия опытных значений изотонического коэффициента от теоретических обусловлены электростатическим взаимодействием

вию ионов в растворах электролитов. Так, например, для растворов сильных электролитов $\alpha = 1$ и согласно уравнению (9.25) i должен быть равен v , а на практике i всегда меньше v .

Уравнения (9.18) и (9.19), справедливые для предельно разбавленных и идеальных растворов, могут быть формально использованы и для реальных растворов при замене мольной доли растворителя на его активность. Соответствующие уравнения имеют вид

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}{RT^2}, \quad (9.26)$$

$$\ln a_1 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}{R} \left(\frac{1}{T_{f,1}^*} - \frac{1}{T_f} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}{RT_{f,1}^* T_f} (T_f - T_{f,1}^*), \quad (9.27)$$

$$-\ln a_1 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}{RT_{f,1}^* T_f} \Delta T_f \approx \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}{R(T_{f,1}^*)^2} \Delta T_f. \quad (9.28)$$

Уравнения (9.27) и (9.28) могут быть использованы для определения активности растворителя.

9.3. Повышение температуры кипения растворов нелетучих веществ. Эбулиоскопия.

Раствор, как и любая жидкость, кипит, когда давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению. Поскольку растворенное вещество нелетуче, пар над раствором содержит только растворитель. Давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда меньше давления насыщенного пара над чистым растворителем при той же температуре, поэтому раствор кипит при более высокой температуре по сравнению с чистым растворителем.

В случае идеальных и предельно разбавленных растворов для растворителя выполняется закон Рауля, поэтому в точке кипения раствора

$$P_{\text{вн}} = P_1 = P_1^* x_1, \quad (9.29)$$

где $P_{\text{вн}}$ – внешнее давление. Проведем логарифмирование (9.29) и затем дифференцирование полученного выражения по температуре:

$$d \ln P_1^* + d \ln x_1 = d \ln P_{\text{вн}}, \quad \frac{d \ln P_1^*}{dT} + \frac{d \ln x_1}{dT} = \frac{d \ln P_{\text{вн}}}{dT}.$$

Поскольку внешнее давление не зависит от температуры, то

$$\begin{aligned} \frac{d \ln P_{\text{вн}}}{dT} &= 0, \\ \frac{d \ln x_1}{dT} &= - \frac{d \ln P_1^*}{dT}. \end{aligned} \quad (9.30)$$

По уравнению Клапейрона – Клаузиуса

$$\frac{d \ln P_1^*}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m},1}}{RT^2}, \quad (9.31)$$

тогда

$$\frac{d \ln x_1}{dT} = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m},1}}{RT^2}. \quad (9.32)$$

Разделим переменные и проинтегрируем выражение (9.32) при условии, что энтальпия испарения не зависит от температуры:

$$\int_{x_1=1}^{x_2} d \ln x_1 = - \int_{T_{\text{b},1}}^{T_{\text{b}}} \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m},1}}{RT^2} dT, \quad (9.33)$$

$$\ln x_1 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m},1}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{b}}} - \frac{1}{T_{\text{b},1}^*} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m},1} (T_{\text{b},1}^* - T_{\text{b}})}{R T_{\text{b}} T_{\text{b},1}^*},$$

$$-\ln(1 - x_2) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m},1} \cdot (T_{\text{b}} - T_{\text{b},1}^*)}{R T_{\text{b}} T_{\text{b},1}^*} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m},1}}{R T_{\text{b}} T_{\text{b},1}^*} \Delta T_{\text{b}}, \quad (9.34)$$

где $T_{\text{b},1}^*$ и T_{b} – температуры кипения чистого растворителя и раствора; $\Delta T_{\text{b}} = (T_{\text{b}} - T_{\text{b},1}^*)$ – повышение температуры кипения раствора.

Для разбавленных растворов можно принять (см. п. 9.2), что

$$-\ln(1 - x_2) \cong x_2, \quad T_{\text{b}} T_{\text{b},1}^* \cong (T_{\text{b},1}^*)^2, \quad x_2 \cong \frac{m_2 M_1}{1000},$$

тогда

$$\Delta T_{\text{b}} = \frac{R (T_{\text{b},1}^*)^2}{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m},1}} x_2, \quad (9.35)$$

$$\Delta T_{\text{b}} = \left[\frac{R (T_{\text{b},1}^*)^2 M_1}{1000 \cdot \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m},1}} \right] m_2 = E m_2, \quad (9.36)$$

где

$$E = \frac{R (T_{\text{b},1}^*)^2 M_1}{1000 \cdot \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m},1}}.$$

Величину E называют *эбулиоскопической постоянной растворителя* или *молярным повышением температуры кипения раствора* (если $m_2 = 1$, то $\Delta T_{\text{b}} = E$). Значение E определяется только свойствами растворителя.

Метод определения молярной массы растворенного вещества, основанный на явлении повышения температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем, называется **эбулиоскопическим** или

просто *эбулиоскопией*. Формула для расчета молярной массы аналогична выражению (9.23):

$$M_2 = \frac{1000 E g_2}{g_1 \Delta T_b}. \quad (9.37)$$

Результаты эбулиоскопических определений, как правило, менее точны по сравнению с криоскопическими измерениями, поскольку эбулиоскопические постоянные меньше криоскопических (например, для воды они равны 0.52 и 1.86 соответственно).

Для растворов электролитов по повышению температуры кипения раствора можно определить изотонический коэффициент и далее оценить степень диссоциации, поскольку

$$\Delta T_b = i E m_2, \quad i = 1 + \alpha(v - 1). \quad (9.38)$$

Для реальных растворов уравнения (9.32) и (9.33), справедливые для предельно разбавленных и идеальных растворов, принимают вид:

$$\frac{d \ln a_1}{dT} = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}}{RT^2}, \quad (9.39)$$

$$\ln a_1 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_{b,1}^*} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1} (T_{b,1}^* - T_b)}{R T_b T_{b,1}^*}, \quad (9.40)$$

$$- \ln a_1 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}}{R T_{b,1}^* T_b} \Delta T_b \cong \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}}{R (T_{b,1}^*)^2} \Delta T_b. \quad (9.41)$$

Уравнение (9.41) позволяет рассчитать активность растворителя на основе опытной величины повышения температуры кипения раствора.

Уменьшение давления насыщенного пара растворителя над раствором обусловлено уменьшением химического потенциала растворителя в присутствии растворенного вещества. На рис. 9.1 представлена температурная зависимость давления насыщенного пара над чистым твердым и жидким растворителем (кривые DO и OA) и его парциального давления пара над растворами разных составов (кривые $O'B$ и $O''C$). Точки A , B и C являются нормальными точками кипения чистого растворителя и растворов, а соответствующие им температуры – нормальными температурами кипения. Из рис. 9.1 видно, что температуры кипения растворов T_b' и T_b'' выше температуры кипения чистого растворителя T_b .

Точка O соответствует равновесию между кристаллической и жидкой фазами чистого растворителя (фактически это температура замерзания чистого растворителя). Температурная зависимость давления пара над чистым переохлажденным жидким растворителем представлена кривой $A'O$, а над переохлажденными растворами – кривыми $B'O'$ и $C'O''$.

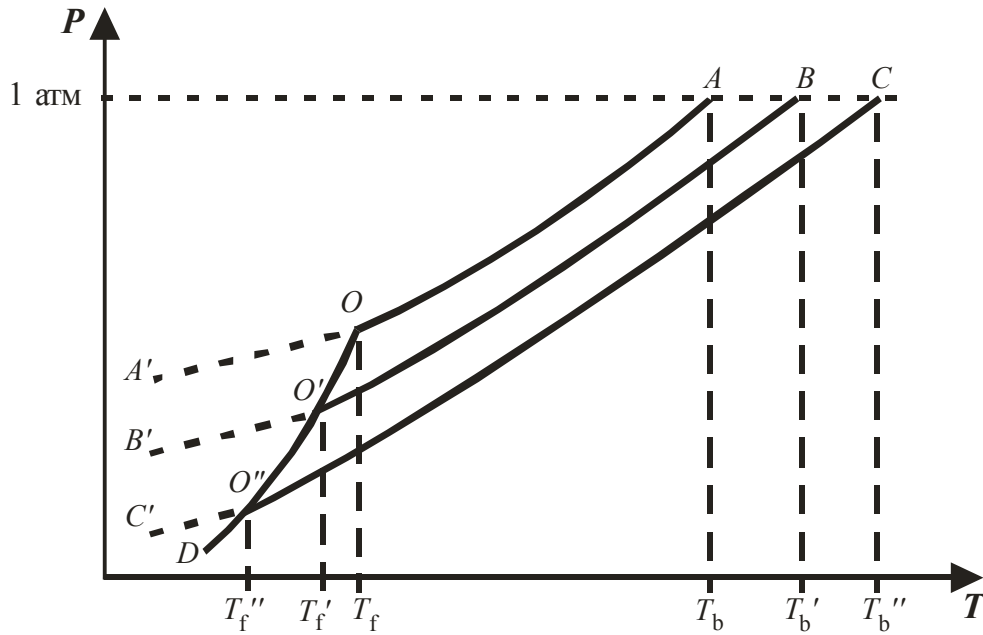


Рис. 9.1. Зависимости давления насыщенного пара растворителя над чистым веществом и растворами от температуры.

Кристаллы растворителя будут находиться в равновесии с раствором тогда, когда давления пара растворителя над твердой и жидкой фазами будут равны. Это условие выполняется в точках O' и O'' – точках пересечения кривой DO и кривых $B'B$ и $C'C$. Температуры T_f' и T_f'' , соответствующие этим точкам, являются температурами замерзания растворов и, как видно из рис. 9.1, они меньше температуры замерзания T_f для чистого растворителя.

9.4. Термодинамика осмотического давления.

Если растворитель и раствор разделены полупроницаемой (т. е. проницаемой только для молекул растворителя) мембраной, то в силу различия химических потенциалов растворителя в растворе и чистого растворителя

$$\mu_1(p-p) < \mu_1^*(ж)$$

через мембрану будет наблюдаться массоперенос (диффузия) растворителя в раствор. Например, если трубку, заполненную раствором сахара, отделить от воды полупроницаемой мембраной (которая пропускает только молекулы воды, но не сахара), то начнется диффузия молекул воды в раствор и уровень жидкости в трубке станет подниматься. Это поднятие уровня жидкости приведет к увеличению давления в нижней части раствора и, следовательно, увеличению химического потенциала раство-

рителя. При некоторой высоте столба раствора в трубке химические потенциалы чистой воды и воды в нижней части раствора станут равны, скорости диффузии воды из наружного сосуда во внутренний и обратно сравняются и подъём жидкости в трубке прекратится (система придёт в равновесие).

Явление самопроизвольного перехода растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой мембраной, называется **осмосом**. Сила, действующая на единицу площади мембраны и заставляющая переходить растворитель в раствор, называется **осмотическим давлением** и обозначается π . Другими словами, осмотическое давление – это давление, которое нужно приложить в процессе осмоса к раствору, чтобы привести его уровень к уровню чистого растворителя.

Количественная зависимость для осмотического давления разбавленных растворов впервые была предложена Вант-Гоффом (1885):

$$\pi = C_2 RT \quad \text{или} \quad \pi = \frac{n_2}{V} RT, \quad (9.42)$$

где C_2 – молярная концентрация растворенного вещества ($\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$); n_2 – химическое количество (моль) растворенного вещества; V – объем раствора (м^3). Осмотическое давление в разбавленных растворах численно равно тому давлению, которое производило бы то же число молекул растворенного вещества, если бы оно в виде идеального газа занимало при данной температуре объем, равный объему раствора. (Кстати, первая Нобелевская премия по химии в 1901 году была присуждена именно Якобу Хенрику Вант-Гоффу за открытие законов химической динамики и осмотического давления в растворах).

Следует отметить, что аналогия между уравнением Вант-Гоффа и уравнением состояния идеального газа случайна и не имеет существенного значения. Осмотическое давление является тем добавочным давлением, которое увеличивает химический потенциал растворителя в растворе и этим компенсирует уменьшение химического потенциала растворителя, вызванное растворением второго компонента. Такая компенсация создает возможность равновесия раствора с чистым растворителем в особых условиях наличия полупроницаемой перегородки. Без этой перегородки осмотическое давление отсутствует.

Итак, по условию равновесия при постоянной температуре в рассматриваемой системе

$$\mu_1^*(P_{\text{вн}}) = \mu_1(x_1, P_2) \quad \text{и} \quad d\mu_1^*(P_{\text{вн}}) = d\mu_1(x_1, P_2),$$

где $\mu_1^*(P_{\text{вн}})$ – химический потенциал чистого растворителя при данной температуре и внешнем давлении $P_{\text{вн}}$; $\mu_1(P_2)$ – химический потенциал

растворителя в растворе, зависящий от состава раствора (x_1) и давления P_2 , равного сумме внешнего и осмотического давлений:

$$P_2 = P_{\text{вн}} + \pi.$$

Найдем зависимость осмотического давления от состава раствора (x_1) при постоянном внешнем давлении ($P_{\text{вн}} = \text{const}$) и заданной температуре ($T = \text{const}$). При указанных условиях химический потенциал чистого растворителя остается постоянным, следовательно

$$d\mu_1^*(P_{\text{вн}}) = d\mu_1(x_1, P_2) = 0$$

или просто

$$d\mu_1^* = d\mu_1 = 0.$$

Химический потенциал растворителя в растворе зависит от x_1 и давления P_2 , поэтому

$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{P_2, T} dx_1 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P_2} \right)_{x_1, T} dP_2 = 0. \quad (9.43)$$

Определим, чему равны частные производные в (9.43). Поскольку

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P, T} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P_2} \right)_T = V,$$

то

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P_2} \right)_{x_1, T} = \frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \partial P_2} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{P_2, T} = \bar{V}_1. \quad (9.44)$$

Далее, поскольку в реальном жидком растворе

$$\mu_1 = \mu_1^*(\text{ж}) + RT \ln a_1,$$

то

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{P_2, T} = RT \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right)_{P_2, T}. \quad (9.45)$$

При подстановке полученных выражений (9.44) и (9.45) в уравнение (9.43) получаем:

$$\begin{aligned} RT \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right)_{P_2, T} dx_1 + \bar{V}_1 dP_2 &= 0, \\ dP_2 &= -\frac{RT}{\bar{V}_1} \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right)_{P_2, T} dx_1 = -\frac{RT}{\bar{V}_1} d \ln a_1. \end{aligned} \quad (9.46)$$

При интегрировании выражения (9.46) от $P_2 = P_{\text{вн}}$ и $a_1 = 1$ ($x_1 = 1$) до $P_2 = (P_{\text{вн}} + \pi)$ и a_1 в предположении, что парциальный молярный объем растворителя остается постоянным, получаем:

$$\int_{P_{\text{вн}}}^{P_{\text{вн}}+\pi} dP_2 = -\frac{RT}{V_1} \int_{a_1=1}^{a_1} d \ln a_1 ,$$

$$\pi = -\frac{RT}{V_1} \ln a_1 . \quad (9.47)$$

Поскольку для реальных растворов

$$a_1 = \frac{P_1}{P_1^*} ,$$

то уравнение осмотического давления принимает вид

$$\pi = -\frac{RT}{V_1} \ln \frac{P_1}{P_1^*} . \quad (9.48)$$

В случае идеальных и предельно разбавленных растворов для растворителя выполняется закон Рауля

$$x_1 = \frac{P_1}{P_1^*} ,$$

поэтому

$$\pi = -\frac{RT}{V_1} \ln x_1 . \quad (9.49)$$

Значит, осмотические давления реального ($\pi_{\text{реал}}$) и идеального ($\pi_{\text{ид}}$) растворов с одной и той же концентрацией растворенного вещества не равны между собой. Указанное различие характеризуется *осмотическим коэффициентом*, равным

$$g = \frac{\pi_{\text{реал}}}{\pi_{\text{ид}}} . \quad (9.50)$$

Найдем связь между коэффициентом активности растворителя и осмотическим коэффициентом раствора:

$$\begin{aligned} \pi_{\text{реал}} &= g \pi_{\text{ид}} , \\ -\frac{RT}{V_1} \ln a_1 &= -g \frac{RT}{V_1} \ln x_1 , \\ -\ln a_1 &= -\ln x_1 - \ln \gamma_1 = -g \ln x_1 , \\ -\ln \gamma_1 &= (1 - g) \ln x_1 , \\ \ln \gamma_1 &= (g - 1) \ln x_1 . \end{aligned} \quad (9.51)$$

Для разбавленных бинарных растворов, в которых растворитель подчиняется закону Рауля, справедливо, что

$$\frac{P_1}{P_1^*} = x_1 = (1 - x_2) ,$$

и поэтому уравнение (9.48) принимает вид

$$\pi = -\frac{RT}{V_1} \ln x_1 = -\frac{RT}{V_1} \ln (1 - x_2). \quad (9.52)$$

С учетом того, что для разбавленных растворов

$$-\ln(1 - x_2) \cong x_2 \quad \text{и} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \frac{n_2}{n_1},$$

и объем раствора приближенно равен объему растворителя

$$V \cong n_1 \bar{V}_1,$$

уравнение (9.52) преобразуется в уравнение Вант-Гоффа:

$$\pi \cong \frac{RT}{V_1} x_2 \cong \frac{RT}{V_1} \frac{n_2}{n_1} \cong \frac{n_2}{V} RT = C_2 RT. \quad (9.53)$$

Отметим, что осмотическое давление 1 молярного раствора равно примерно 25 атм. Осмотические эффекты чрезвычайно важны в биологических системах, поскольку большинство биологических мембран – стенки кишечника, стенки клеток – полупроницаемы. Слишком большой градиент концентрации приводит к разрыву или высушиванию клетки. Очень эффективным осмотическим устройством является человеческая почка. В почке кровь и моча движутся навстречу друг другу с противоположных сторон ряда полупроницаемых мембран, которые позволяют ненужным ионам и низкомолекулярным продуктам обмена веществ перейти из крови в мочу, а другим, нужным ионам (например, Na^+ и Cl^-) перейти обратно из мочи в кровь.

Измерение осмотического давления растворов полимеров очень удобно для измерения их средней молярной массы, поскольку из уравнения Вант-Гоффа следует, что

$$\bar{M}_2 = \frac{g_2 RT}{\pi V}, \quad (9.54)$$

где g_2 – навеска полимера, V – объем растворителя.

Растворы с одинаковыми значениями осмотического давления называются *изотоническими*.

9.5. Коллигативные свойства разбавленных растворов.

Зависимость коллигативных свойств разбавленных растворов от концентрации выражается простыми линейными уравнениями. Остановимся на каждом из них подробнее.

1. *Понижение давления пара растворителя над раствором.* Закон Рауля, которому подчиняется растворитель в разбавленных растворах, можно представить в следующем виде:

$$P_1 = P_1^* x_1 = P_1^* (1 - x_2) = P_1^* - P_1^* x_2, \quad x_2 \cong \frac{m_2 M_1}{1000},$$

$$P_1^* - P_1 = \Delta P_1 = P_1^* x_2 \cong \left[\frac{P_1^* M_1}{1000} \right] m_2 = K_v m_2, \quad (9.55)$$

где постоянная K_v определяется только свойствами растворителя и температуры.

2. *Понижение температуры замерзания раствора.* Для разбавленных растворов

$$\Delta T_f = T_{f,1}^* - T_f = \left[\frac{R(T_{f,1}^*)^2 M_1}{1000 \cdot \Delta_{\text{fus}} H_{m,1}} \right] m_2 = K m_2,$$

где криоскопическая постоянная K определяется только свойствами растворителя.

3. *Повышение температуры кипения раствора нелетучего вещества.* Для разбавленных растворов

$$\Delta T_b = T_b - T_{b,1}^* = \left[\frac{R(T_{b,1}^*)^2 M_1}{1000 \cdot \Delta_{\text{vap}} H_{m,1}} \right] m_2 = E m_2,$$

где эбулиоскопическая постоянная E определяется только свойствами растворителя.

4. *Осмотическое давление раствора.* Для разбавленных растворов можно принять, что объем раствора равен объему растворителя, тогда

$$C_2 = \frac{m_2}{V} \cong \frac{m_2}{\frac{1000}{M_1} \cdot V_{m,1}^*} = \frac{M_1}{1000 V_{m,1}^*} m_2,$$

где $V_{m,1}^*$ – молярный объем растворителя.

Следовательно, уравнение Вант-Гоффа для осмотического давления разбавленных растворов можно записать следующим образом:

$$\pi = C_2 RT \cong \left[\frac{RT M_1}{1000 V_{m,1}^*} \right] m_2 = K_{\text{осм}} m_2, \quad (9.56)$$

где постоянная $K_{\text{осм}}$ определяется только свойствами растворителя и температуры.

Итак, рассмотренные свойства (понижение давления пара растворителя, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения раствора нелетучих веществ и осмотическое давление) целиком определяются для разбавленных растворов свойствами растворителя и температуры и линейно зависят только от количества молей растворен-

ного вещества, но не от его природы. Именно такие свойства, линейно зависящие от моляльности, и называются коллигативными.

Следует отметить, что если растворенное вещество диссоциирует (растворы электролитов) или ассоциирует (водные растворы органических кислот) в растворе, то в вышеприведенные формулы вводится изотонический коэффициент:

$$\Delta P_1 = iK_v m_2, \quad \Delta T_f = iK m_2, \quad \Delta T_b = iE m_2, \quad \pi = iK_{осм} m_2.$$

9.6. Методы определения активностей в бинарных растворах.

В бинарных растворах активность растворителя можно определить следующими, обоснованными в п. 8.10 и 9.2 – 9.4, основными методами:

1. по измерению давления пара растворителя над раствором:

$$a_1 = \frac{P_1}{P_1^*};$$

2. по измерению температуры замерзания раствора:

$$\ln a_1 = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}{R(T_{f,1}^*)^2} \Delta T_f = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}{R(T_{f,1}^*)^2} (T_{f,1}^* - T_f);$$

3. по измерению температуры кипения раствора:

$$\ln a_1 = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}}{R(T_{b,1}^*)^2} \Delta T_b = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}}{R(T_{b,1}^*)^2} (T_b - T_{b,1}^*);$$

4. по измерению осмотического давления раствора:

$$\ln a_1 = -\frac{\pi \bar{V}_1}{RT};$$

Наиболее чувствительным из представленных методов является способ определения активности растворителя по осмотическому давлению. Так, например, коллигативные свойства разбавленного бинарного водного раствора с моляльностью $m_2 = 0,001$ моль·кг⁻¹ равны:

$$\Delta P_1 = K_v m_2 = \left[\frac{P_1^* M_1}{1000} \right] m_2 = \left[\frac{2337 \cdot 18.02}{1000} \right] \cdot 10^{-3} \cong 0.042 \text{ Па (при } 20^\circ \text{C)},$$

$$\Delta T_f = K m_2 = 1.86 \cdot 10^{-3} \cong 0.0019 \text{ К};$$

$$\Delta T_b = E m_2 = 0.52 \cdot 10^{-3} \cong 0.0005 \text{ К};$$

$$\pi = K_{осм} m_2 = \left[\frac{RT M_1}{1000 \bar{V}_{m,1}^*} \right] m_2 = \left[\frac{8.314 \cdot 293.15 \cdot 18.02}{1000 \cdot 18.05 \cdot 10^{-6}} \right] \cdot 10^{-3} = 2433 \text{ Па}.$$

Активность растворенного вещества в бинарном растворе можно найти следующими методами:

ГЛАВА 10

ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ БЕЗ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

10.1. Правило фаз Гиббса

Если гомогенная однокомпонентная система находится в равновесии, то ее состояние определяется значениями двух независимых переменных (параметров), так как величина третьей переменной определяется по уравнению состояния

$$\varphi(P, V, T) = 0.$$

Если в однокомпонентной системе находятся в равновесии две фазы, то ее состояние уже определяется только одной независимой переменной, поскольку появляется еще одно уравнение связи (уравнение Клапейрона – Клаузиуса, связывающее температуру и давление)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}.$$

В точке пересечения кривых, построенных по уравнению Клапейрона – Клаузиуса для равновесия двух фаз с третьей (например, жидкость – пар и кристалл – пар), все три фазы находятся в равновесии. Эта точка жестко фиксирована и в ней нет ни одной независимой переменной. Точку равновесия трех фаз в однокомпонентной системе называют *тройной точкой*.

Определим **число степеней свободы** (ν) одно- и многокомпонентных гетерогенных систем как *число независимых термодинамических параметров, определяющих состояние системы, изменение которых в определенных пределах не вызывает исчезновения одних и образование других фаз*. Для однокомпонентной равновесной системы число степеней свободы в зависимости от числа фаз определяется исходя из уравнений связи, для многокомпонентных систем необходимо найти общее решение проблемы, а именно установить связь между числом компонентов в системе (K), числом равновесных фаз (Φ) и числом степеней свободы системы (ν).

Рассмотрим систему, содержащую K компонентов и состоящую из Φ фаз, находящихся в равновесии между собой. Состав каждой из фаз определяется концентрациями $(K - 1)$ компонентов, а так как число всех фаз равно Φ , то состав всей системы определяется $\Phi(K - 1)$ концентрациями всех компонентов. Для полного описания состояния системы необходимо учесть ещё и внешние параметры (температура и давление). Таким образом, общее число переменных равно $\Phi(K - 1) + 2$.

Условием равновесия гетерогенной системы из Φ фаз и K компонентов является постоянство температуры и давления, а также равенство всех химических потенциалов каждого из компонентов во всех фазах. Следовательно,

по условию механического равновесия

$$P^{\text{I}} = P^{\text{II}} = \dots = P^{\Phi} ;$$

по условию термического равновесия

$$T^{\text{I}} = T^{\text{II}} = \dots = T^{\Phi} ;$$

по условию химического равновесия

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{\Pi} = \dots = \mu_1^{\Phi} \\ \mu_2^I &= \mu_2^{\Pi} = \dots = \mu_2^{\Phi} \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_K^I &= \mu_K^{\Pi} = \dots = \mu_K^{\Phi} \end{aligned} \right\} \quad (10.1)$$

В равенствах (10.1) верхние индексы обозначают номера фаз, нижние индексы относятся к компонентам.

Каждое значение химического потенциала μ_i является функцией температуры, давления и концентрации всех компонентов. Например, для двухкомпонентной системы

$$\mu_i = f(T, P, x_1, x_2).$$

Следовательно, каждое равенство из (10.1), например,

$$\mu_1^I = \mu_1^{II},$$

представляет собой уравнение, связывающее переменные системы. Эти уравнения (уравнения связи) уменьшают число независимых переменных, характеризующих систему. Число этих уравнений равно $K(\Phi - 1)$.

Итак, число действительно независимых переменных (число степеней свободы) многокомпонентной системы равно

$$v = \Phi(K-1) + 2 - K(\Phi-1), \quad (10.2)$$

откуда

$$v = K + 2 - \Phi. \quad (10.3)$$

Последнее соотношение было получено Дж. Гиббсом и носит название **правила фаз Гиббса**: *число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только давление и температура, равно числу компонентов системы плюс два, минус число фаз*. Данному правилу подчиняются все равновесные системы, состоящие из любого числа фаз и любого числа веществ.

Перепишем уравнение (10.3) в виде

$$\Phi + v = K + 2, \quad (10.4)$$

тогда при $\nu = 0$ (минимальное число степеней свободы) находим, что

$$\Phi_{\max} = K + 2, \quad (10.5)$$

т. е. *максимальное число фаз в гетерогенной системе при равновесии равно числу компонентов плюс два*. Таким образом, в однокомпонентной системе максимально могут находиться в равновесии три фазы, в двухкомпонентной – четыре и т. д.

Следует отметить, что если значение одного из внешних параметров фиксируется ($P = \text{const}$ или $T = \text{const}$), то число степеней свободы системы уменьшается на единицу и правило фаз Гиббса записывается следующим образом:

$$\nu = K + 1 - \Phi. \quad (10.6)$$

Далее, если в гетерогенной системе две фазы совпадают по составу, то для концентраций компонентов появляются дополнительные уравнения связи типа

$$x_2^{\text{I}} = x_2^{\text{II}}.$$

В общем случае число таких уравнений связи равно $(K - 1)$ и число степеней свободы определяется выражением

$$\nu = K + 2 - \Phi - (K - 1) = 1 + 2 - \Phi = 3 - \Phi. \quad (10.7)$$

Итак, система, в которой две фазы совпадают по составу (например, азеотроп), будет вести себя как однокомпонентная независимо от числа компонентов.

Если в системе совпадают по составу три фазы, то

$$\nu = K + 2 - \Phi - 2(K - 1) = 4 - K - \Phi. \quad (10.8)$$

Для нульвариантной (инвариантной) системы $\nu = 0$, поэтому

$$\Phi_{\max} = 4 - K.$$

Если система однокомпонентная ($K = 1$), то $\Phi_{\max} = 3$. Если система двухкомпонентная, то $\Phi_{\max} = 2$, однако это противоречит условию поставленной задачи: $\Phi = 3$. Поэтому *три фазы, совпадающие по составу, могут существовать только в однокомпонентной системе* (тройная точка).

10.2. Диаграммы равновесия однокомпонентных систем

Для описания состояния закрытой однокомпонентной системы достаточно трех переменных: температуры, давления и молярного объема (или обратной ему величины – молярности). Поэтому диаграмма состояния такой системы представляет собой *пространственную диаграмму*, построенную в прямоугольных осях координат: по одной оси откладываются значения температуры, по другой – значения давления, по третьей – молярный объем. Если система гомогенна, то с помощью одной выбранной фигуративной точки фазы задаются как условия сущест-

ования системы (температура и давление), так и отвечающий этим условиям молярный объем системы. Если система гетерогенна (распадается на несколько фаз), то фигуративная точка системы описывает лишь усредненный молярный объем вещества во всей системе. Каждой фазе в этом случае соответствует своя особая фигуративная точка и состояние всей системы описывается совокупностью нескольких фигуративных точек отдельных фаз. Фигуративные точки, охватывающие все возможные сочетания P , V и T вещества в данной фазе, образуют некоторую поверхность, называемую *полем существования данной фазы*. Сочетания подобных полей и образуют объемную диаграмму состояния.

Объемная диаграмма состояния слишком громоздка и недостаточно удобна в работе, поэтому на практике вместо полной объемной диаграммы пользуются ее проекциями на одну из трех плоскостей, проходящих через оси координат. Чаще всего пользуются проекцией, построенной в координатах давление – температура. Данная проекция позволяет ответить на вопрос, в каком состоянии находится вещество при заданных условиях (T и P). Молярные объемы фаз на этой проекции никак не отражаются, они должны быть рассчитаны (при необходимости) из термического уравнения состояния.

По правилу фаз Гиббса для однокомпонентной системы ($K = 1$):

1. Если $\Phi = 1$, то $\nu = 2$ и давление и температуру можно изменять произвольным образом.

2. Если $\Phi = 2$, то $\nu = 1$, следовательно, давление может изменяться независимо, а температура – нет, она становится функцией давления (зависимым параметром): $T = f(P)$.

3. Если $\Phi = 3$, то $\nu = 0$ и температура и давление строго определены. Малейшее изменение любой из этих величин приведет к исчезновению одной или двух фаз.

На рис. 10.1 приведена диаграмма состояния воды (проекция давление – температура) в области низких и средних давлений и температур, на которой выделяются три области существования льда, жидкости и пара. Рассмотрим эту диаграмму более подробно.

1. Однофазным системам на плоской диаграмме состояния отвечают области (поля) диаграммы, заключенные между двумя кривыми двухфазных систем. В таких системах можно изменять одновременно и независимо друг от друга температуру и давление, не изменяя числа и вида фаз в системе ($\nu = 2$ при $\Phi = 1$).

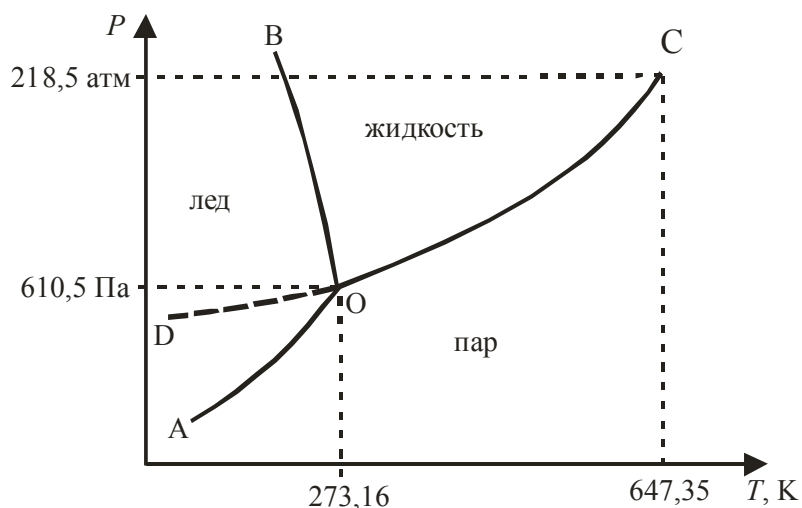


Рис. 10.1. Диаграмма состояния воды при невысоких давлениях (схема).

2. Двухфазные системы представлены на плоскости линиями, разграничивающими поля диаграммы состояния. Так, кривая ОС (*линия испарения*) отвечает равновесным системам, состоящим из жидкости и пара; кривая ОА (*линия сублимации*, или *возгонки*) – равновесным системам, состоящим из пара и льда; и кривая ОВ (*линия плавления*) – равновесным системам, состоящим из льда и жидкой воды. Число степеней свободы в таких системах равно

$$\nu = 1 + 2 - 2 = 1,$$

т. е. можно изменять одну из переменных величин (P или T), не изменяя числа и вида фаз в системе. Такие системы называются двухфазными одновариантными (моновариантными).

Кривые ОС и ОА представляют собой зависимость давления насыщенного пара над жидкой водой и льдом, соответственно, а линия ОВ – зависимость температуры плавления льда от давления. Для воды (как и для галлия, висмута и некоторых других веществ) характерен наклон линии ОВ влево, что отвечает понижению температуры плавления льда (модификация I) при повышении давления.

Кривая OD является продолжением кривой ОС и определяет давление пара над переохлажденной жидкой водой. На участке OD вода и пар находятся в «чуждой» им области – метастабильном состоянии (состоянии, отвечающем неустойчивому равновесию). Химический потенциал переохлажденной жидкой воды больше, чем для льда при той же температуре, поэтому она самопроизвольно переходит в более стабильное состояние – кристаллическое.

Линия испарения ОС заканчивается *критической точкой* С, соответствующей состоянию равновесной двухфазной системы, где все тер-

модинамические свойства жидкости и пара тождественны (исчезают различия между жидкостью и паром). Выше критической температуры (температура критической точки C) вода не может быть жидкой ни при каких давлениях.

3. Трехфазная система представлена точкой сосуществования льда, жидкости и пара – тройной точкой O с координатами $T = 273,16$ К и $P = 610,5$ Па. Для этой точки $\Phi = 3$ и $\nu = 0$. Значения P и T строго определены, система нонвариантна. Повышение температуры при постоянном давлении или понижение давления при постоянной температуре переводит систему в состояние пара. Повышение давления при постоянной температуре переводит систему в состояние жидкой воды, а понижение температуры при постоянном давлении – в состояние льда.

Следует отметить, что при высоких давлениях для воды установлено существование еще семи кристаллических модификаций (льда), из которых четыре могут находиться в устойчивом равновесии с жидкой водой. Интересно, что температуры плавления модификаций льда III, V, VI и VII повышаются с увеличением давления, поскольку для них

$$V_m(\text{ж}) > V_m(\text{кр}), \quad \Delta_{\text{fus}} V_m > 0, \quad \frac{dT_{\text{fus}}}{dP} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{T_{\text{fus}} \Delta_{\text{fus}} V_m} > 0.$$

Рассмотрим в качестве примера и диаграмму состояния углекислого газа (рис. 10.2), которую анализируют тем же образом, что и диаграмму состояния воды. На указанной диаграмме:

АО – линия возгонки, соответствующая процессу $\text{CO}_2(\text{тв}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{г})$;

ОВ – линия плавления, соответствующая процессу $\text{CO}_2(\text{тв}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{ж})$;

ОС – линия испарения, соответствующая процессу $\text{CO}_2(\text{ж}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{г})$;

О – тройная точка, отвечающая равновесию между тремя фазами. Координаты тройной точки диоксида углерода: $T = 216,55$ К, $P = 5,11$ атм.

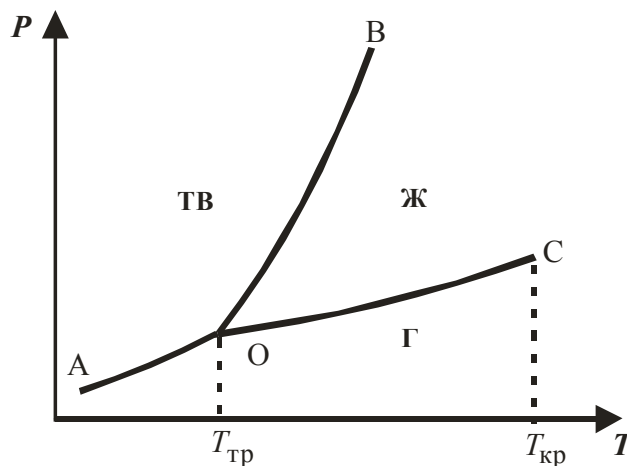


Рис. 10.2. Диаграмма состояния диоксида углерода (схема).

Важным отличием диаграммы состояния углекислого газа от диаграммы состояния воды является наклон кривой плавления (ОВ). В отличие от кривой плавления воды (которая наклонена влево), кривая плавления углекислого газа имеет наклон *вправо*. При увеличении внешнего давления температура плавления углекислого газа увеличивается.

Несколько более сложные диаграммы состояния имеют вещества, образующие несколько кристаллических модификаций: например, сера, фазовая диаграмма которой представлена на рис. 10.3. Для таких веществ характерно наличие метастабильных двухфазных и трехфазных равновесий (метастабильные системы – системы, находящиеся в состоянии относительной устойчивости). Например, быстрый нагрев ромбической серы приводит к тому, что при температуре твердофазного перехода она переходит в перегретое метастабильное состояние, а не превращается в моноклинную модификацию. Если же моноклинная сера нагревается до температуры плавления, то ее перегрев невозможен – дальнейшее подведение теплоты приводит к немедленному разрушению кристаллической решетки.

На диаграмме состояния серы (см. рис. 10.3):

1. Стабильным однофазным системам соответствуют четыре области: выше и левее кривой ABDE (ромбическая сера $S_{\text{ромб}}$), BDCB (моноклинная сера $S_{\text{мон}}$), правее и выше кривой EDCK (жидкая сера $S_{\text{ж}}$) и ниже кривой ABCK (газообразная сера $S_{\text{г}}$).

2. Двухфазным стабильным системам соответствуют кривые AB ($S_{\text{ромб}} \leftrightarrow S_{\text{г}}$), BC ($S_{\text{мон}} \leftrightarrow S_{\text{г}}$), CK ($S_{\text{ж}} \leftrightarrow S_{\text{г}}$), BD ($S_{\text{ромб}} \leftrightarrow S_{\text{мон}}$), CD ($S_{\text{мон}} \leftrightarrow S_{\text{ж}}$) и DE ($S_{\text{ромб}} \leftrightarrow S_{\text{ж}}$).

3. Трехфазным стабильным системам соответствуют три тройные точки: В ($S_{\text{ромб}} \leftrightarrow S_{\text{мон}} \leftrightarrow S_{\text{г}}$), С ($S_{\text{мон}} \leftrightarrow S_{\text{ж}} \leftrightarrow S_{\text{г}}$), D ($S_{\text{ромб}} \leftrightarrow S_{\text{мон}} \leftrightarrow S_{\text{ж}}$).

4. Двухфазным метастабильным системам соответствуют следующие пунктирные кривые: ВО, отвечающая равновесию $S_{\text{ромб}}$ (перегретая) $\leftrightarrow S_{\text{г}}$ (пересыщенная относительно $S_{\text{мон}}$), ОС – для равновесия $S_{\text{ж}}$ (переохлажденная) $\leftrightarrow S_{\text{г}}$ (пересыщенная относительно $S_{\text{мон}}$) и OD – для системы $S_{\text{ромб}}$ (перегретая) $\leftrightarrow S_{\text{ж}}$ (переохлажденная).

5. Тройная точка О соответствует метастабильной трехфазной системе $S_{\text{ромб}}$ (перегретая) $\leftrightarrow S_{\text{ж}}$ (переохлажденная) $\leftrightarrow S_{\text{г}}$ (пересыщенная относительно $S_{\text{мон}}$). В указанной точке химические потенциалы всех трех неустойчивых фаз равны и превышают химический потенциал наиболее устойчивой для этой области модификации – моноклинной серы.

6. Однофазным метастабильным бивариантным системам соответствуют поля BOD (перегретая $S_{\text{ромб}}$), COD (переохлажденная $S_{\text{ж}}$) и BOC – (пересыщенная относительно $S_{\text{мон}}$ газообразная сера $S_{\text{г}}$).

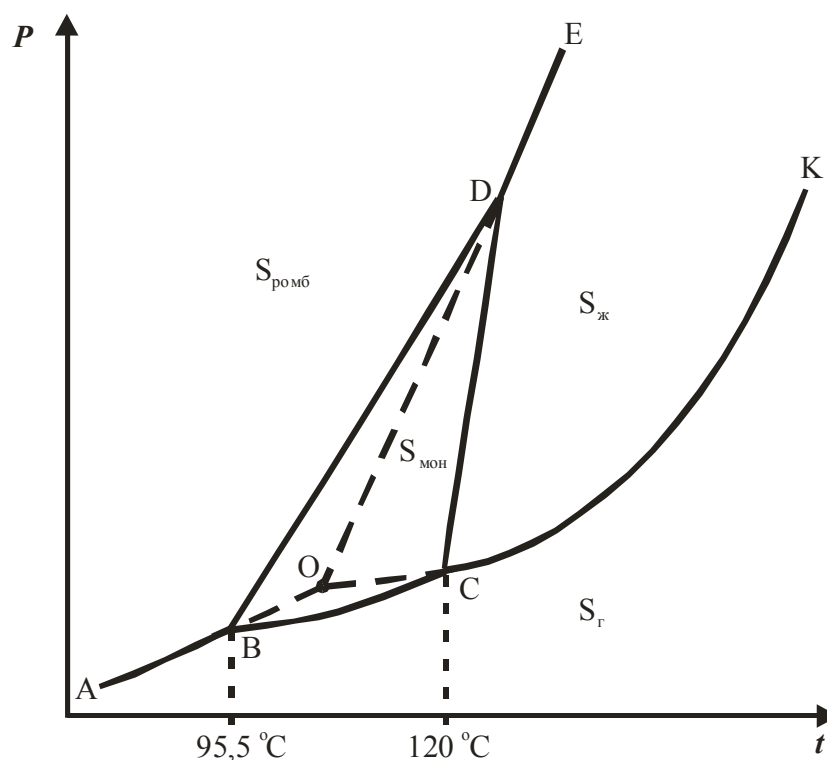


Рис. 10.3. Диаграмма состояния серы (схема).

Энантиотропные и монокотропные превращения. Когда вещество может существовать в нескольких (двух и более) кристаллических формах, то имеется температура перехода, выше которой устойчивой является одна из модификаций, а ниже – вторая. Если при температуре перехода превращение одной твердой модификации в другую может самопроизвольно протекать как в прямом, так и в обратном направлениях, то переход называется *энантиотропным*. Энантиотропные превращения наблюдаются только в таких системах, для которых температура взаимного перехода модификаций меньше температур плавления этих кристаллических форм. Пример энантиотропного превращения – переход ромбическая сера ($S_{\text{ромб}}$) \leftrightarrow моноклинная сера ($S_{\text{мон}}$) при $T_{\text{тр}} = 95,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Гораздо реже встречаются системы, где самопроизвольные превращения одной кристаллической модификации в другую при любых условиях идут только в одном направлении (односторонние превращения). Превращения такого типа называются *монокотропными*. В таких системах переход от высокотемпературной к низкотемпературной модификации напрямую не происходит, тогда как обратный переход осуществляется и протекает тем быстрее, чем выше температура. Примером такого превращения может служить переход белый фосфор ($P_{\text{бел}}$) \leftrightarrow красный фосфор ($P_{\text{красн}}$) при $T_{\text{тр}} = 44 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

10.3. Диаграммы плавкости (растворимости) двухкомпонентных систем

Для двухкомпонентных гомогенных систем ($\Phi = 1$) по правилу фаз Гиббса получаем

$$\nu = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 1 = 3. \quad (10.9)$$

Для описания фазового состояния таких систем достаточно трёх независимых переменных: давления, температуры и концентрации (мольной доли одного из компонентов), и в общем случае надо использовать объёмную диаграмму. Чтобы свести её к плоской, необходимо сократить число переменных, т. е. зафиксировать один из параметров – либо температуру, либо давление. При этом вместо полной трехмерной диаграммы равновесия будет рассматриваться только ее сечение плоскостью $T = \text{const}$, или $P = \text{const}$. При изучении равновесия в бинарных конденсированных системах (равновесия жидкой фазы с твердыми фазами) чаще всего строят диаграммы «температура кристаллизации (плавления) – состав» при постоянном давлении (обычно $P = 1$ атм). Такие фазовые диаграммы описывают зависимости температуры начала кристаллизации расплава от его состава и называются *диаграммами растворимости*, или *плавкости*. Правило фаз Гиббса для двухкомпонентных систем при $P = \text{const}$ записывается в виде

$$\nu = K + 1 - \Phi = 3 - \Phi. \quad (10.10)$$

Рассмотрим наиболее распространенные типы диаграмм плавкости.

10.3.1. Диаграмма состояния (плавкости) двухкомпонентных систем с одной фазой переменного состава

Подобные диаграммы состояния характерны для систем, компоненты которых неограниченно растворимы в жидком состоянии (при смешении жидких компонентов образуются гомогенные растворы во всей области концентраций), но полностью нерастворимы в твердом состоянии (не образуют твердых растворов и химических соединений). Примерами таких систем являются $\text{Cd} - \text{Bi}$, $\text{KCl} - \text{LiCl}$. На рис. 10.4 представлена принципиальная схема диаграммы плавкости описанной системы, которую часто называют *диаграммой состояния с простой эвтектикой*. В случае, когда компоненты не образуют химических соединений и твердых растворов, добавки одного из компонентов всегда понижают температуру кристаллизации другого компонента, т. е. если к жидкому компоненту А добавить растворимый в нем компонент В, то температура начала кристаллизации такого расплава будет ниже температуры плавления чистого компонента А (явление понижения температуры замерзания растворов).

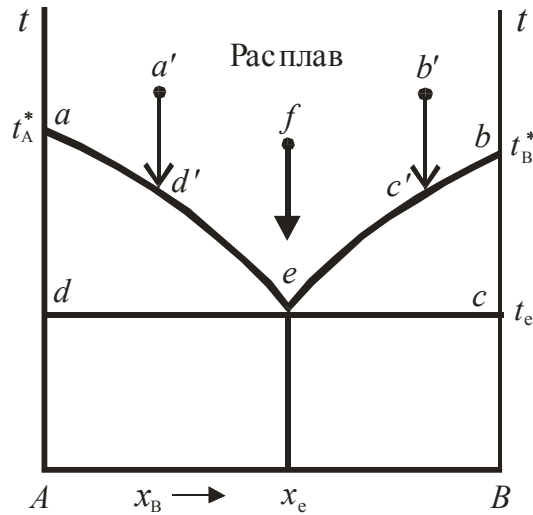


Рис. 10.4. Диаграмма плавления двухкомпонентной системы с простой эвтектикой.

На диаграмме 10.4 это понижение проявляется на кривых ae и be – кривых ликвидуса, показывающих зависимости температуры начала кристаллизации смесей от состава. Выше линий ae и be система может находиться только в расплавленном состоянии. Кривые ликвидуса для идеальных жидких растворов рассчитываются по уравнению Шредера

$$\left(\frac{\partial \ln x_2^{\text{нас}}}{\partial T} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m},2}}{RT^2}.$$

Точка e , являющаяся точкой пересечения кривых ликвидуса, называется *эвтектической точкой*, ей соответствует самая низкая температура кристаллизации смеси (*эвтектическая температура* t_e).

В эвтектической точке сосуществуют три фазы (чистые кристаллы A и B и расплав состава x_e), поэтому в ней система инвариантна:

$$\nu = 2 + 1 - 3 = 0.$$

Затвердевшая смесь, соответствующая составу x_e , называется *эвтектической смесью* или *эвтектикой*. При постоянном давлении температура и состав эвтектики постоянны и определяются только природой системы. При этом следует помнить, что эвтектика – не твердый раствор, а микрогетерогенная смесь кристаллов. Эвтектические смеси льда и неорганических солей называют криогидратами.

Линия, отвечающая температурам конца кристаллизации расплавов, называется *линией* (кривой) *солидуса*. На рис. 10.4 она представлена изотермой dec . Области диаграммы aed и bec – гетерогенны. Если фигуративная точка находится в одной из этих областей, то система моновариантна и представлена двумя равновесными фазами: кристаллами одно-

го из компонентов и жидким расплавом определенного состава. В гетерогенной области состав расплава зависит от температуры системы (уравнением связи между ними является уравнение Шредера или аналогичное ему уравнение для реальных растворов). Так, если охлаждать расплав, соответствующий точке a' (см. рис. 10.4), то вплоть до точки d' система будет оставаться гомогенной. В точке d' расплав становится насыщенным относительно компонента А и в системе появляются первые кристаллы твердой фазы (кристаллы А). При дальнейшем понижении температуры система остается гетерогенной, при этом состав расплава меняется с температурой по кривой ae . В точке e расплав становится насыщенным и относительно компонента В, поэтому при эвтектической температуре система трехфазна и инварианта. При последующем понижении температуры кристаллизуется эвтектическая смесь. При охлаждении расплава состава x_e от температуры, соответствующей точке f , система вплоть до точки e остается однофазной. Если же исходить из точки b' , то в точке c' в системе появляются кристаллы В, а при дальнейшем понижении температуры состав равновесного с кристаллами В расплава изменяется по кривой be . Таким образом, поле диаграммы $Adex_e$ представляет собой область существования системы в виде твердых смесей кристаллов А и эвтектики, а поле $x_{ec}eB$ – в виде твердых смесей кристаллов В и эвтектики.

10.3.2. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях

Принципиальная диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях представлена на рис. 10.5. Такие диаграммы состояния характерны для систем, компоненты которых могут образовывать не только жидкие, но и твердые растворы во всей области концентраций. На приведенной диаграмме верхняя кривая (кривая ликвидуса) описывает зависимость температуры кристаллизации от состава расплава, нижняя кривая (кривая солидуса) — зависимость температуры плавления от состава твердого раствора. Если исходить из точки a' (расплав состава n_a) и понижать температуру, то в точке a расплав будет предельно насыщен относительно твердого раствора состава n_b , соответствующего точке b .

В случае неидеальности жидкого раствора, образуемого компонентами, на диаграмме состояния могут появляться экстремумы: например, на диаграммах состояния систем Cu – Au и Co – Cr есть минимумы температуры плавления.

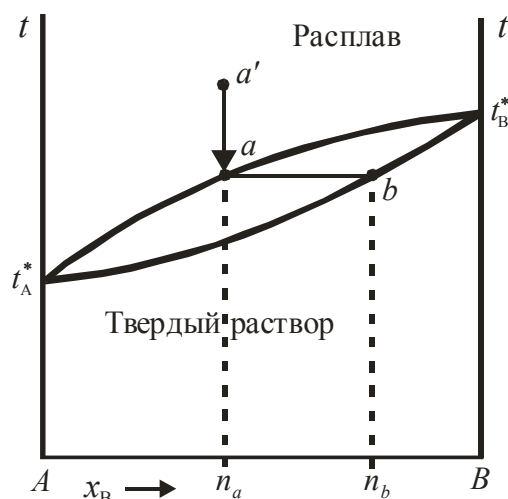


Рис. 10.5. Диаграмма плавкости бинарной системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях

Твердые растворы образуются при кристаллизации жидких расплавов или при растворении газов в твердых веществах. Наиболее распространены твердые растворы замещения и внедрения, различающиеся по расположению растворенного вещества в кристаллической решетке растворителя.

При образовании *твердых растворов замещения* сохраняется структура кристаллической решетки растворителя, при этом атомы, молекулы или ионы в ее узлах замещаются частицами другого вещества. Существование таких растворов возможно, если оба вещества имеют не только близкие по структуре кристаллические решетки, но и близкие валентности, электроотрицательности и размеры частиц. По приближенному правилу В. Юм-Розери твердые растворы замещения образуются в тех случаях, когда размеры частиц двух веществ отличаются не более чем на 15 %. Компоненты, образующие такие растворы, часто неограниченно растворимы друг в друге (т. е. образуют непрерывный ряд твердых растворов). Тип решетки и число частиц в кристаллической решетке остаются неизменными, но изменяются ее объем и плотность. Примерами систем с непрерывным рядом твердых растворов замещения являются Ag – Au, Au – Cu, KCl – KBr.

Твердые растворы внедрения получают путем внедрения частиц растворенного вещества в междоузлия кристаллической решетки растворителя и образуются в тех случаях, когда размеры частиц внедряемого вещества В меньше размеров частиц растворителя А. Обычно выполняется следующее соотношение:

$$r_B \leq 0,6 r_A .$$

Подобные растворы возникают при растворении неметаллов (углерода, кислорода, бора, кремния и т.д.) в металлах. Поскольку внедрение новых частиц в промежутки между атомами металла сопровождается деформацией кристаллической решетки, то область существования твердых растворов внедрения ограничена (компоненты образуют прерывный ряд твердых растворов) и, как правило, невелика. Число частиц в элементарной кристаллической ячейке и ее объем при образовании таких растворов увеличиваются.

10.3.3. Диаграммы плавкости бинарных систем с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и ограниченной растворимостью в твердом состоянии

Среди бинарных систем, в которых возможно образование твердых растворов, преобладают системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Принципиальная диаграмма состояния подобных систем приведена на рис. 10.6.

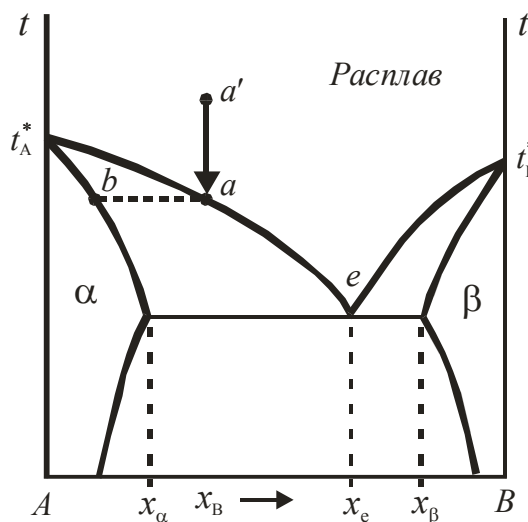


Рис. 10.6. Диаграмма состояния бинарной системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

На представленной диаграмме области α и β соответствуют областям существования гомогенных твердых растворов В в А (α) и А в В (β), соответственно, состав которых зависит от температуры. При охлаждении системы по пути $a' \rightarrow a$ в точке a расплав становится насыщенным относительно твердого раствора α , который и выделяется при дальнейшей потере системой теплоты. Поскольку твердый раствор α богаче компонентом А, то расплав (точка a) и равновесный с ним твердый раствор (точка b) по мере понижения температуры обогащается компонентом В.

В точке эвтектики e расплав находится в равновесии с двумя твёрдыми растворами состава x_α и x_β . В этой точке в равновесии находится три фазы, система инвариантна, состав эвтектического расплава x_e и равновесных с ним твердых растворов поддерживается постоянным в течение всего процесса кристаллизации.

Диаграммы состояния типа 10.6 имеют многие металлические и солевые системы, например, $\text{Cu} - \text{Ag}$, $\text{Pb} - \text{Sn}$, $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$.

10.3.4. Диаграммы плавкости бинарных систем с образованием химического соединения, плавящегося конгруэнтно

Диаграммы состояния такого типа характерны для систем, в которых исходные компоненты А и В образуют одно прочное химическое соединение A_mB_n , плавящееся без разложения (конгруэнтно) и не растворимое в компонентах А и В в твердом состоянии.

Во многих случаях кривая ликвидуса двухкомпонентных систем, в отличие от диаграмм 10.4 – 10.6, имеет один (рис. 10.7) или даже несколько максимумов. Поскольку температура затвердевания любого вещества понижается при добавлении к нему других компонентов, то форму таких кривых можно объяснить лишь тем, что в точке максимума образуется химическое соединение. Температура плавления такого соединения понижается при добавлении к нему как компонента А, так и компонента В. Если образовавшееся химическое соединение A_mB_n устойчиво как в твердом, так и в жидком состояниях (например, для систем H_2O и FeCl_3 , уксусная кислота и мочевины), т. е. обладает определенной температурой плавления, то точку максимума называют *конгруэнтной*. Иными словами, плавление химических соединений, при котором состав твёрдой фазы одинаков с составом расплава, называется *конгруэнтным*. Примерами систем с одним конгруэнтно плавящимся соединением являются $\text{Sn} - \text{Mg}$, $\text{Mg} - \text{Si}$ и $\text{CaCl}_2 - \text{KCl}$.

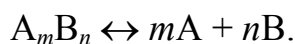
Конгруэнтной точкой на диаграмме 10.7 является фигуративная точка c . В ней система условно инвариантна

$$\nu = K + 1 - \Phi = 1 + 1 - 2 = 0.$$

Фигуративные точки, лежащие на линии cd , соответствуют твердому химическому соединению при различных температурах:

$$\nu = K + 1 - \Phi = 1 + 1 - 1 = 1.$$

В различных системах вид максимума на кривой ликвидуса разный и зависит от степени диссоциации соединения при температуре плавления по схеме



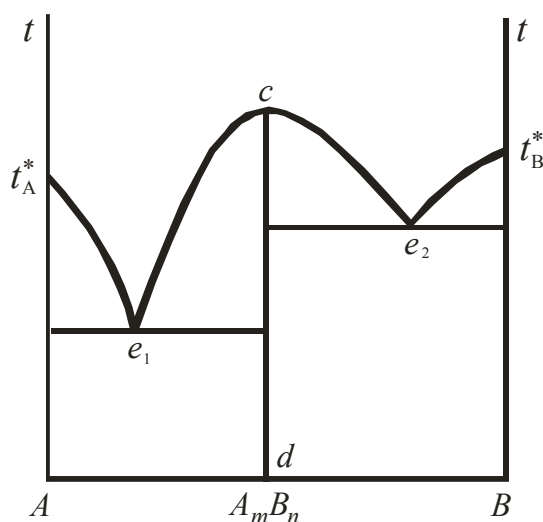


Рис. 10.7. Диаграмма плавкости бинарной системы с конгруэнтной точкой плавления

Чем больше степень диссоциации химического соединения, тем более пологим будет максимум на кривой ликвидуса (соответственно, чем меньше степень диссоциации, тем острее максимум). Радиус кривизны максимума r и степень диссоциации химического соединения α связаны между собой следующим приближенным соотношением:

$$r = \frac{\alpha \Delta_{\text{fus}} S(A_m B_n)}{8RT_{\text{fus}}},$$

где $\Delta_{\text{fus}} S(A_m B_n)$ и T_{fus} – энтропия и температура плавления соединения.

Результатом частичной диссоциации химического соединения (см. рис. 10.7) является то, что в расплаве левее линии cd присутствуют некоторые количества компонента В, а правее – некоторые количества компонента А.

Если степень диссоциации химического соединения равна нулю, то на кривой ликвидуса наблюдается острый максимум. Фигуративная точка c , отвечающая недиссоциированному химическому соединению, называется сингулярной или дальтоновской точкой, а само соединение – *дальтони́дом*. Характерным признаком образования дальтони́дов является то, что их состав не зависит от внешних условий, определяющих равновесие (температура или давление). Примерами систем с образованием дальтони́дов являются $\text{Mg} - \text{Ag}$, $\text{Mg} - \text{Au}$, $\text{Au} - \text{Zn}$.

Если на кривой ликвидуса имеется пологий максимум, не соответствующий простому стехиометрическому соотношению исходных компонентов и смещающийся при изменении внешних параметров (например, давления), то твердое соединение в таких системах называется *бертолли́дом*. Бертоллиды – твердые фазы переменного состава, стоящие на

границе между химическими соединениями и твердыми растворами. Примерами систем с образованием бертоллидов являются Pb – Na, Al – Fe и Fe – Sb.

Итак, если соединение A_mB_n имеет определенную точку плавления и ведет себя как индивидуальное химическое соединение, то общая диаграмма состояния (см. рис. 10.7) как бы разделяется на две диаграммы: первая диаграмма – левее линии cd , относящаяся к системе А и A_mB_n (эвтектическая точка e_1); вторая диаграмма – правее линии cd , относящаяся к системе В и A_mB_n (эвтектическая точка e_2).

Если исходные компоненты А и В образуют несколько химических соединений, плавящихся конгруэнтно, на диаграмме плавкости каждому из них соответствует свой максимум. Примерами таких систем являются Ag – Ca, Cu – Mg и Al_2O_3 – CaO.

10.3.5. Диаграммы плавкости бинарных систем с образованием химического соединения, плавящегося инконгруэнтно

Часто химическое соединение, образованное компонентами А и В, распадается до того, как будет достигнута его точка плавления. Плавление, при котором состав кристаллической фазы не совпадает с составом расплава, называется *инконгруэнтным*. В этом случае химическое соединение может существовать только в соприкосновении с расплавом, содержащим избыток одного из компонентов. На кривой ликвидуса вместо максимума появляется точка перегиба. Диаграммы состояния подобного типа называют диаграммами состояния со скрытым максимумом.

Рассмотрим диаграмму состояния системы с инконгруэнтной точкой плавления (рис. 10.8). Линия dD отвечает составу образовавшегося химического соединения D. Участок пунктирной кривой cdl практически неосуществим, так как при температуре выше t_c химическое соединение неустойчиво и распадается на две фазы: расплав состава x_c ($x_c < x_d$) и кристаллы В. Точка c не является точкой плавления: в ней состав расплава (x_c) отличен от состава твёрдой фазы (x_d). Поэтому ее называют точкой превращения или *перитектической точкой*. В точке c система условно инвариантна

$$\nu = K + 1 - \Phi = 2 + 1 - 3 = 0,$$

так как в ней сосуществуют три фазы (расплав, кристаллы D и В).

Из всех расплавов, точки составов которых располагаются на кривой от точки e (эвтектики) до точки c (перитектической), кристаллизуется химическое соединение D. Если состав системы x_i , то процесс выделения кристаллов В по линии bc будет завершаться при t_c с образованием химического соединения D и исчезновением кристаллов В. Дальнейшее

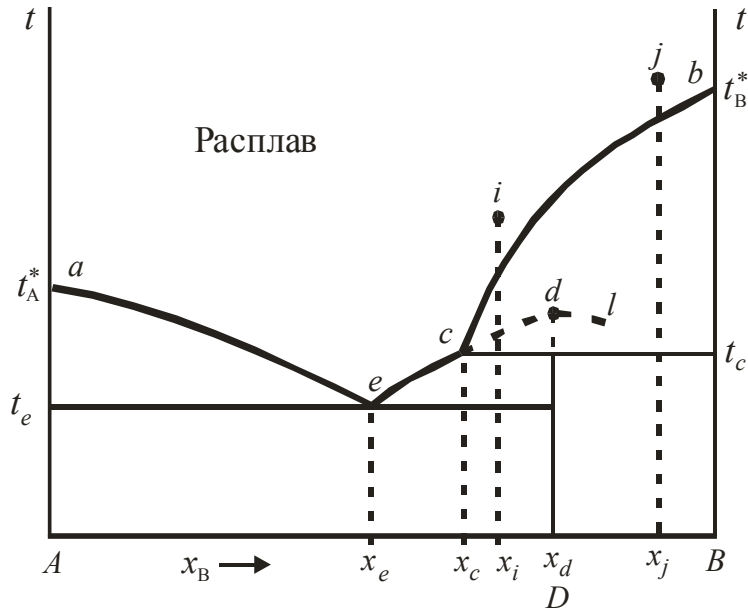


Рис. 10.8. Диаграмма плавкости бинарной системы с образованием химического соединения D, плавящегося конгруэнтно

охлаждение системы состава x_i до температуры t_e приводит к кристаллизации тонкой эвтектической смеси из A и D наряду с образовавшимися ранее крупными кристаллами D. Если же охлаждается расплав состава x_j , то образование D при t_c будет сопровождаться уменьшением числа образовавшихся при $t > t_c$ кристаллов B за счёт перехода некоторой их части в расплав. При охлаждении системы состава x_j ниже t_c из расплава наряду с кристаллами B будут выделяться кристаллы D.

Примерами систем с одним инконгруэнтно плавящимся соединением являются системы K – Na, Au – Sb и $C_6H_5I - SbCl_3$.

Относительные количества кристаллизующихся веществ при рассмотрении различных диаграмм плавкости вычисляются по правилу рычага. Диаграмма равновесия позволяет определять не только число фаз и степеней свободы в некоторой фигуративной точке, но и состав системы, т. е. относительные количества фаз, сосуществующих в гетерогенной системе при равновесии. Так, например, система, представленная точкой h на рис. 10.9 и имеющая валовый состав x_h , состоит из двух равновесных фаз: расплава состава x_r и кристаллов чистого компонента A. Согласно правилу рычага массы (химические количества) расплава $n_{ж}$ и твёрдой фазы $n_{ТВ}$ относятся как длины противоположных плеч рычага:

$$\frac{n_{ж}}{n_{ТВ}} = \frac{x_h}{x_r - x_h}.$$

Для случая, представленного на рис. 10.9, масса расплава больше массы кристаллов компонента A.

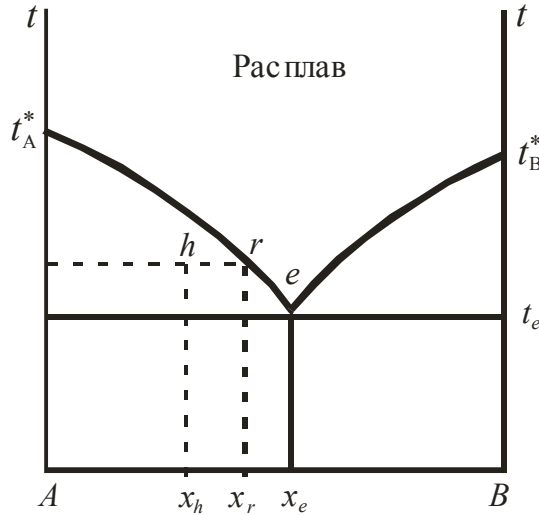


Рис. 10.9. Применение правила рычага к диаграммам состояния двухкомпонентных систем.

10.4. Понятие о диаграммах состояния трехкомпонентных систем

Для трехкомпонентной системы, на равновесие которой из внешних параметров влияют давление и температура, по правилу фаз Гиббса

$$\nu = K + 2 - \Phi = 3 + 2 - \Phi = 5 - \Phi.$$

Максимальное число фаз в тройной системе равно $\Phi_{\max} = 5$ (при $\nu = 0$), а максимальное число степеней свободы равно $\nu_{\max} = 4$ (при $\Phi = 1$). Следовательно, независимыми переменными могут быть температура, давление и мольные доли двух из трех компонентов. При выбранных параметрах (P, T, x_1, x_2) полная диаграмма состояния должна быть четырехмерной. Поэтому состояние тройной системы обычно рассматривается при постоянном давлении, что позволяет построить трехмерную пространственную диаграмму состояния в виде трехгранной призмы. Основанием этой призмы служит треугольник состава, а по высоте откладывается температура. При $P = \text{const}$ для трехкомпонентной системы

$$\nu_{\text{усл}} = K + 1 - \Phi = 4 - \Phi.$$

Наиболее часто при изучении равновесия в тройных системах фиксируется не только давление, но и температура. В этом случае плоская диаграмма состояния будет представлять собой сечение трехгранной призмы, параллельное основанию (диаграмме состава). При постоянных давлении и температуре для тройной системы

$$\nu_{\text{усл}} = K + 0 - \Phi = 3 - \Phi.$$

Для графического изображения состава трехкомпонентных систем при постоянных P и T чаще всего применяются треугольные диаграммы,

построенные по методу Гиббса и по методу Розебума и обычно называемые *треугольниками Гиббса и Розебума* (рис. 10.10). В обоих методах используются свойства равностороннего треугольника. С помощью треугольных диаграмм Гиббса и Розебума исследуют диаграммы состояния солевых и минеральных систем, жидких систем (включая расплавы), состоящих из частично смешивающихся компонентов.

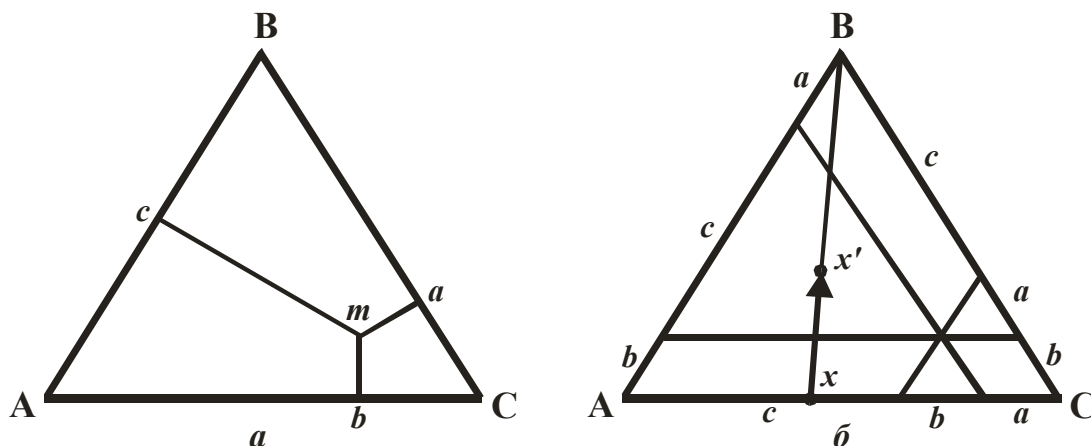


Рис. 10.10. Треугольные диаграммы состояния тройной системы по Гиббсу (а) и Розебуму (б).

При изображении трехкомпонентной системы с помощью треугольника Гиббса (рис. 10.10, а) за единицу (100 %) принята высота, при этом используется следующее свойство равностороннего треугольника: сумма перпендикуляров, опущенных из данной точки на стороны треугольника, равна его высоте.

Содержание данного компонента в точке m (например, A) определяется отрезком перпендикуляра ma , опущенного на сторону, противоположную вершине A ($B - mB$, $C - mC$). При этом $ma + mb + mc = 100\%$.

При изображении трехкомпонентной системы с помощью треугольника Розебума (рис. 10.10, б) за единицу (100 %) принимается сторона треугольника. При этом используется следующее свойство равностороннего треугольника: если через данную точку внутри треугольника провести линии, параллельные сторонам, то сумма отрезков, отсчитываемых от исходной точки до точек пересечения со сторонами, равна стороне треугольника.

По Розебуму, состав отсчитывают по длине отрезков a , b и c на любой из сторон. Вершины соответствуют чистым компонентам смеси (A , B , C). Точки на сторонах треугольника выражают состав бинарных смесей, а точки внутри – состав тройной системы. Следует отметить, что прямая линия, проведенная из вершины до пересечения с противополож-

ной стороной, отвечает системам с неизменным отношением двух компонентов: если к бинарной смеси А и С состава x добавить компонент В, то фигуративная точка переместится в x' , однако отношение масс компонентов А и С не изменится.

10.5. Термический анализ

Для определения температур, при которых устанавливается равновесие между кристаллическими и жидкими фазами, обычно применяется *метод термического анализа*. Исследуемая система в данном методе равномерно охлаждается или нагревается, при этом:

1. Для прозрачных систем (и компонентов) при умеренных температурах используется визуальное наблюдение за раствором с целью нахождения температуры, при которой появляются первые кристаллы (или исчезают последние кристаллы) твердой фазы.

2. Для систем, содержащих вещества непрозрачные или плавящиеся при высоких температурах, исследуется зависимость температуры системы от времени. Температура измеряется с помощью термопар, термометров сопротивления и кварцевых термометров.

Например, если измерять температуру бинарного расплава при его равномерном охлаждении через одинаковые промежутки времени и результаты наносить на график «температура – время», то получаются «кривые охлаждения», представленные на рис. 10.11. При охлаждении расплава чистого вещества на кривой понижения температуры (кривая a) появляется «площадка», обусловленная выделением теплоты при кристаллизации жидкого вещества в точке затвердевания. При наличии одной эвтектики и при условии, что компоненты не образуют твердых растворов, кривые охлаждения смеси имеют иной вид. Для расплава состава x_1 кривая охлаждения (1) прежде всего имеет излом, обусловленный началом кристаллизации компонента А. Видно, что по мере кристаллизации А скорость охлаждения системы меняется. При достижении эвтектической точки (t_e) температура на некоторое время остается постоянной, что соответствует процессу затвердевания эвтектики. Дальнейший участок кривой характеризует скорость охлаждения твердой фазы. Аналогичным образом интерпретируются и другие кривые охлаждения. Найденные температуры начала и конца кристаллизации используются для построения диаграммы плавкости (например, так, как это представлено на рис. 10.11).

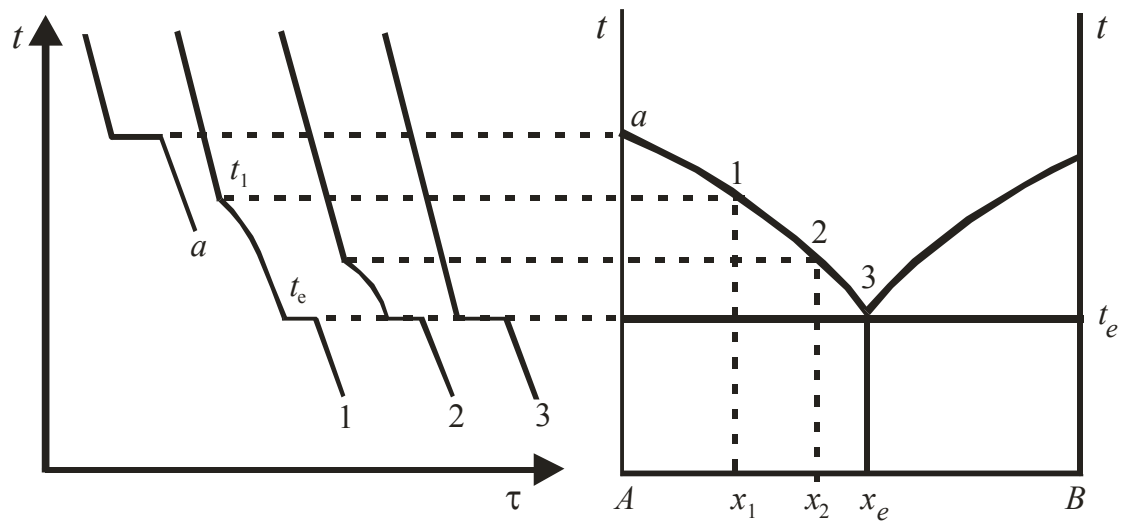


Рис. 10.11. Построение диаграммы плавкости бинарной системы с простой эвтектикой методом термического анализа

Диаграммы плавкости позволяют судить о внутренней структуре сплавов и образовании соединений между компонентами, используются для определения рациональных способов выделения из смесей отдельных компонентов, их химических соединений и твердых растворов.

ГЛАВА 11

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ (ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ С ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ)

11.1. Общие положения и понятия

Первым идею обратимости химических реакций сформулировал Бертолле (1799), который показал в своем докладе об исследовании законов сродства, что на направление протекания химических процессов влияет соотношение масс реагирующих веществ. Позже Бекетов (1865) доказал, что взаимодействие уксусной кислоты с карбонатом кальция протекает обратимо, причем равновесие данной реакции определяется давлением углекислого газа в системе. В это же время Гульдберг (1864) и Гааге (1867) сформулировали закон действующих масс (кинетический вывод) и показали, что в химической системе возможно установление равновесия, достижимое с обеих сторон. В 1877 г. Вант-Гофф доказал закон действующих масс на основе положений термодинамики, используя метод цикла.

Под химическим сродством понимают способность веществ вступать в химическое взаимодействие. Предложения использовать в качестве величины, определяющей химическое сродство, скорость химической реакции (Венцель, 1877 г.) и количество выделившейся теплоты (Томсен и Бертло, 1854 г.) оказались неудачными по целому ряду объективных причин, например: скорость реакции зависит не только от природы реагентов, но и от внешних факторов и концентрации веществ; возможны не только экзотермические, но и эндотермические реакции и т. д.

В настоящее время за меру химического сродства принимают критерии самопроизвольности протекания процессов – изменения характеристических функций (термодинамических потенциалов). Если изменение характеристической функции меньше нуля, то реакция протекает в прямом направлении. Если ее изменение становится равным нулю, то в системе наступает равновесие. Так, например, в изобарно-изотермической системе критерием самопроизвольности протекания процесса будет $dG < 0$, в изохорно-изотермической системе – $dA < 0$ и т. д. Следует отметить, что в заданных условиях убыли указанных функций равны максимальной полезной работе системы:

$$-(\Delta G)_{P,T} = W_{\max}^*, \quad -(\Delta A)_{V,T} = W_{\max}^*.$$

Следовательно, за меру химического сродства может быть принята и величина совершенной системой работы.

В современной физической химии химическое сродство W' определяют взятой с обратным знаком частной производной от характеристической функции по химической переменной ξ при постоянстве соответствующих естественных переменных:

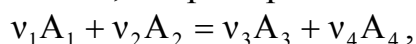
$$W' = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = -\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{V,T} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V}.$$

Химическую переменную ξ иначе называют *числом пробегов реакции* или *степенью полноты реакции*. Величина ξ количественно характеризует превращение реагирующих веществ в продукты реакции к данному моменту времени. Далее, если $W' > 0$, то химическая реакция протекает слева направо (в прямом направлении); если $W' < 0$, то химическая реакция протекает справа налево (в обратном направлении). Если в системе протекает химическая реакция и $W' = 0$, то наступает химическое равновесие: скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, а число частиц в системе остается постоянным (до тех пор, пока не изменились внешние условия).

Химическое равновесие динамично и подвижно. С изменением внешних параметров равновесие сдвигается в определенном направлении и возвращается в исходное состояние, если параметры принимают исходные значения. С термодинамической точки зрения реакции могут протекать как обычные термодинамические равновесные процессы, поэтому к описанию химического равновесия можно применять общие условия равновесия в закрытых системах.

11.2. Общие условия химического равновесия.

Состав закрытой системы может изменяться только при протекании в ней химической реакции, например



или в общем виде

$$\sum_{i=1}^k \nu_i A_i = 0, \quad (11.1)$$

где стехиометрические коэффициенты для продуктов реакции берутся со знаком «плюс», а для исходных веществ – со знаком «минус».

Полный дифференциал энергии Гиббса такой системы (системы с химической реакцией) равен (см. п. 6.1)

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (11.2)$$

Поскольку в системе протекает реакция, то изменение чисел молей компонентов (участников реакции) dn_i будет пропорционально стехиометри-

ческим коэффициентам. При этом очевидно, что отношение изменения числа молей данного компонента к его стехиометрическому коэффициенту для всех участников реакции будет одинаковым:

$$-\frac{dn_1}{\nu_1} = -\frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} = d\xi, \quad (11.3)$$

или в общем виде

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}, \quad dn_i = \nu_i d\xi \quad (11.4)$$

В данных условиях химическую переменную ξ принимают равной нулю в начальный момент реакции и равной единице, когда в реакцию вступило число молей веществ, равное стехиометрическим коэффициентам (иными словами, реакция совершила один пробег). Изменение термодинамических функций в реакциях вычисляют всегда для $\xi = 1$.

После подстановки выражения (11.4) в уравнение (11.2) получаем:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi. \quad (11.5)$$

Следовательно, энергия Гиббса становится функцией уже только трех переменных:

$$G = f(T, P, \xi).$$

Введение химической переменной позволило уменьшить число независимых переменных благодаря тому, что массы реагентов изменяются не произвольным образом, а в соответствии с соотношением (11.3). Полный дифференциал энергии Гиббса как функции трех переменных равен

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} d\xi. \quad (11.6)$$

Сопоставление выражений (11.5) и (11.6) приводит к следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \xi} &= -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \xi} = V, \\ \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} &= \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i. \end{aligned} \quad (11.7)$$

Выражение (11.7) определяет направление химической реакции в изобарно-изотермической системе. Если реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении, то $dG < 0$ и

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i < 0.$$

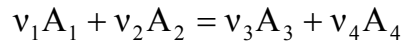
Если в системе устанавливается равновесие, то энергия Гиббса системы принимает минимальное значение, $dG = 0$ и

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

Равенство

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = 0 \quad (11.8)$$

выражает *общее условие химического равновесия*, поскольку при его выводе не имело значения, какова природа участников реакции. Например, для реакции



условие химического равновесия принимает вид

$$\nu_3 \mu_3 + \nu_4 \mu_4 - \nu_1 \mu_1 - \nu_2 \mu_2 = 0.$$

11.3. Химическое равновесие в смесях идеальных газов. Константа равновесия.

Пусть в изобарно-изотермической системе протекает обратимая химическая реакция

$$\sum_{i=1}^k \nu_i A_i = 0,$$

при этом все ее участники являются идеальными газами. При установлении равновесия

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = 0.$$

Химический потенциал i -го компонента в смеси идеальных газов определяется выражением

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_i,$$

где \tilde{P}_i – относительное равновесное парциальное давление i -го газа. Следовательно,

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_{i=1}^k \nu_i \ln \tilde{P}_i = 0. \quad (11.9)$$

После преобразований получаем

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \ln \tilde{P}_i = \sum_{i=1}^k \ln \tilde{P}_i^{\nu_i} = \ln \prod_i \tilde{P}_i^{\nu_i} = - \frac{\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\circ(T)}{RT} = f(T),$$

$$\prod_i \tilde{P}_i^{v_i} = \exp \left(- \frac{\sum_{i=1}^k v_i \mu_i^\circ(T)}{RT} \right) = f(T). \quad (11.10)$$

Итак, произведение относительных парциальных давлений участников реакции, возведенных в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам, в равновесной идеальной газовой системе зависит только от температуры. Это произведение при $T = \text{const}$ является постоянной величиной и называется *термодинамической (стандартной) константой равновесия* K° :

$$\prod_i \tilde{P}_i^{v_i} = K^\circ = f(T). \quad (11.11)$$

С учетом выражения (11.10) можно записать, что

$$\sum_{i=1}^k v_i \mu_i^\circ(T) = -RT \ln K^\circ. \quad (11.12)$$

Для реакции с идеальными газами

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 = v_3 A_3 + v_4 A_4 \quad (11.13)$$

стандартная константа равновесия запишется следующим образом

$$K^\circ = \prod_i \tilde{P}_i^{v_i} = \frac{\tilde{P}_3^{v_3} \cdot \tilde{P}_4^{v_4}}{\tilde{P}_1^{v_1} \cdot \tilde{P}_2^{v_2}}. \quad (11.14)$$

Выражение вида (11.13) называется **законом действующих масс**.

Термодинамическая константа равновесия – безразмерная величина, которая зависит только от температуры и не зависит от общего давления в системе и соотношения масс компонентов в исходной смеси. В некоторых учебниках и справочниках она обозначается как K_a , т. е. формально как константа, выраженная через активности (a) веществ.

Кроме термодинамической константы равновесия на практике часто используют другие эмпирические константы равновесия, являющиеся уже размерными величинами. Рассмотрим наиболее важные из них.

Константа равновесия K_P выражается через равновесные парциальные давления веществ и для реакции (11.3) равна

$$K_P = \prod_i P_i^{v_i} = \frac{P_3^{v_3} \cdot P_4^{v_4}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}}. \quad (11.15)$$

Поскольку

$$\tilde{P}_i = \frac{P_i}{P^\circ},$$

то

$$K^{\circ} = \prod_i \tilde{P}_i^{v_i} = \frac{K_P}{(P^{\circ})^{\Delta v}} = K_P (P^{\circ})^{-\Delta v}, \quad (11.16)$$

или

$$K_P = K^{\circ} (P^{\circ})^{\Delta v}, \quad (11.17)$$

где

$$\Delta v = \sum_{i=1}^k v_i$$

представляет собой изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции. Численное значение K_P при постоянной температуре в общем случае зависит от выбора величины стандартного давления.

Для смеси идеальных газов по закону Дальтона

$$P_i = y_i P,$$

где P – общее давление (газов) в системе; y_i – мольная доля i -го компонента в смеси газов. Тогда

$$K_P = \prod_i P_i^{v_i} = \prod_i (y_i P)^{v_i} = \prod_i y_i^{v_i} \cdot \prod_i P^{v_i} = K_y P^{\Delta v}, \quad (11.18)$$

где величина K_y является константой равновесия, выраженной через мольные доли. Для реакции (11.3) эта константа равна:

$$K_y = \prod_i y_i^{v_i} = \frac{y_3^{v_3} \cdot y_4^{v_4}}{y_1^{v_1} \cdot y_2^{v_2}}.$$

Константа равновесия K_y зависит от температуры и в общем случае от общего давления в системе. Связь K_y и стандартной константы равновесия определяется следующим выражением:

$$K_y = \frac{K_P}{P^{\Delta v}} = \frac{K^{\circ} (P^{\circ})^{\Delta v}}{P^{\Delta v}} = K^{\circ} \left(\frac{P}{P^{\circ}} \right)^{-\Delta v} = K^{\circ} (\tilde{P})^{-\Delta v} = \frac{K^{\circ}}{(\tilde{P})^{\Delta v}}, \quad (11.19)$$

или

$$K^{\circ} = K_y (\tilde{P})^{\Delta v}. \quad (11.20)$$

Для идеально-газовой смеси также справедливо, что

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = C_i RT.$$

Тогда

$$K_P = \prod_i P_i^{v_i} = \prod_i (C_i RT)^{v_i} = \prod_i C_i^{v_i} \cdot \prod_i (RT)^{v_i} = K_C (RT)^{\Delta v}, \quad (11.21)$$

где величина K_C – константа равновесия, выраженная через молярные концентрации участников реакции. Эта константа для реакций с идеальными газами является функцией только температуры. Связь K_C и термодинамической константы равновесия определяется соотношением

$$K_C = \frac{K_P}{(RT)^{\Delta v}} = \frac{K^\circ (P^\circ)^{\Delta v}}{(RT)^{\Delta v}} = K^\circ \left(\frac{P^\circ}{RT} \right)^{\Delta v}, \quad (11.22)$$

или

$$K^\circ = K_C \left(\frac{RT}{P^\circ} \right)^{\Delta v}. \quad (11.23)$$

Следует отметить, что если идеально-газовая реакция протекает без изменения числа молей веществ ($\Delta v = 0$), то все рассмотренные константы равновесия оказываются численно равными между собой:

$$K^\circ = K_P = K_x = K_C.$$

При записи закона действующих масс и константы равновесия следует помнить, что их вид зависит от того, как записано стехиометрическое уравнение реакции. Например, синтез аммиака можно представить уравнениями:

$$\begin{aligned} 3\text{H}_2 + \text{N}_2 &= 2\text{NH}_3 \text{ (I)}, \quad K_P^{\text{I}} = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{N}_2}}; \\ \frac{3}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 &= \text{NH}_3 \text{ (II)}, \quad K_P^{\text{II}} = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{3/2} \cdot P_{\text{N}_2}^{1/2}}; \\ 2\text{NH}_3 &= 3\text{H}_2 + \text{N}_2 \text{ (III)}, \quad K_P^{\text{III}} = \frac{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{N}_2}}{P_{\text{NH}_3}^2}. \end{aligned}$$

Очевидно, что

$$K_P^{\text{I}} = (K_P^{\text{II}})^2 = \frac{1}{K_P^{\text{III}}}.$$

Именно поэтому в справочниках приводят значения констант равновесия вместе с записью уравнений реакций.

11.4. Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса) химической реакции. Уравнение изотермы химической реакции

Итак, если в системе реально (необратимо) протекает реакция типа

$$\sum_{i=1}^k \nu_i A_i = 0,$$

то энергия Гиббса системы изменяется, причем согласно (11.5)

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i d\xi.$$

Для изобарно-изотермической системы изменение энергии Гиббса равно

$$dG = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i d\xi. \quad (11.24)$$

Проинтегрируем выражение (11.24) для одного пробега реакции (химическая переменная меняется от 0 до 1), считая все $\mu_i = \text{const}$:

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_0^1 \sum_{i=1}^k v_i \mu_i d\xi,$$

$$G_2 - G_1 = \Delta_r G = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i. \quad (11.25)$$

В уравнении (11.25) $\Delta_r G$ – изменение энергии Гиббса системы при протекании в ней реакции 1 раз, т. е. при условии, что в реакцию вступило число молей реагирующих веществ, равное стехиометрическим коэффициентам. То, что химические потенциалы компонентов, зависящие от состава, были приняты постоянными, означает, что система содержит достаточно большое количество реагентов (такое, что изменение числа молей реагирующих веществ практически не меняет состава системы).

Если все участники реакции – идеальные газы, то

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_{i(0)}, \quad (11.26)$$

где $\tilde{P}_{i(0)}$ – относительное исходное (неравновесное) парциальное давление i -го газа, т. е. то давление, с которым i -й компонент вступает в реакцию. С учетом выражения (11.26) уравнение (11.25) запишется следующим образом:

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_{i=1}^k v_i \ln \tilde{P}_{i(0)} = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_{i=1}^k \ln \tilde{P}_{i(0)}^{v_i},$$

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i^\circ(T) + RT \ln \prod_i \tilde{P}_{i(0)}^{v_i}. \quad (11.27)$$

Поскольку согласно (11.12)

$$\sum_{i=1}^k v_i \mu_i^\circ(T) = -RT \ln K^\circ,$$

то

$$\Delta_r G = -RT \ln K^\circ + RT \ln \prod_i \tilde{P}_{i(0)}^{v_i}. \quad (11.28)$$

Уравнение (11.28) называют **уравнением изотермы химической реакции**. Для того, чтобы определить, в каком направлении будет протекать реакция, необходимо знать не только константу равновесия, но и состав исходной реакционной смеси. Реакция самопроизвольно будет протекать в прямом направлении (слева направо), если

$$K^\circ = \prod_i \tilde{P}_i^{v_i} > \prod_i \tilde{P}_{i(0)}^{v_i} \text{ и } \Delta_r G < 0.$$

Реакция самопроизвольно будет протекать в обратном направлении (справа налево), если

$$K^{\circ} = \prod_i \tilde{P}_i^{v_i} < \prod_i \tilde{P}_{i(0)}^{v_i} \text{ и } \Delta_r G > 0.$$

Для равновесной системы

$$K^{\circ} = \prod_i \tilde{P}_i^{v_i} = \prod_i \tilde{P}_{i(0)}^{v_i} \text{ и } \Delta_r G = 0.$$

Если в химическую реакцию вступают компоненты с относительным парциальным давлением, равным единице (т. е. все вещества вступают в реакцию в стандартном состоянии), то уравнение (11.28) принимает вид

$$\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K^{\circ}. \quad (11.29)$$

Величину $\Delta_r G^{\circ}$ называют **стандартной энергией Гиббса реакции** или **стандартным изобарным потенциалом реакции**. Очевидно, что $\Delta_r G^{\circ}$ определяет направление протекания реакции в стандартных условиях.

Уравнения (11.28) и (11.29) являются фундаментальными уравнениями химической термодинамики, позволяющими определять направление реакции в заданных условиях, рассчитывать константы равновесия реакций (не проводя эксперименты), вычислять выходы продуктов различных реакции и т. п.

Если химическая реакция протекает в изохорно-изотермической системе, то

$$\Delta_r A = -RT \ln K_C^{\circ} + RT \ln \prod_i \tilde{C}_{i(0)}^{v_i}, \quad (11.30)$$

$$\Delta_r A^{\circ} = -RT \ln K_C^{\circ}, \quad (11.31)$$

где

$$\tilde{C}_i = \frac{C_i}{C^{\circ}}, \quad K_C^{\circ} = \prod_i \tilde{C}_i^{v_i}.$$

Стандартную концентрацию C° обычно принимают равной 1 моль·л⁻¹. Уравнение (11.30) называют **уравнением изотермо-изохоры реакции**, а величину $\Delta_r A^{\circ}$ – **стандартной энергией Гельмгольца (стандартным изохорным потенциалом) реакции**.

11.5. Химические равновесия в растворах

Условие химического равновесия в виде

$$\sum_{i=1}^k v_i \mu_i = 0$$

применимо к любым изобарно-изотермическим системам, в том числе и к растворам. Химические потенциалы компонентов в идеальных жидких и твердых растворах определяются выражением

$$\mu_i = \mu_i^*(\text{ж}) + RT \ln x_i,$$

а в реальных растворах – выражением

$$\mu_i = \mu_i^*(\text{ж}) + RT \ln a_i.$$

Следует отметить, что химические потенциалы чистых жидких веществ зависят от температуры в заметно большей степени, чем от давления.

Для идеальных растворов по условию химического равновесия

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^*(\text{ж}) + RT \sum_{i=1}^k \nu_i \ln x_i = 0,$$

$$\ln \prod_i x_i^{\nu_i} = - \frac{\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^*(\text{ж})}{RT} = f(T, P).$$

Для идеальных растворов константу равновесия обычно выражают через равновесные молярные доли компонентов

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = K_x = \exp \left(- \left[\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^*(\text{ж}) \right] / RT \right) = f(T, P). \quad (11.32)$$

Равновесие в реальных жидких и твердых растворах характеризуется константой равновесия, выраженной через активности реагентов:

$$\prod_i a_i^{\nu_i} = K_a = \exp \left(- \left[\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^*(\text{ж}) \right] / RT \right) = f(T, P). \quad (11.33)$$

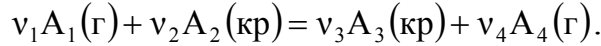
Для реальных растворов вид функции зависимости константы равновесия K_a от температуры и давления определяется также и выбором стандартного состояния участников реакции (симметричный и несимметричный способ). Расчет выхода продуктов реакции по известной величине K_a возможен только тогда, когда определены коэффициенты активности всех веществ, участвующих в реакции.

11.6. Гетерогенные химические равновесия

Равновесия в системах, в которых протекают реакции с веществами, находящимися в разных фазах, называются гетерогенными химическими равновесиями.

Гетерогенные химические реакции могут включать газовую фазу и конденсированные фазы – твердые или жидкие. Наиболее простым (однако часто встречающимся) случаем является равновесие между газовой фазой (г.ф.) и конденсированными фазами постоянного состава (к.ф.п.с.). В этом случае твердые или жидкие вещества не образуют растворов, т. е. не растворимы друг в друге. Химический потенциал конденсированной фазы постоянного состава (обычно чистые твердые и жидкие вещества) равен ее молярной энергии Гиббса и при постоянном давлении является функцией только температуры.

Пусть в системе протекает гетерогенная реакция с участием газообразных веществ и кристаллических фаз постоянного состава



При установлении равновесия

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = 0. \quad (11.34)$$

Химические потенциалы кристаллических фаз при постоянном давлении зависят только от температуры:

$$\mu_2(\text{кр}) = \mu_2^*(\text{кр}) = f(T), \quad \mu_3(\text{кр}) = \mu_3^*(\text{кр}) = f(T). \quad (11.35)$$

Если газовая фаза идеальна, то химические потенциалы газообразных участников определяются следующими выражениями:

$$\mu_1 = \mu_1^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_1, \quad \mu_4 = \mu_4^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_4. \quad (11.36)$$

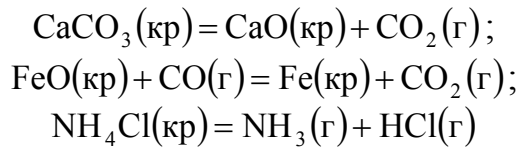
После подстановки выражений (11.35) и (11.36) в уравнение (11.34) и некоторых преобразований получаем:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i &= \nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 + \nu_3 \mu_3 + \nu_4 \mu_4 = 0, \\ \nu_1 \mu_1^\circ(T) + \nu_1 RT \ln \tilde{P}_1 + \nu_2 \mu_2^*(\text{кр}) + \nu_3 \mu_3^*(\text{кр}) + \nu_4 \mu_4^\circ(T) + \nu_4 RT \ln \tilde{P}_4 &= 0, \\ \tilde{P}_1^{\nu_1} \tilde{P}_4^{\nu_4} &= \exp \left(- \frac{\nu_1 \mu_1^\circ(T) + \nu_4 \mu_4^\circ(T) + \nu_2 \mu_2^*(\text{кр}) + \nu_3 \mu_3^*(\text{кр})}{RT} \right) = f(T), \\ \tilde{P}_1^{\nu_1} \tilde{P}_4^{\nu_4} &= \prod_{\text{г.ф.}} \tilde{P}_i^{\nu_i} = K^\circ = f(T). \end{aligned} \quad (11.37)$$

Таким образом, в выражение для стандартной константы равновесия гетерогенной реакции входят только относительные парциальные давления газообразных реагентов. Аналогичным образом записывается и энергия Гиббса подобной реакции:

$$\Delta_r G = -RT \ln K^\circ + RT \ln \prod_{\text{г.ф.}} \tilde{P}_i^{\nu_i}. \quad (11.38)$$

Например, для реакций



константы равновесия равны соответственно

$$\begin{aligned} K^\circ &= \tilde{P}_{\text{CO}_2}, \quad K_P = P_{\text{CO}_2}; \\ K^\circ &= \tilde{P}_{\text{CO}_2} / \tilde{P}_{\text{CO}}, \quad K_P = P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}; \\ K^\circ &= \tilde{P}_{\text{NH}_3} \cdot \tilde{P}_{\text{HCl}}, \quad K_P = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}}. \end{aligned}$$

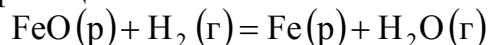
Если в гетерогенных реакциях принимают участие конденсированные фазы *переменного состава* (жидкие и твердые растворы), то закон действующих масс выражается через относительные парциальные давления газообразных веществ и активности (или мольные доли, если растворы идеальные) компонентов конденсированных фаз. Это связано с тем, что химические потенциалы газообразных участников реакции определяются выражением

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_i,$$

а компонентов жидких и твердых реальных растворов – выражением

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i.$$

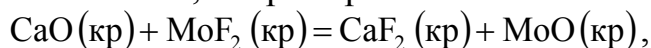
Например, для реакции



стандартная константа равновесия равна

$$K^\circ = \frac{a_{\text{Fe}(\text{p})} \cdot \tilde{P}_{\text{H}_2\text{O}(\text{r})}}{a_{\text{FeO}(\text{p})} \cdot \tilde{P}_{\text{H}_2(\text{r})}}.$$

Если химическая реакция протекает между конденсированными фазами постоянного состава, например



то при постоянных давлении и температуре

$$dG = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i d\xi, \quad \int_1^2 dG = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \int_0^1 d\xi$$

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = \text{const}.$$

Следовательно, реакция будет протекать до конца только в одном направлении – в сторону уменьшения энергии Гиббса.

11.7. Смещение равновесия. Принцип Ле-Шателье – Брауна

Химические равновесия являются динамичными и подвижными. При изменении внешних условий равновесие смещается в сторону прямой или обратной реакций. Если после этого внешние параметры возвращаются к исходным значениям, то и равновесие приходит в исходное состояние. Впервые (1885) принцип смещения равновесия сформулировал Ле-Шателье: *равновесная система реагирует на внешнее воздействие таким образом, чтобы уменьшить это воздействие*. Теоретически этот принцип был обоснован Ф. Брауном (1887).

Математически принцип Ле-Шателье – Брауна может быть представлен в виде следующего неравенства:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial X_i}\right)_{X_{j \neq i}} \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 0, \text{ если } \Delta y_i \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 0, \quad (11.39)$$

где X_i – обобщенная сила, y_i – сопряженная данной силе обобщенная координата.

Неравенство (11.39) имеет следующий смысл: изменение обобщенной силы X_i (интенсивный параметр) при постоянстве всех остальных сил (X_j) смещает химическое равновесие в таком направлении, при котором изменение сопряженной обобщенной координаты Δy_i препятствует изменению обобщенной силы.

Если рассматривать влияние на химическое равновесие температуры (при постоянстве остальных интенсивных параметров), то в качестве сопряженной координаты используют тепловой эффект реакции:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{P, X_i} \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 0, \text{ если } \Delta_r H \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 0, \quad (11.40)$$

Повышение (понижение) температуры системы смещает равновесие в том направлении, в котором поглощается (выделяется) теплота.

При изменении давления (обобщенной силы) сопряженной координатой будет объем (взятый с обратным знаком). Давление и объем изменяются антибатно, поэтому

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_{T, X_i} \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 0, \text{ если } \Delta_r V \begin{matrix} \leq \\ > \end{matrix} 0. \quad (11.41)$$

Повышение (понижение) давления смещает равновесие в сторону реакции, протекающей с уменьшением (увеличением) объема.

11.8. Зависимость константы равновесия от температуры.

Уравнения изобары и изохоры Вант-Гоффа

Качественно зависимость константы равновесия от температуры определяется принципом Ле-Шателье – Брауна. Найдем количественную зависимость константы равновесия от температуры. Стандартная энергия Гиббса реакции равна

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ,$$

поэтому

$$\frac{\Delta_r G^\circ}{T} = -R \ln K^\circ. \quad (11.42)$$

После подстановки соотношения (11.42) в уравнение Гиббса – Гельмгольца и преобразований полученного выражения получаем:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right)_P = - \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}, \quad (11.43)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} (-R \ln K^\circ)_P &= - \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}, \\ \left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial T} \right)_P &= \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}. \end{aligned} \quad (11.44)$$

Уравнение (11.44), справедливое для реакций, протекающих при постоянном давлении, называют *уравнением изобары Вант-Гоффа* или *уравнением изобары химической реакции*. Знак производной в уравнении (11.44) определяется знаком теплового эффекта реакции:

если $\Delta_r H^\circ > 0$, то $\left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial T} \right)_P > 0$,

значит, с повышением температуры константа равновесия увеличивается и химическое равновесие смещается в сторону образования продуктов;

если $\Delta_r H^\circ < 0$, то $\left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial T} \right)_P < 0$,

следовательно, с ростом температуры константа равновесия уменьшается и равновесие смещается в сторону образования исходных веществ;

если $\Delta_r H^\circ = 0$, то константа равновесия не зависит от температуры.

Зависимость стандартной константы равновесия от температуры при постоянном давлении представлена на рис. 11.1.

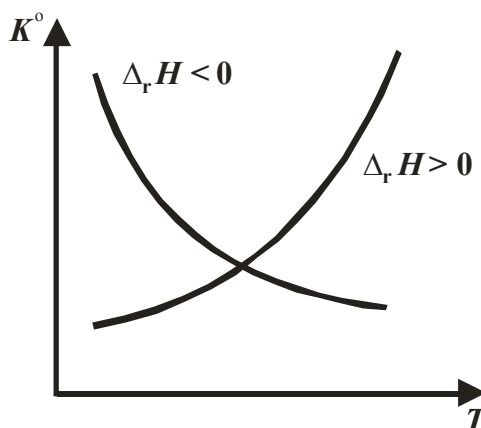


Рис. 11.1. Зависимость константы равновесия от температуры

По аналогии можно получить уравнение

$$\left(\frac{\partial \ln K_C^\circ}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta_r U^\circ}{RT^2}, \quad (11.45)$$

которое называют *уравнением изохоры Вант-Гоффа* или *уравнением изохоры химической реакции* (справедливо для реакций, протекающих при постоянном объеме).

Разделим переменные и проинтегрируем уравнение изобары Вант-Гоффа (11.44). Для небольшого интервала температур можно принять, что энтальпия реакции не зависит от температуры, тогда

$$\int_1^2 d \ln K^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2},$$

$$\ln \frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)} = \ln \frac{K_2^\circ}{K_1^\circ} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}. \quad (11.46)$$

По уравнению (11.46) можно определить тепловой эффект реакции на основании двух значений констант равновесия при различных температурах, хотя чаще по этому уравнению определяют константу равновесия при заданной температуре.

При неопределенном интегрировании уравнения (11.44) получаем линейное уравнение

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + A = A + \frac{B}{T}, \quad (11.47)$$

где A – константа интегрирования, $B = -\Delta_r H^\circ / R$.

Линейная зависимость логарифма константы равновесия от обратной температуры (рис. 11. 2) служит подтверждением независимости теплового эффекта реакции от температуры в данном температурном интервале. Таким образом, энтальпия реакции может быть определена по уравнению изобары Вант-Гоффа без калориметрических измерений.

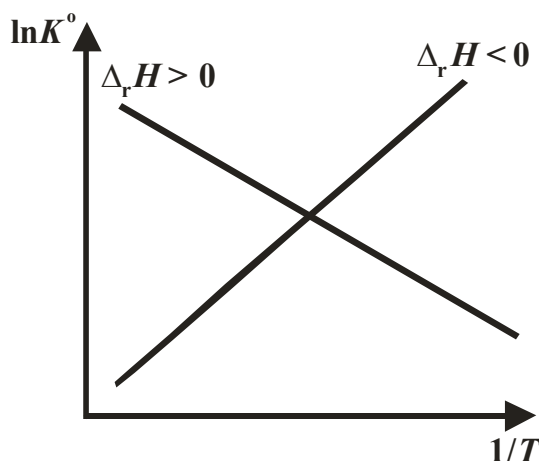


Рис. 11.2. Зависимость $\ln K^\circ$ от обратной температуры.

11.9. Влияние давления на химическое равновесие

Для реакций с идеальными газами стандартная константа равновесия является функцией только температуры и не зависит от давления:

$$\left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial P} \right)_T = 0. \quad (11.48)$$

Однако это не означает, что при изменении общего давления количество веществ, находящихся в равновесии, обязательно не изменится. Найдем аналитическую зависимость константы равновесия K_y от давления. Согласно уравнению (11.20)

$$K^\circ = K_y (\tilde{P})^{\Delta v} = K_y \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{\Delta v}.$$

Преобразуем это выражение:

$$\ln K^\circ = \ln K_y + \Delta v \ln P + \Delta v \ln P^\circ,$$

$$\left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial P} \right)_T = 0 = \left(\frac{\partial \ln K_y}{\partial P} \right)_T + \Delta v \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P} \right)_T + \Delta v \left(\frac{\partial \ln P^\circ}{\partial P} \right)_T.$$

Поскольку стандартное давление не зависит от давления в системе, то

$$\Delta v \left(\frac{\partial \ln P^\circ}{\partial P} \right)_T = 0.$$

Следовательно,

$$0 = \left(\frac{\partial \ln K_y}{\partial P} \right)_T + \Delta v \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_y}{\partial P} \right)_T + \Delta v \frac{1}{P},$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_y}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta v}{P} \quad (11.49)$$

Полученное уравнение называют *уравнением Планка – Ван-Лаара*.

Общее давление в системе всегда положительно, поэтому

$$\left(\frac{\partial \ln K_y}{\partial P} \right)_T > 0, \text{ если } \Delta v < 0,$$

т. е. константа равновесия K_y и выход продуктов реакции будут увеличиваться с ростом давления для реакций, протекающих с уменьшением числа молей газообразных веществ, и наоборот.

Для реакций с идеальными газами при постоянных давлении и температуре

$$P \Delta_r V = \Delta v RT,$$

тогда

$$\left(\frac{\partial \ln K_y}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta v}{P} = -\frac{P\Delta_r V}{RT P} = -\frac{\Delta_r V}{RT}. \quad (11.50)$$

где $\Delta_r V$ – изменение объема системы при протекании реакции. Итак,

$$\left(\frac{\partial \ln K_y}{\partial P}\right)_T > 0, \text{ если } \Delta_r V < 0.$$

Выход продуктов увеличивается с повышением давления для реакций, при протекании которых объем системы уменьшается.

Согласно уравнениям (11.49) и (11.50) для идеально-газовой реакции, в ходе которой число молей веществ не изменяется ($\Delta v = 0$), давление не влияет на состав равновесной смеси.

Рассмотрим вопрос о том, как влияет введение инертного идеального газа в систему на состав равновесной смеси при постоянной температуре. Если инертный газ вводится при постоянном объеме, то состав равновесной смеси не изменится, так как останутся постоянными равновесные парциальные давления участников реакции.

Если инертный газ вводится при постоянном давлении, то общее давление газов, участвующих в реакции, уменьшится. Тогда, согласно уравнению Планка – Ван-Лаара, если реакция протекает с увеличением числа молей, то константа равновесия и выход продуктов реакции увеличиваются:

$$\text{если } \Delta v > 0, \text{ то } \frac{d \ln K_y}{dP} < 0; \text{ тогда } d \ln K_y > 0 \text{ при } dP < 0.$$

И наоборот:

$$\text{если } \Delta v < 0, \text{ то } \frac{d \ln K_y}{dP} > 0; \text{ тогда } d \ln K_y < 0 \text{ при } dP < 0.$$

Наконец, если число молей газов в ходе реакции не изменяется, то введение инертного газа не оказывает влияния на состав равновесной смеси.

Для реакций с веществами в конденсированном состоянии изменение объема незначительно и давление, как правило, мало влияет на состояние химического равновесия.

11.10. Вычисление стандартной энергии Гиббса и констант равновесия химических реакций по таблицам термодинамических величин

Итак, для определения направления химического процесса в системе данного состава необходимо знать величину константы равновесия при заданной температуре. Методы ее расчета основаны на следующем фундаментальном уравнении термодинамики:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ, \quad K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right). \quad (11.51)$$

По сути дела вычисление константы равновесия сводится к определению стандартной энергии Гиббса реакции при выбранной температуре.

Стандартные энтальпия и энтропия реакции при 298,15 К рассчитываются через стандартные энтальпии образования и абсолютные энтропии участников реакции по соотношениям

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_f H_{298,i}^\circ, \quad \Delta_r S_{298}^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i S_{298,i}^\circ. \quad (11.52)$$

Стандартная энергия Гиббса реакции при 298,15 К равна

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - 298,15 \Delta_r S_{298}^\circ. \quad (11.53)$$

В расчетах при 298,15 К можно воспользоваться величинами стандартных энергий Гиббса образования химических соединений:

$$\Delta_f G_{298}^\circ = \Delta_f H_{298}^\circ - 298,15 \Delta_f S_{298}^\circ. \quad (11.54)$$

Энергия Гиббса – функция состояния, поэтому ее изменение не зависит от пути протекания реакции, а определяется только природой и состоянием продуктов реакции и исходных веществ. Следовательно, стандартная энергия Гиббса реакции может быть вычислена (как и тепловой эффект) по закону Гесса:

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_f G_{298,i}^\circ. \quad (11.55)$$

Значения стандартной энергии Гиббса образования веществ при 298,15 К табулированы в справочниках термодинамических и физико-химических свойств (например, табл. 44, стр. 72).

Вычисление константы равновесия реакции при температурах, отличных от 298,15 К, возможно на основе *констант равновесия реакций образования* веществ, участвующих в реакции. Константа равновесия реакции образования и стандартная энергия Гиббса образования i -го участника реакции связаны соотношением

$$\Delta_f G_{T,i}^\circ = -RT \ln K_{f,i}^\circ(T). \quad (11.56)$$

Стандартная энергия Гиббса реакции при заданной температуре T вычисляется по уравнению, аналогичному (11.55):

$$\Delta_r G_T^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_f G_{T,i}^\circ. \quad (11.57)$$

С другой стороны,

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_T^\circ.$$

Следовательно,

$$-RT \ln K_T^\circ = -RT \sum_{i=1}^k \nu_i \ln K_{f,i}^\circ(T),$$

$$\ln K_T^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i \ln K_{f,i}^\circ(T). \quad (11.58)$$

В справочниках физико-химических величин (напр., табл. 49, стр. 97) обычно приводятся значения десятичных логарифмов констант равновесия реакций образования, относящихся к образованию соединений из простых веществ, устойчивых при 1 атм и 298,15 К. Поэтому на практике используется уравнение

$$\lg K_T^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i \lg K_{f,i}^\circ(T). \quad (11.58)$$

Стандартные энергии Гиббса образования *простых веществ* и логарифмы констант равновесия реакций их образования равны нулю:

$$\Delta_f G_{T,i}^\circ = 0, \quad \ln K_{f,i}^\circ(T) = 0.$$

Наиболее часто для вычисления констант равновесия реакций при температурах, отличных от 298,15 К, применяют *энтропийные методы*, основанные на использовании следующего соотношения:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ = -RT \ln K_T^\circ. \quad (11.59)$$

Энтальпия и энтропия реакции при заданной температуре вычисляются по уравнениям

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_P dT, \quad (11.60)$$

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P}{T} dT. \quad (11.61)$$

Если известны температурные зависимости теплоемкости всех участников реакции, то уравнения (11.59) и (11.60) принимают следующий вид:

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c' T^{-2}) dT, \quad (11.62)$$

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c' T^{-2}) d \ln T. \quad (11.63)$$

При отсутствии данных по теплоемкостям веществ и (или) их температурным зависимостям используют приближенные методы расчета. В самом грубом приближении принимают, что

$$\Delta_r C_P = 0.$$

Тогда

$$\begin{aligned}\Delta_r H_T^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ, \quad \Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ, \\ \Delta_r G_T^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ.\end{aligned}\quad (11.64)$$

Погрешность подобных расчетов может достигать 100 %, что приводит к ошибке на порядок в вычислении константы равновесия.

Второе приближение используют, если известны теплоемкости веществ при 298,15 К, но отсутствуют данные по их температурным зависимостям. Принимают, что

$$\Delta_r C_P = \Delta_r C_{P, 298} = \text{const}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}\Delta_r H_T^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r C_P (T - 298,15); \\ \Delta_r S_T^\circ &= \Delta_r S_{298}^\circ + \Delta_r C_P \ln \frac{T}{298,15}; \\ \Delta_r G_T^\circ &= \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ; \\ \Delta_r G_T^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r C_P (T - 298,15) - T \Delta_r S_{298}^\circ - T \Delta_r C_P \ln \frac{T}{298,15}; \\ \Delta_r G_T^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ - T \Delta_r C_P \left(\ln \frac{T}{298,15} + \frac{298,15}{T} - 1 \right); \\ \Delta_r G_T^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ - T \Delta_r C_P M_0.\end{aligned}\quad (11.65)$$

Значения величины

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,15} + \frac{298,15}{T} - 1$$

при различных температурах приводятся в справочниках (напр., табл. 45, стр. 92).

Число операций, необходимое для расчета стандартной энергии Гиббса реакции на основе уравнений (11.62) и (11.63), значительно сокращается при использовании метода Темкина – Шварцмана.

11.11. Вычисление стандартной энергии Гиббса и константы равновесия химической реакции по методу Темкина – Шварцмана

Для вычисления энергии Гиббса реакции используется уравнение Гиббса-Гельмгольца в виде

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right)_P = - \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}.\quad (11.66)$$

Разделим переменные в уравнении (11.66) и проинтегрируем полученное выражение в интервале от 298,15 К до T , в результате получим:

$$\int_{298}^T d \frac{\Delta_r G^\circ}{T} = - \int_{298}^T \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} dT ; \quad (11.67)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_r G_T^\circ}{T} - \frac{\Delta_r G_{298}^\circ}{298,15} &= - \int_{298}^T \frac{\Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_P^\circ dT}{T^2} dT = - \int_{298}^T \frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{T^2} dT - \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta_r C_P^\circ dT ; \\ \frac{\Delta_r G_T^\circ}{T} &= \frac{\Delta_r G_{298}^\circ}{298,15} + \frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{T} - \frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{298,15} - \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta_r C_P^\circ dT , \\ \Delta_r G_T^\circ &= (\Delta_r G_{298}^\circ - \Delta_r H_{298}^\circ) \frac{T}{298,15} + \Delta_r H_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta_r C_P^\circ dT . \end{aligned} \quad (11.68)$$

Учтем, что

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ - 298,15 \cdot \Delta_r S_{298}^\circ , \\ - \Delta_r S_{298}^\circ &= \frac{(\Delta_r G_{298}^\circ - \Delta_r H_{298}^\circ)}{298,15} , \end{aligned} \quad (11.69)$$

$$\begin{aligned} \int_{298}^T \Delta_r C_P^\circ dT &= \int_{298}^T (\Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' T^{-2}) dT , \\ \int_{298}^T \Delta_r C_P^\circ dT &= \left[\Delta a T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 - \frac{\Delta c'}{T} \right]_{298}^T . \end{aligned} \quad (11.70)$$

Подставим выражения (11.69) и (11.70) в уравнение (11.68):

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \left[\Delta a T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 - \frac{\Delta c'}{T} \right]_{298}^T . \quad (11.71)$$

Значения Δa , Δb , Δc и $\Delta c'$ не зависят от температуры, поэтому после интегрирования получаем

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ - T \left[\Delta a \left(\ln \frac{T}{298,15} + \frac{298,15}{T} - 1 \right) + \right. \\ &\quad \left. \Delta b \left(\frac{(T - 298,15)^2}{2T} \right) + \Delta c \left(\frac{T^2}{6} + \frac{8834500}{T} - 44450 \right) + \Delta c' \left(\frac{(T - 298,15)^2}{177800T^2} \right) \right] . \end{aligned}$$

Выражения, стоящие при Δa , Δb , Δc и $\Delta c'$, зависят только от температуры, обозначаются M_0 , M_1 , M_2 и M_{-2} соответственно и могут быть вычислены заранее, что и сделали Темкин и Шварцман. Значения этих коэф-

коэффициентов при различных температурах приводятся в справочниках физико-химических величин (напр., табл. 45, стр. 92). Окончательное выражение для расчетов имеет вид:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}). \quad (11.72)$$

11.12. Вычисление стандартной энергии Гиббса и константы равновесия химической реакции с помощью функции приведенной энергии Гиббса

Стандартной приведенной энергией Гиббса (стандартным приведенным термодинамическим потенциалом) называется функция

$$\Phi_T^\circ = -\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \quad \text{или} \quad \Phi_T^{\circ'} = -\frac{G_T^\circ - H_{298}^\circ}{T}, \quad (11.73)$$

где G_T° – стандартное значение энергии Гиббса при температуре T ; H_T° и H_{298}° – стандартные значения энтальпии при 0 и 298,15 К соответственно.

Из соотношения

$$G_T^\circ = H_T^\circ - T S_T^\circ$$

следует, что при $T = 0$ К

$$G_0^\circ = H_0^\circ.$$

Числовые значения стандартных энергий Гиббса и энтальпии при 0 К неизвестны, поэтому на практике обычно используют разности

$$G_T^\circ - G_0^\circ = G_T^\circ - H_0^\circ,$$

которые могут быть определены экспериментальным или расчетным путем. Для газов значения приведенной энергии Гиббса вычисляются на основе молекулярных данных методом статистической термодинамики. Для кристаллических веществ расчет этих величин основан на использовании данных по теплоемкости от самых низких температур (порядка 4 – 5 К) до заданной температуры T . Стандартный приведенный термодинамический потенциал рассчитывается по уравнению

$$\Phi_T^\circ = -\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} = -\frac{H_T^\circ - T S_T^\circ - H_0^\circ}{T} = -\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T} + S_T^\circ, \quad (11.74)$$

где

$$H_T^\circ - H_0^\circ = \int_0^T C_P^\circ dT, \quad S_T^\circ = \int_0^T C_P^\circ d \ln T.$$

Вычисленные значения приведенной энергии Гиббса приводятся в справочниках (напр., табл. 50, стр. 102 – 107).

Связь между стандартной энергией Гиббса реакции и изменением приведенного термодинамического потенциала реагентов определяется следующим выражением:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r G_T^\circ - \Delta_r H_0^\circ + \Delta_r H_0^\circ = T \Delta_r \frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} + \Delta_r H_0^\circ,$$

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_0^\circ - T \Delta_r \Phi_T^\circ, \quad (11.74)$$

где $\Delta_r H_0^\circ$ – стандартная энтальпия реакции при 0 К, равная

$$\Delta_r H_0^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_f H_{0,i}^\circ.$$

Стандартные энтальпии образования веществ при 0 К также приводятся в справочниках (обычно в тех же таблицах, что и приведенные стандартные энергии Гиббса).

С учетом того, что

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K^\circ,$$

получаем выражение для расчета стандартной константы равновесия

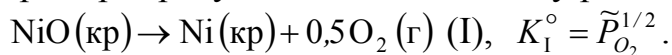
$$-RT \ln K^\circ = \Delta_r H_0^\circ - T \Delta_r \Phi_T^\circ,$$

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H_0^\circ - T \Delta_r \Phi_T^\circ}{RT} = -\frac{1}{R} \left(\frac{\Delta_r H_0^\circ}{T} - \Delta_r \Phi_T^\circ \right). \quad (11.75)$$

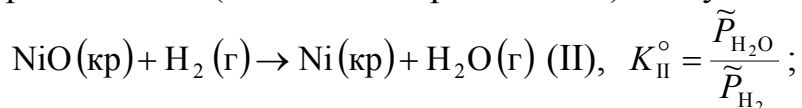
11.13. Расчет константы равновесия методом комбинирования реакций

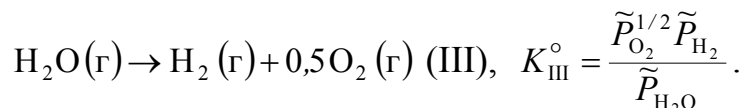
В данном методе используются свойства функций состояния – их изменение не зависит от промежуточных стадий (реакций), а определяется только конечным и начальным состоянием системы. Следовательно, для нахождения неизвестной стандартной энергии Гиббса данной реакции можно комбинировать другие реакции с известными стандартными энергиями Гиббса так, чтобы в сумме получалась исследуемая реакция.

Разберем пример. Требуется найти константу равновесия реакции



Экспериментальным путем определить константу равновесия данной реакции трудно, поскольку давление кислорода над оксидом никеля при невысоких температурах очень мало. С другой стороны, известны стандартные энергии Гиббса (и константы равновесия) следующих реакций:





Суммируя реакции (II) и (III), получим реакцию (I). Поэтому

$$\Delta_r G_1^{\circ} = \Delta_r G_{\text{II}}^{\circ} + \Delta_r G_{\text{III}}^{\circ}, \quad (11.76)$$

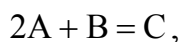
или

$$\begin{aligned} -RT \ln K_1^{\circ} &= -RT \ln K_{\text{II}}^{\circ} - RT \ln K_{\text{III}}^{\circ}, \\ \ln K_1^{\circ} &= \ln K_{\text{II}}^{\circ} + \ln K_{\text{III}}^{\circ}, \\ K_1^{\circ} &= K_{\text{II}}^{\circ} \cdot K_{\text{III}}^{\circ}. \end{aligned} \quad (11.77)$$

Термодинамические константы равновесия реакций приводятся в справочниках (напр., табл. 41, стр. 63-65).

11.14. Вычисление равновесного состава реакций, протекающих в идеально-газовой системе

Рассмотрим реакцию



в которой все участники реакции – идеальные газы. Требуется рассчитать равновесный выход продукта реакции при заданных температуре T и давлении P , если исходные вещества взяты в стехиометрическом соотношении (в этих условиях достигается максимальный выход продукта).

Если обозначить число молей C в состоянии равновесия через x , то соответствующие равновесные количества веществ A и B равны $(2 - 2x)$ и $(1 - x)$ соответственно. Суммарное число молей реагентов при равновесии равно

$$(2 - 2x) + (1 - x) + x = 3 - 2x.$$

Тогда равновесные мольные доли веществ определяются выражениями

$$y_{\text{A}} = \frac{2(1-x)}{3-2x}, \quad y_{\text{B}} = \frac{1-x}{3-2x}, \quad y_{\text{C}} = \frac{x}{3-2x},$$

а константа равновесия K_y равна

$$K_y = \frac{y_{\text{C}}}{y_{\text{A}}^2 \cdot y_{\text{B}}} = \frac{x(3-2x)^2}{4(1-x)^3}.$$

С другой стороны, величина этой константы может найдена по следующему уравнению:

$$K_y = \frac{K^{\circ}}{(\tilde{P})^{\Delta v}} = K^{\circ} (\tilde{P})^2. \quad (11.78)$$

Значение стандартной константы равновесия рассчитывается по справочным данным, а давление задается. Таким образом,

$$K_y = K^\circ (\tilde{P})^2 = \frac{x(3-2x)^2}{4(1-x)^3}. \quad (11.79)$$

Остается решить уравнение (11.79) и определить x , а затем и равновесную мольную долю вещества С.

Для практических расчетов рекомендуется использовать таблицу с решениями уравнения закона действующих масс различных типов реакций, приведенную в книге Казанской и Скоблы «Расчеты химических равновесий». По таблице вначале определяем тип исследуемой реакции – в нашем случае это тип XII. Для искомой реакции в таблице приведены следующие уравнения:

$$K = \frac{x(3-2x)^2}{4(1-x)^3 p^2}, \quad \lg K + 2 \lg p = \lg M.$$

С учетом выражения (11.79) очевидно, что

$$K^\circ = K, \quad \tilde{P} = p, \quad K_y = M.$$

По значению

$$\lg M = \lg K_y$$

определяем величину x для данного типа реакции.

11.15. Химическое равновесие и тепловой закон Нернста

Найдем выражение для зависимости стандартной энергии Гиббса реакции от температуры без привлечения данных по энтропии веществ. В соответствии с уравнением Гиббса-Гельмгольца

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G_T^\circ}{T} \right)_p = - \frac{\Delta_r H_T^\circ}{T^2}, \quad (11.80)$$

а согласно уравнению Кирхгофа

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_0^\circ + \int_0^T C_p^\circ dT. \quad (11.81)$$

Следовательно,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G_T^\circ}{T} \right)_p = - \frac{\Delta_r H_0^\circ + \int_0^T C_p^\circ dT}{T^2}. \quad (11.82)$$

При интегрировании уравнения (11.82) получаем

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_0^\circ - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p^\circ dT + IT. \quad (11.83)$$

Из уравнений (11.81) и (11.83) следует, что для определения стандартных энтальпии и энергии Гиббса реакции при заданной температуре T необходимы следующие данные:

- 1) изменение теплоемкости в ходе реакции в интервале от 0 К до T ;
- 2) тепловой эффект реакции при 0 К;
- 3) постоянная интегрирования I .

Первые два параметра определяются по термохимическим данным для реагирующих веществ. Константу I можно рассчитать на основе определенной опытным путем стандартной константы равновесия исследуемой реакции хотя бы при одной температуре (что, как правило, сопряжено с большими экспериментальными трудностями), поскольку

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K^\circ = \Delta_r H_0^\circ - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P^\circ dT + IT.$$

Если значение стандартной энергии Гиббса реакции неизвестно ни при одной температуре, то постоянная I остается неопределенной. Проблема определения константы I , минуя экспериментальное исследование химического равновесия, решается с помощью **теплового закона Нернста**: *кривые зависимостей стандартных энергии Гиббса и энтальпии реакции от температуры для любого химического процесса в конденсированных системах вблизи абсолютного нуля асимптотически приближаются друг к другу, т. е. имеют общую касательную*:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta_r G_T^\circ}{\partial T} \right)_P = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta_r H_T^\circ}{\partial T} \right)_P.$$

Тепловой закон (постулат, или теорема) Нернста и вытекающие из него следствия справедливы только для систем, состоящих из кристаллических, полностью равновесных веществ. Согласно уравнению (11.83) при абсолютном нуле

$$\Delta_r G_0^\circ = \Delta_r H_0^\circ, \quad (11.84)$$

поэтому общая касательная к кривым

$$\Delta_r G_T^\circ = f(T) \text{ и } \Delta_r H_T^\circ = f(T)$$

при $T = 0$ К проходит горизонтально (параллельно оси температур). Следовательно,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta_r G_T^\circ}{\partial T} \right)_P = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta_r H_T^\circ}{\partial T} \right)_P = 0.$$

Поскольку

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G_T^\circ}{\partial T} \right)_P = -\Delta_r S_T^\circ \text{ и } \left(\frac{\partial \Delta_r H_T^\circ}{\partial T} \right)_P = -\Delta_r C_P^\circ,$$

то

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta_r S_T^\circ) = \Delta_r S_0^\circ = - \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta_r G_T^\circ}{\partial T} \right)_P = 0, \quad (11.85)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta_r C_P^\circ) = \Delta_r C_P^\circ(0 \text{ К}) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta_r H_T^\circ}{\partial T} \right)_P = 0. \quad (11.86)$$

При температурах, близких к 0 К, процессы в конденсированных системах протекают без изменения энтропии и теплоемкости. Энтропии кристаллических веществ одинаковы при абсолютном нуле (согласно постулату Планка равны нулю).

Рассмотрим еще некоторые следствия из теоремы Нернста.

1) Константа интегрирования I для реакций между кристаллическими веществами равна нулю:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_0^\circ - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P^\circ dT.$$

2) Абсолютный нуль температур недостижим, так как

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta_r S_T^\circ) = 0.$$

При приближении температуры к 0 К изотермические процессы становятся адиабатическими, а поскольку отсутствует теплообмен, то и дальнейшее понижение температуры невозможно.

3) Вблизи абсолютного нуля объем кристаллического вещества не зависит от температуры. Действительно, энтропия вещества при $T \rightarrow 0 \text{ К}$ стремится к постоянной величине, поэтому

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = \lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = \lim_{T \rightarrow 0} \left[- \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \right] = 0. \quad (11.87)$$

4) Вблизи абсолютного нуля разность изобарной и изохорной теплоемкостей вещества стремится к нулю, поскольку

$$\lim_{T \rightarrow 0} (C_P - C_V) = \lim_{T \rightarrow 0} \left\{ \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right\} = 0. \quad (11.88)$$

Как показывает опыт и квантовая теория, при $T \rightarrow 0 \text{ К}$ не только разность, но и сами теплоемкости C_P и C_V стремятся к нулю, т. е.

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_P = \lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0.$$

ГЛАВА 12

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ. ЛЕТУЧЕСТЬ

12.1. Летучесть (фугитивность) реальных газов

Реальные газы с увеличением давления перестают подчиняться уравнению состояния идеального газа $PV = nRT$. Более того, при температуре ниже некоторой критической температуры реальные газы при соответствующем повышении давления конденсируются в жидкость и система становится гетерогенной. В настоящее время известно более 150 уравнений состояния таких флюидных систем (флюидные – системы, включающие газообразную и жидкую фазу или одну из них). Наиболее простым из них и качественно правильно передающим поведение реальных газов даже при переходе их в жидкость является уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (12.1)$$

или для n молей газа:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad (12.2)$$

Это уравнение отличается от уравнения Клапейрона-Менделеева двумя поправками: на собственный объем молекул b и на внутреннее давление a/V^2 , определяемое взаимным притяжением молекул газа (a и b – константы, не зависящие от T и P , но разные для различных газов. Из уравнения (12.2) следует, что

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}. \quad (12.3)$$

Для индивидуального идеального газа энергия Гиббса в зависимости от давления при данной температуре вычисляется по формуле

$$G = G(T) + RT \ln \tilde{P}. \quad (12.4)$$

Если газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса, то, во-первых,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \quad (12.5)$$

где V – объем, занимаемый реальным газом. Во-вторых, из уравнения (12.3) для 1 моля газа следует, что

$$\begin{aligned}\frac{dP}{dV} &= -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}, \\ dP &= -\frac{RT}{(V-b)^2} dV + \frac{2a}{V^3} dV.\end{aligned}\quad (12.6)$$

В изотермических процессах

$$dG = VdP, \quad (12.7)$$

$$dG = -RT \frac{VdV}{(V-b)^2} + 2a \frac{dV}{V^2}. \quad (12.8)$$

Интегрирование выражения (12.8) при постоянной температуре приводит к следующему уравнению:

$$G = G(T) - RT \ln(V-b) + \frac{RTb}{V-b} - \frac{2a}{V}, \quad (12.9)$$

где $G(T)$ – константа интегрирования (функция только температуры), поскольку

$$\begin{aligned}-RT \int \frac{VdV}{(V-b)^2} &= -RT \int \frac{(V-b)+b}{(V-b)^2} dV = \\ &= -RT \int \frac{dV}{V-b} - RT \int \frac{b}{(V-b)^2} dV = -RT \ln(V-b) + \frac{RTb}{V-b}.\end{aligned}$$

Химический потенциал i -го компонента в идеально-газовой смеси равен

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_i. \quad (12.10)$$

Уравнение состояния смеси 1 моля реальных газов, подчиняющихся уравнению Ван-дер-Ваальса, можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned}P_i &= \frac{x_i RT}{V - x_i b_i} - \frac{x_i^2 a_i}{V^2}, \quad P = \sum_{i=1}^k P_i, \\ P &= RT \sum_{i=1}^k \frac{x_i}{V - x_i b_i} - \frac{1}{V^2} \sum_{i=1}^k x_i^2 a_i,\end{aligned}\quad (12.11)$$

где a_i и b_i – константы уравнения Ван-дер-Ваальса i -го газа; x_i – его мольная доля.

Таким образом, получение в явном виде выражения для энергии Гиббса и химического потенциала реального i -го газа является довольно сложной задачей даже при использовании уравнения Ван-дер-Ваальса. Следовательно, требуется найти общее и достаточно простое ее решение.

Для реального газа можно экспериментально измерить его температуру, давление, объем и рассчитать работу, которую он совершает при изотермическом обратимом изменении (расширении или сжатии) объема

$$W = \int_{P_1}^{P_2} P dV, \quad (12.12)$$

где $P = f(V)$ – зависимость давления от объема для реального газа.

Для идеального газа работа его изотермического расширения (сжатия) вычисляется по формуле

$$W_{\text{ид}} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}, \quad (12.13)$$

поскольку $PV = RT$, $T = \text{const}$. Для реального газа, следовательно, можно записать, что

$$W_{\text{реал}} = RT \ln \frac{f_1}{f_2}, \quad (12.14)$$

где f – некоторое свойство реального газа, которое определяет в таком простом соотношении работу изотермического изменения объема реального газа. Это свойство называют *летучестью* (иногда *фугитивностью*). *Термодинамические соотношения, записанные для идеального газа, становятся справедливыми для реального газа при замене парциального давления на летучесть.*

Итак, для реального газа можно записать (Льюис, 1907):

$$G = G(T) + RT \ln \tilde{f}, \quad (12.15)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{f}_i. \quad (12.16)$$

Для количественных расчетов необходимо указать способы определения летучести газа в конкретных условиях.

Из сопоставления выражений (12.13) и (12.14) можно сделать вывод о том, что *летучесть – это такое давление, которое должна оказывать идеально-газовая система, чтобы производить такое же действие, что и реальная система.* Расчеты показывают, например, что для водорода его летучесть начинает существенно отличаться от давления при давлениях выше 50 атм и при 1000 атм превосходит давление примерно вдвое.

Очевидно, что разность между летучестью и давлением стремится к нулю по мере приближения состояния реального газа к идеальному, то есть при бесконечно малом давлении. Следовательно,

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f}{P} \right) = 1. \quad (12.17)$$

Для характеристики отклонения свойств реального газа от идеального вводится отношение летучести к давлению, которое называется коэффициентом летучести:

$$\gamma = f / P, \quad (12.18)$$

$$\lim(\gamma)_{P \rightarrow 0} = 1, \quad (12.19)$$

Следует отметить, что для реальных гетерогенных систем летучесть конденсированной фазы равна летучести насыщенного пара, находящегося в равновесии с этой фазой.

12.2. Способы расчета летучести

Для реального газа при $T = \text{const}$ выполняется соотношение

$$dG = VdP, \quad (12.20)$$

где V – объем реального газа. Тогда

$$G = G(T) + RT \ln \tilde{f},$$

$$dG = RT d \ln \tilde{f} = VdP, \quad (12.21)$$

$$d \ln \tilde{f} = \frac{V}{RT} dP, \quad (12.22)$$

$$RT \ln \frac{\tilde{f}}{f_0} = RT \ln \frac{f}{f_0} = \int_{P_0}^P V dP. \quad (12.23)$$

Для аналитического нахождения интеграла, стоящего в правой части выражения (12.23), необходимо знать уравнение состояния реального газа. Если газ подчиняется уравнению состояния Ван-дер-Ваальса, то для 1 моля этого газа при постоянной температуре

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2},$$

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3}, \quad dP = -\frac{RT}{(V - b)^2} dV + \frac{2a}{V^3} dV.$$

Тогда

$$\begin{aligned} RT \ln \frac{f}{f_0} &= \int_{P_0}^P V dP = \int_{V_0}^V -\frac{VRT}{(V - b)^2} dV + \int_{V_0}^V \frac{2a}{V^2} dV =, \\ &= -RT \left[\ln(V - b) - \frac{b}{V - b} \right]_{V_0}^V - \left[\frac{2a}{V} \right]_{V_0}^V, \\ RT \ln \frac{f}{f_0} &= -RT \left[\ln(V - b) - \ln(V_0 - b) - \frac{b}{V - b} + \frac{b}{V_0 - b} \right] - \left[\frac{2a}{V} - \frac{2a}{V_0} \right]. \end{aligned} \quad (12.24)$$

Если давление $P_0 \rightarrow 0$, то $V_0 \rightarrow \infty$ и, следовательно

$$f_0 = P_0 = \frac{RT}{V_0}, \quad V_0 - b = V_0 = \frac{RT}{P_0},$$

$$\frac{b}{V_0 - b} = 0, \quad \frac{2a}{V_0} = 0.$$

В результате выражение (12.24) принимает следующую форму:

$$\begin{aligned} RT \ln f - RT \ln f_0 &= -RT \left[\ln(V - b) - \ln \frac{RT}{P_0} - \frac{b}{V - b} \right] - \left[\frac{2a}{V} \right], \\ RT \ln f - RT \ln f_0 &= -RT \ln(V - b) + RT \ln RT - RT \ln P_0 + \frac{bRT}{V - b} - \frac{2a}{V}, \\ RT \ln f &= RT \ln \frac{RT}{V - b} + \frac{bRT}{V - b} - \frac{2a}{V}, \\ \ln f &= \ln \frac{RT}{V - b} + \frac{b}{V - b} - \frac{2a}{RTV}. \end{aligned} \quad (12.25)$$

Таким образом, для расчета летучести газа Ван-дер-Ваальса необходимо знать его объем при заданной температуре.

Понятно, что для каждого уравнения состояния реального газа выражение для расчета летучести будет своим и общее число таких выражений равно числу используемых уравнений. Однако можно получить общее выражение для расчета летучести реального газа, воспользовавшись следующей процедурой. Предположим, что *при заданной температуре T измерены молярные объемы реального газа в зависимости от давления*. Полученную зависимость представляем в виде

$$V = \frac{RT}{P} - \alpha, \quad (12.26)$$

где $RT/P = V_{\text{ид}}$ – молярный объем идеального газа при данных T и P ; α – экспериментальная объемная поправка, равная

$$\alpha = \frac{RT}{P} - V = V_{\text{ид}} - V. \quad (12.27)$$

Следовательно,

$$\ln \frac{f}{f_0} = \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P V dP = \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \left(\frac{RT}{P} - \alpha \right) dP = \ln \frac{P}{P_0} - \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \alpha dP. \quad (12.28)$$

Если $P_0 \rightarrow 0$, то $f_0 \rightarrow P_0$ и

$$\begin{aligned} \ln f &= \ln P - \frac{1}{RT} \int_0^P \alpha dP, \\ \ln \frac{f}{P} &= \ln \gamma = -\frac{1}{RT} \int_0^P \alpha dP. \end{aligned} \quad (12.29)$$

Интеграл в правой части выражения (12.29) вычисляется аналитически или методом численного интегрирования.

Далее, экспериментально доказано, что при небольших давлениях
 $\alpha \cong \text{const}$,

поэтому

$$\ln \gamma = -\frac{\alpha P}{RT}, \quad \gamma = \exp\left(-\frac{\alpha P}{RT}\right). \quad (12.30)$$

Учтем, что

$$\text{если } x \ll 1, \text{ то } \exp(x) \cong 1 + x.$$

Следовательно,

$$\gamma = 1 - \frac{\alpha P}{RT} = \frac{PV}{RT}, \quad (12.31)$$

поскольку

$$V = \frac{RT}{P} - \alpha, \quad \alpha = \frac{RT}{P} - V,$$

$$\gamma = 1 - \alpha \frac{P}{RT} = 1 - \left(\frac{RT}{P} - V\right) \frac{P}{RT} = 1 - 1 + \frac{PV}{RT} = \frac{PV}{RT}.$$

Окончательно для расчета летучести при небольших давлениях получаем выражение:

$$f = \gamma P = \frac{P^2 V}{RT}. \quad (12.32)$$

Выражения (12.31) и (12.32) для расчета γ и f дает удовлетворительные результаты при давлениях до 50 – 100 атм.

12.3. Закон соответственных состояний.

Любое уравнение состояния реального газа должно учитывать тот факт, что при некоторой температуре газ может конденсироваться и находиться в равновесии с жидкой фазой. В критической точке жидкая и газообразная фазы становятся тождественными, плотности их совпадают; при $T > T_{\text{кр}}$ система газообразна при любых давлениях. Математический анализ показывает, что при критической температуре на однокомпонентную систему накладываются два дополнительных условия (уравнения связи), а именно:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_{\text{кр}}} = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 V}\right)_{T_{\text{кр}}} = 0. \quad (12.33)$$

Следовательно, правило фаз Гиббса для однокомпонентной системы в критической точке должно быть записано как

$$v = (1 + 2 - \Phi) - 2 = 1 - \Phi. \quad (12.34)$$

Таким образом, в критической точке в однокомпонентной системе находится одна фаза и число степеней свободы равно нулю.

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса можно представить как кубическое относительно объема

$$V^3 - \left(\frac{RT}{P} + b \right) V^2 + \frac{a}{P} V - \frac{ab}{P} = 0, \quad (12.35)$$

поскольку

$$\begin{aligned} \left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) &= RT, \\ PV - Pb + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} - RT &= 0, \quad \left[PV - Pb + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} - RT \right] \cdot \frac{V^2}{P} = 0, \\ V^3 - bV^2 + \frac{a}{P} V - \frac{ab}{P} - \frac{RT}{P} V^2 &= 0, \quad V^3 - \left(\frac{RT}{P} + b \right) V^2 + \frac{a}{P} V - \frac{ab}{P} = 0. \end{aligned}$$

В критической точке при $T_{кр}$ и $P_{кр}$ три корня уравнения равны, значит,

$$\begin{aligned} (V - V_{кр})^3 &= 0, \\ V^3 - 3V_{кр}V^2 + 3V_{кр}^2V - V_{кр}^3 &= 0. \end{aligned} \quad (12.36)$$

С учетом выражения (12.35) в критической точке

$$V^3 - \left(\frac{RT_{кр}}{P_{кр}} + b \right) V^2 + \frac{a}{P_{кр}} V - \frac{ab}{P_{кр}} = 0. \quad (12.37)$$

При сравнении коэффициентов, стоящих при одинаковых степенях V в выражениях (12.36) и (12.37), получаем следующие соотношения:

$$3V_{кр} = \frac{RT_{кр}}{P_{кр}} + b, \quad 3V_{кр}^2 = \frac{a}{P_{кр}}, \quad V_{кр}^3 = \frac{ab}{P_{кр}}. \quad (12.38)$$

Следовательно,

$$a = 3P_{кр} V_{кр}^2, \quad (12.39)$$

$$b = \frac{P_{кр} V_{кр}^3}{a} = \frac{P_{кр} V_{кр}^3}{3P_{кр} V_{кр}^2} = \frac{V_{кр}}{3}, \quad (12.40)$$

$$\frac{RT_{кр}}{P_{кр}} = 3V_{кр} - b = 3V_{кр} - \frac{V_{кр}}{3} = \frac{8}{3} V_{кр},$$

$$R = \frac{8}{3} \frac{P_{кр} V_{кр}}{T_{кр}}. \quad (12.41)$$

Полученные выражения (12.39)-(12.41) для констант a , b и R подставляем в уравнение газа Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{3P_{кр} V_{кр}^2}{V^2} \right) \left(V - \frac{V_{кр}}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{P_{кр} V_{кр}}{T_{кр}} T,$$

$$\frac{1}{P_{кр}} \left(P + \frac{3P_{кр}V_{кр}^2}{V^2} \right) \cdot \frac{3}{V_{кр}} \left(V - \frac{V_{кр}}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{P_{кр}V_{кр}}{T_{кр}} T \cdot \frac{3}{P_{кр}V_{кр}},$$

$$\left(\frac{P}{P_{кр}} + 3 \left(\frac{V_{кр}}{V} \right)^2 \right) \cdot \left(3 \frac{V}{V_{кр}} - 1 \right) = 8 \frac{T}{T_{кр}}. \quad (12.42)$$

Введем обозначения:

$$\frac{P}{P_{кр}} = \pi, \quad \frac{V}{V_{кр}} = \omega, \quad \frac{T}{T_{кр}} = \tau, \quad (12.43)$$

где π , ω и τ – приведенные давление, объем и температура. Окончательно получаем следующее выражение:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2} \right) \cdot (3\omega - 1) = 8\tau. \quad (12.44)$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенной форме (12.44) не содержит индивидуальных характеристик вещества и является единым для всех газов и жидкостей, которые ему подчиняются. При одинаковых значениях τ и π приведенные объемы ω для различных веществ должны совпадать. *Состояния различных газов или жидкостей с одинаковыми значениями двух приведенных параметров (например, τ и π) называют соответственными. Вещества в соответственных состояниях имеют одинаковые значения различных приведенных термодинамических функций $A/A_{кр}$ (A – термодинамическая функция) – закон соответственных состояний.*

Следовательно, коэффициенты летучести γ реальных газов при одинаковых значениях приведенных параметров должны быть одинаковыми. Зависимость $\gamma = f(\pi, \tau)$ имеет универсальный характер, вычислена и представляется в справочниках как в виде таблиц, так и графиков. Экспериментально доказано, что закон соответственных состояний справедлив при давлениях примерно до 500 атм. Следует отметить, что при расчете приведенных температуры и давления *водорода, гелия и неона* необходимо вводить поправку:

$$\tau = \frac{T(K)}{T_{кр}(K) + 8}, \quad \pi = \frac{P(atm)}{P_{кр}(atm) + 8}. \quad (12.45)$$

12.4. Летучесть компонента в смеси реальных газов

Для летучести чистого реального газа выполняется соотношение

$$d \ln \tilde{f} = \frac{V}{RT} dP.$$

Следовательно, для парциальной летучести компонента f_i в смеси реальных газов можно записать:

$$d \ln \tilde{f}_i = \frac{\bar{V}_i}{RT} dP, \quad (12.46)$$

где \bar{V}_i – парциальный молярный объем i -го газа в смеси. Если $T = \text{const}$, то можно провести следующие преобразования:

$$d \ln \tilde{f}_i = \frac{\bar{V}_i}{RT} dP + \frac{V_{\text{ид}}}{RT} dP - \frac{V_{\text{ид}}}{RT} dP, \quad (12.47)$$

где $V_{\text{ид}} = RT/P$ – молярный объем идеального газа при тех же P (общее давление смеси) и T , что и парциальный молярный объем i -го компонента в смеси реальных газов. Далее,

$$RT d \ln \tilde{f}_i = (V_{\text{ид}} + \bar{V}_i - V_{\text{ид}}) dP = \frac{RT}{P} dP + (\bar{V}_i - V_{\text{ид}}) dP, \quad (12.48)$$

$$\begin{aligned} \int_{P_0}^P RT d \ln \tilde{f}_i &= \int_{P_0}^P RT d \ln P + \int_{P_0}^P (\bar{V}_i - V_{\text{ид}}) dP, \\ RT \ln \frac{\tilde{f}_i}{\tilde{f}_{0,i}} &= RT \ln \frac{f_i}{f_{0,i}} = RT \ln \frac{P}{P_0} + \int_{P_0}^P (\bar{V}_i - V_{\text{ид}}) dP. \end{aligned} \quad (12.49)$$

При бесконечно малом давлении P_0 выполняется закон Дальтона:

$$P_{0,i} = P_0 y_i, \quad P_0 = \frac{P_{0,i}}{y_i}, \quad (12.50)$$

где y_i – мольная доля i -го газа. Тогда

$$RT \ln \frac{f_i}{f_{0,i}} = RT \ln \frac{P y_i}{P_{0,i}} + \int_{P_0}^P (\bar{V}_i - V_{\text{ид}}) dP. \quad (12.51)$$

Если $P_0 \rightarrow 0$, то $f_{0,i} \rightarrow P_{0,i}$ и, следовательно,

$$RT \ln f_i = RT \ln P y_i + \int_0^P (\bar{V}_i - V_{\text{ид}}) dP. \quad (12.52)$$

Для непосредственных расчетов уравнение (12.52) использовать сложно, поскольку значения парциального молярного объема i -го газа в широком интервале температур и давлений обычно неизвестны.

На практике поступают следующим образом: приравнивают парциальный молярный объем компонента смеси молярному объему чистого компонента при том же давлении, что и общее давление смеси:

$$\bar{V}_i = V_i^*, \quad (12.53)$$

тогда

$$RT \ln f_i = RT \ln y_i + \left[RT \ln P - \int_0^P (V_{\text{ид}} - V_i^*) dP \right], \quad (12.54)$$

$$RT \ln f_i = RT \ln y_i + RT \ln f_i^*, \quad (12.55)$$

поскольку согласно уравнению (12.29)

$$\ln f = \ln P - \frac{1}{RT} \int_0^P \alpha dP = \ln P - \frac{1}{RT} \int_0^P (V_{\text{ид}} - V) dP,$$

или с обозначением величин чистого компонента

$$RT \ln f_i^* = RT \ln P - \int_0^P (V_{\text{ид}} - V_i^*) dP,$$

где f_i^* – летучесть чистого i -го газа при давлении, равном общему давлению смеси.

Итак, из уравнения (12.55) следует, что

$$\begin{aligned} \ln f_i &= \ln y_i + \ln f_i^*, \\ f_i &= f_i^* y_i. \end{aligned} \quad (12.56)$$

Летучесть компонента смеси равна летучести чистого компонента при давлении, равном общему давлению смеси, умноженной на мольную долю этого компонента в смеси.

12.5. Расчет константы равновесия в реальных (неидеальных) газовых системах

В газообразных системах, находящихся под достаточно высоким давлением, условие химического равновесия приводит к тому, что

$$\prod_i \tilde{f}_i^{\nu_i} = K_f^\circ = \varphi(T), \quad (12.57)$$

где \tilde{f}_i – относительная летучесть i -го компонента. Докажем это:

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = 0, \quad \mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{f}_i, \quad \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_{i=1}^k \nu_i \ln \tilde{f}_i = 0,$$

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \ln \tilde{f}_i = \sum_{i=1}^k \ln \tilde{f}_i^{\nu_i} = \ln \prod_i \tilde{f}_i^{\nu_i} = - \frac{\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\circ(T)}{RT},$$

$$\prod_i \tilde{f}_i^{\nu_i} = K_f^\circ = \exp \left(- \frac{\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\circ(T)}{RT} \right) = \varphi(T).$$

Поскольку

$$\tilde{f}_i = \tilde{f}_i^* y_i = \gamma_i^* \tilde{P} y_i = \gamma_i^* \tilde{P}_i.$$

где γ_i^* – коэффициент летучести i -го газа при давлении, равном общему давлению смеси, то

$$K_f^\circ = K^\circ \prod_i (\gamma_i^*)^{v_i} = K^\circ K_\gamma, \quad (12.58)$$

$$K_f^\circ = \prod_i \tilde{f}_i^{v_i} = \prod_i (\gamma_i^*)^{v_i} \prod_i (\tilde{P})^{v_i} \prod_i (y_i)^{v_i} = K_\gamma K_y (\tilde{P})^{\Delta v}. \quad (12.59)$$

При $P = 1$ атм коэффициенты летучести равны единице, поэтому

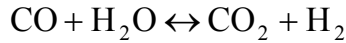
$$K_f^\circ(\tilde{P} = 1) = K^\circ(\tilde{P} = 1) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right). \quad (12.60)$$

Окончательно для реакции в реальной газовой системе получаем

$$K^\circ = K_\gamma K_y (\tilde{P})^{\Delta v}. \quad (12.61)$$

Для расчета коэффициентов летучести компонентов удобно пользоваться законом соответственных состояний.

Рассмотрим также вопрос о влиянии давления на состав равновесной газовой системы. Для реакции



изменение числа молей газообразных веществ $\Delta v = 0$ и в идеально-газовых условиях давление не влияет на состав равновесной смеси:

$$K^\circ = K_y (\tilde{P})^{\Delta v} = K_y = \varphi(T).$$

Однако в реальных условиях с увеличением давления и температуры коэффициенты летучести участников реакции все больше отличаются от единицы и уже $K_\gamma \neq 1$. Например, для данной реакции при $T = 900$ К и $P = 500$ атм $K_{\gamma,500} = 1,44$. Тогда при постоянной температуре 900 К и давлении 500 атм

$$K_f^\circ = K_{y,500} K_{\gamma,500} = 1,44 K_{y,500},$$

а при давлении 1 атм

$$K_f^\circ = K_{y,1} K_{\gamma,1} = K_{y,1}.$$

Следовательно,

$$K_{y,1} = 1,44 K_{y,500},$$

и, следовательно, состав равновесной смеси при увеличении давления сдвигается в сторону исходных веществ (величина K_y уменьшается с увеличением давления).