

РАССМАТРИВАЕМЫЕ ВОПРОСЫ

Раздел IV. Общие закономерности химических процессов.

Постулаты и законы химической термодинамики. Функции состояния: температура, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергии Гиббса и Гельмгольца. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов, выраженные через характеристические функции. Энергетика химических реакций, основные законы термохимии и термохимические расчеты, теплоемкость газов, жидкостей и кристаллов.

Условия равновесия и термодинамика фазовых превращений одно- и многокомпонентных неизолированных систем. Химический потенциал компонента в идеальных и реальных конденсированных и газовых системах, выбор стандартного состояния. Растворимость твердых тел и газов в жидкости, влияние различных факторов на растворимость. Типы растворов, их термодинамическая классификация, свойства идеальных растворов. Активность, коэффициент активности и способы их определения. Ограниченная и полная растворимость компонентов в различных фазовых состояниях.

Условия равновесия систем с химическими реакциями. Константа равновесия и изменение энергии Гиббса химической реакции, их вычисление в идеальных и реальных системах. Влияние температуры и давления на химическое равновесие.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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.

***Химическая термодинамика** – раздел физической химии, посвященный изучению макроскопических химических систем и процессов на основе общих законов взаимопревращения теплоты, различных видов работы и энергии.*

Процессы.

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.

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 состояния 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).*

Функции состояния и процесса

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.*

Функции, величина изменения которых зависит от пути процесса, называются функциями процесса (теплота, работа).

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.

Принцип термического равновесия гласит: *если две системы, обозначенные как А и В, находятся порознь в термическом равновесии с третьей системой С, 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.

Второй постулат термодинамики может быть сформулирован и так: *все равновесные внутренние параметры являются функциями внешних параметров и температуры.*

Функциональная связь энергии и температуры отражается в **третьем постулате (исходном положении) термодинамики**: *при задан-*

ных 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**.

Первый закон термодинамики

Приращение внутренней энергии в любом процессе равно разности теплоты, сообщенной системе, и работы, совершенной системой. В дифференциальной форме:

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

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:

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

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

Вечный двигатель первого рода невозможен.

Теплота, подводимая к закрытой системе постоянного состава, идет на совершение работы и изменение внутренней энергии системы:

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

Второй закон термодинамики.

*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.

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

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.

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

Второй закон термодинамики: существует аддитивная функция состояния системы S – энтропия, которая следующим образом связана с теплотой, поступающей в систему, и температурой системы:

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

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

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

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

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

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.

Третий закон термодинамики

Третий закон термодинамики (или *тепловая теорема Нернста*): При нулевой абсолютной температуре энтропия любых веществ, находящихся в равновесном состоянии, имеет одинаковое значение, не зависящее от фазы вещества. В изотермических процессах, происходящих при $T = 0 \text{ K}$, 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**. Часто постулат Планка формулируют следующим образом: *энтропия индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю*.

Уравнение для вычисления энтропии вещества в газообразном стандартном состоянии имеет вид:

$$S^{\circ}(T) = \int_0^{T_{fus}} \frac{C_p^{\circ}(\text{кр})}{T} dT + \frac{\Delta_{fus}H}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} \frac{C_p^{\circ}(\text{ж})}{T} dT + \frac{\Delta_{vap}H}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^T \frac{C_p^{\circ}(\text{г})}{T} dT ,$$

Температура

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

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

поэтому

$$dU = TdS - PdV .$$

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

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

Последнее соотношение является *определением термодинамической температуры*.

Характеристические функции

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 понимает-*

ся ее внутренняя энергия. С ростом температуры внутренняя энергия системы увеличивается.

Основой математического аппарата термодинамики является объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики или **фундаментальное уравнение Гиббса**, которое для обратимых процессов записывается в виде

$$dU = TdS - PdV - \delta W^*,$$

где все параметры относятся к системе; PdV – механическая работа расширения системы; δW^* – полезная работа системы (сумма немеханических видов работы)

В математике независимыми переменными считаются те, которые стоят под знаком дифференциала.

Преобразование, меняющее ролями зависимые и независимые переменные, носит название **преобразования Лежандра**.

Фундаментальное уравнение термодинамики для простых систем как для обратимых, так и для необратимых процессов запишется в виде:

$$dU \leq TdS - PdV.$$

Знак неравенства используется для необратимых процессов, а знак равенства – для обратимых процессов. Поскольку

$$PdV = d(PV) - VdP,$$

то

$$\begin{aligned} dU &\leq TdS - d(PV) + VdP, \\ d(U + PV) &= dH \leq TdS + VdP. \end{aligned}$$

В результате перешли к независимым переменным S и P и получили под знаком дифференциала в левой части новую функцию

$$H \equiv U + PV,$$

которая называется **энтальпией**.

Воспользовавшись подстановкой Лежандра для произведения TdS

$$TdS = d(TS) - SdT,$$

получим:

$$\begin{aligned} dU &\leq d(TS) - SdT - PdV, \\ d(U - TS) &\leq -SdT - PdV. \end{aligned}$$

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):

$$A \equiv U - TS.$$

Итак,

$$dA \leq -SdT - PdV,$$

то есть в результате преобразований введена новая функция состояния при независимых переменных T и V .

Преобразовав по Лежандру сразу оба произведения TdS и PdV , получим:

$$dU \leq d(TS) - SdT - d(PV) + VdP, \\ d(U - TS + PV) \leq -SdT + VdP.$$

Функция $U - TS + PV$ обозначается символом G и называется *энергией Гиббса*. Следовательно,

$$dG \leq -SdT + VdP,$$

и энергия Гиббса является функцией независимых переменных T и P .

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 , то она является характеристической функцией. Для обратимых процессов

$$dG = -SdT + VdP.$$

Тогда при $P = const$ или $T = const$, соответственно:

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T.$$

С другой стороны, справедливо:

$$G = U - TS + PV = A + PV = H - TS.$$

Следовательно,

$$A = G - PV = G - P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T,$$

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P,$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P.$$

Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов в закрытых (неизолированных) системах

Рассмотрим сначала изолированную систему: $U, V = \text{const}$. Фундаментальное уравнение термодинамики

$$TdS \geq dU + PdV$$

в случае изолированной системы преобразуется в

$$TdS \geq 0.$$

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:

$$(\delta S)_{U,V} = 0; \quad (\delta^2 S)_{U,V} < 0.$$

В закрытой системе условия равновесия будут уже другими. Рассмотрим основные случаи.

1). *Простая* (только работа расширения) *система* при $S, V = \text{const}$. На основании фундаментального уравнения термодинамики

$$TdS \geq dU + PdV \quad \text{или} \quad dU \leq TdS = PdV.$$

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:

$$(\delta U)_{S,V} = 0; \quad (\delta^2 U)_{S,V} > 0.$$

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*:

$$(\delta H)_{S,P} = 0; \quad (\delta^2 H)_{S,P} > 0.$$

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:

$$(\delta A)_{T,V} = 0; \quad (\delta^2 A)_{T,V} > 0.$$

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:

$$(\delta G)_{T,P} = 0; \quad (\delta^2 G)_{T,P} > 0.$$

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.**

Термодинамические потенциалы

При протекании обратимых процессов в сложных системах, способных выполнять кроме работы расширения и другие виды работы (полезную работу), справедливо:

$$dA = -SdT - PdV - \delta W^*.$$

Если процесс изотермический ($T = \text{const}$), то

$$dA = -PdV - \delta W^*,$$

$$-dA = PdV + \delta W^* = \delta W_{\max}, \quad -\Delta A = W_{\max}.$$

Итак, в обратимом изотермическом процессе убыль энергии Гельмгольца равна максимальной (полной) работе, производимой системой.

Если обратимый процесс протекает в изохорно-изотермических условиях, то

$$-dA = \delta W_{\max}^*, \quad -\Delta A = W_{\max}^*.$$

В обратимом изохорно-изотермическом процессе убыль энергии Гельмгольца равна максимальной полезной работе.

Для сложной системы (совершающей полезную работу) при протекании обратимых процессов полный дифференциал энергии Гиббса записывается в следующем виде

$$dG = -SdT + VdP - \delta W^*.$$

Если обратимый процесс протекает при постоянных температуре и давлении (в изобарно-изотермических условиях), то

$$-dG = \delta W_{\max}^*, \quad -\Delta G_{P,T} = W_{\max}^*.$$

Максимальная полезная работа в процессах при $P, T = \text{const}$ равна убыли энергии Гиббса, поэтому ее также называют *изобарно-изотермическим потенциалом*.

ТЕРМОХИМИЯ

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. *Изменение 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

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

или в интегральной форме

$$Q_P = \Delta_r H \quad (1)$$

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

$$Q_V = \Delta_r U, \quad (2)$$

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

Теплоту Q_p , выражаемую соотношением (1), называют *тепловым эффектом реакции при постоянном давлении или энтальпией реакции*; а теплоту Q_v , выражаемую соотношением (2), – *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.

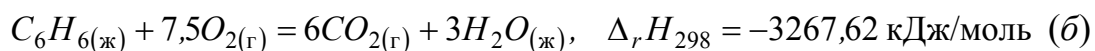
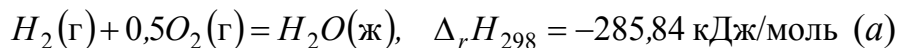
Поскольку внутренняя энергия и энтальпия являются функциями состояния, то **тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания (промежуточных стадий), а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы** (то есть состояниями исходных веществ и продуктов реакции). Приведенное следствие первого закона термодинамики применительно к химическим процессам называется **законом Гесса** и является основным законом термохимии.

В 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.

Закон Гесса позволяет вычислить тепловые эффекты тех реакций, для которых непосредственное определение теплового эффекта сопряжено с большими экспериментальными трудностями (или вообще избежать необходимости определять тепловые реакции некоторых реакций опытным путем).

Стандартное состояние и стандартные условия.

Следствия из закона Гесса.

Сопоставление тепловых эффектов и проведение термохимических расчетов привело к необходимости введения понятий *стандартного теплового эффекта* и *стандартного состояния вещества*, а также определения *стандартных условий*.

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.

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.

Второе следствие.

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

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

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 в стандартном состоянии принимается равной нулю:

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

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 (например, будет это ромбическая, моноклинная или газообразная сера).

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.

Уравнение химической реакции в общем виде

$$\sum v_i A_i = 0,$$

где символы A_i обозначают вещества в любом агрегатном состоянии,

ν_i – стехиометрические коэффициенты.

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры определяется уравнением Кирхгофа:

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ = \sum \nu_i C_{Pi}^\circ,$$

где $\Delta_r C_p$ – алгебраическая сумма теплоемкостей участников реакции. Температурный коэффициент энтальпии реакции равен разности сумм теплоемкостей продуктов реакции и сумм теплоемкостей исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Итак,

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

Уравнение Кирхгофа в интегральной форме:

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

где $\Delta_r H^\circ(T_1)$ – энтальпия реакции при температуре T_1 (обычно 298,15 К).

Для вычисления интеграла необходимо знать зависимость теплоемкости от температуры для всех участников реакции, что не всегда возможно. Два приближения:

- 1). В самом грубом приближении:

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

- 2). Во втором приближении принимают, что

$$\Delta_r C_p^\circ = \text{const}, \text{ тогда } \Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta_r C_p^\circ \cdot (T_2 - T_1).$$

В точных расчетах по уравнению Кирхгофа необходимо использовать температурные зависимости теплоемкостей участников реакции в виде степенных рядов. 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

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

для органических веществ, как правило, в виде

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

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

Окончательно получаем:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta b T + \Delta c' T^{-2} + \Delta c T^2) dT.$$

Теплоемкость газов, жидкостей, кристаллов

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)).

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.

Если $V = const$, то $C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$.

Если $P = const$, то $C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$.

Теплоемкость газов

Для **газов** вычисление теплоемкости сводится к определению *средней энергии теплового движения отдельных молекул*. Изохорная теплоемкость многоатомного газа C_V равна сумме следующих составляющих:

$$C_V = C_{\text{пост}} + C_{\text{вр}} + C_{\text{кол}}.$$

Согласно *классической теории теплоемкости идеальных газов* (основанном на законе равнораспределения) на одну степень свободы поступательного и вращательного движения молекулы приходится энергия

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

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

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 ротор), то

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

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

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

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.

Однако при обычных температурах закон равнораспределения обычно не применим к колебательной части теплоемкости. Согласно **квантовой теории теплоемкости Эйнштейна**, если рассматривать каждую колебательную степень свободы как гармонический линейный осциллятор с частотой ν , то

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

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 и, следовательно, своя характеристическая температура Θ . Таким образом, для расчета изохорной теплоемкости газа получаем следующие уравнения:

для линейных молекул:

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

для нелинейных молекул:

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

Теплоемкость кристаллических тел.

Согласно **правилу Дюлонга и Пти** атомная теплоемкость при постоянном объеме для любого твердого вещества приблизительно равна 25 Дж/(моль 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:

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

Правило Дюлонга и Пти, а также стремление теплоемкости к нулю при $T \rightarrow 0$ 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 .

По Эйнштейну, изохорная теплоемкость кристалла равна

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

где $\Theta = h\nu/k$ – характеристическая температура Эйнштейна (Θ_E).

По Эйнштейну при низких температурах теплоемкость C_V убывает по экспоненциальному закону с понижением температуры и при 0 К равна нулю. При высоких температурах 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.

Реальный кристалл представляет собой систему осцилляторов с широким частотным спектром колебаний атомов, что и было учтено в

теории теплоемкости Дебая. 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 $\nu_{\max}$. Максимальное значение частоты $\nu_{\max}$ зависит от природы вещества. Исходя из этих положений, Дебай вывел формулу для теплоемкости твердых веществ:

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

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.

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

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = aT^3, \text{ где } a = \frac{12}{5} \frac{\pi^4 R}{\Theta_D^3}.$$

Уравнение $C_V = aT^3$ называют *законом T -кубов Дебая*.

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.

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. 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:

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

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.

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).

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 – это составляющие вещества, концентрации которых могут изменяться независимо.

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**.

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.

В состоянии равновесия в изобарно-изотермических условиях молярные энергии Гиббса двух фаз одинаковы

$$G_1 = G_2.$$

Если в системе не установилось равновесие (наблюдается направленный перенос вещества из одной фазы в другую), то 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

$$G_1 + dG_1 = G_2 + dG_2.$$

Однако поскольку в начальном состоянии $G_1 = G_2$, то

$$dG_1 = dG_2.$$

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.*

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

Фазовые переходы первого и второго рода.

Термодинамическим уравнением, описывающим зависимость температуры фазового перехода от давления, является уравнение Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{tr}H}{T_{tr} \cdot \Delta_{tr}V},$$

где $\Delta_{tr}H$ – молярная теплота фазового превращения, поглощаемая (или выделяемая) при переходе 1 моль вещества из одной фазы в другую при температуре T ; $\Delta_{tr}V$ – изменение молярного объема при переходе.

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 энер-*

гии Гиббса по температуре, давлению и другим параметрам, при непрерывном изменении этих параметров. Наиболее часто в термодинамике рассматривают изменение (скачок) энтропии и объема:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

В точке фазового перехода первого рода энергия Гиббса как функция параметров состояния непрерывна.

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:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{C_P}{T}, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\chi V.$$

Плавление.

В применении к равновесию «кристалл $\leftrightarrow$ жидкость», имеющему место при температуре плавления, уравнение Клапейрона-Клаузиуса принимает вид

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H}{T_{fus} \cdot \Delta_{fus} V},$$

где $\Delta_{fus} V = V(\text{ж}) - V(\text{кр})$; $\Delta_{fus} H = H(\text{ж}) - H(\text{кр})$; 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:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{fus} \Delta_{fus} V}{\Delta_{fus} H}.$$

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 $V(\text{ж})$ и $V(\text{кр})$ сравнимы по величине, но возможны два варианта.

Для большинства веществ $V(\text{ж}) > V(\text{кр})$ (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 умень-

шается: $V(\text{ж}) < V(\text{кр})$, поэтому температура плавления вещества понижается с повышением давления.

В интегральной форме уравнение Клапейрона-Клаузиуса для процесса плавления записывается в виде

$$P = P_0 + \frac{\Delta_{fus} H}{\Delta_{fus} V} \ln \frac{T}{T_0},$$

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).

Испарение, сублимация.

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. 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.

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 производная dP/dT всегда положительна:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{T_{vap} \cdot \Delta_{vap} V}.$$

Следовательно, с ростом температуры давление насыщенного пара жидкости увеличивается.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса для процесса испарения в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{RT^2}. \quad (1)$$

В небольшом интервале температур (далеких от критической точки) можно допустить, что энтальпия испарения не зависит от температуры. Тогда, проинтегрировав последнее уравнение, получаем

$$\ln P = -\frac{\Delta_{vap} H}{RT} + A,$$

где A – постоянная интегрирования. Обозначив

$$B = -\frac{\Delta_{vap}H}{R},$$

получим уравнение прямой

$$\ln P = A + \frac{B}{T}.$$

Потенцирование уравнения (5.19) приводит к выражению

$$P = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right).$$

В последнем выражении величина B отрицательна, поэтому с ростом температуры давление насыщенного пара жидкости увеличивается экспоненциально. Коэффициенты A и B определяются методом наименьших квадратов на основе опытных данных по давлению насыщенного пара вещества при нескольких температурах или из графика (рис.) в координатах $\ln P - 1/T$ (тангенс угла наклона построенной прямой дает B , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен A).

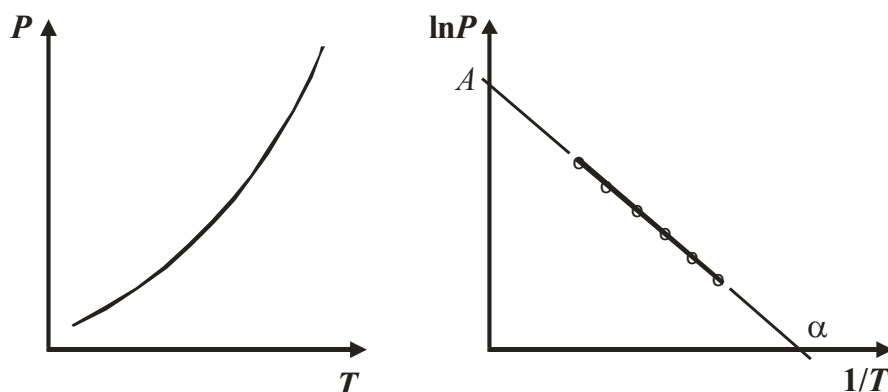


Рис. Зависимость давления насыщенного пара от температуры.

При интегрировании уравнения (1) в пределах от P_1 до P_2 и соответственно от T_1 до T_2 получаем:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta_{vap}H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta_{vap}H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta_{vap}H^\circ (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}.$$

Данное уравнение 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.

Приведенные 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

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{sub} H}{RT^2},$$

$$\ln P = -\frac{\Delta_{sub} H}{RT} + A = A + \frac{B}{T}, \quad P = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right).$$

Химический потенциал

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, например:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k),$$

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k),$$

где $n_1, n_2, \dots, n_k$ – число молей каждого вещества, входящего в систему.

Фундаментальные уравнения термодинамики для простых открытых систем принимают вид

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i,$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i,$$

где μ_i – химический потенциал i -го компонента. Его значение определяется следующими соотношениями

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}},$$

то есть частными производными 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.

Химический потенциал можно считать обобщенной силой, определяющей распределение масс компонентов в системе. Изменение хи-

мического потенциала при перераспределении числа молей компонентов приводит к установлению в системе фазового и химического равновесия.

Условия равновесия в многокомпонентных гетерогенных системах

Рассмотрим многокомпонентную (с числом компонентов k) изобарно-изотермическую систему, состоящую из двух фаз (I и II). Если из фазы (I) в фазу (II) *равновесно* переходит некоторое количество молей i -го компонента при постоянных P , T и числах молей всех остальных компонентов, то

$$\mu_i^{\text{II}} = \mu_i^{\text{I}}.$$

Полученное соотношение будет справедливым и для большего числа фаз в равновесной системе. *Условием равновесия фаз в многокомпонентной гетерогенной изобарно-изотермической системе будет равенство химических потенциалов данного компонента во всех фазах системы, находящейся в равновесии.*

Если переход некоторого количества i -го компонента из одной фазы в другую происходит *в неравновесных условиях (необратимо, самопроизвольно)*, то энергия Гиббса системы уменьшается ($dG < 0$) и *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, поскольку химический потенциал чистого вещества равен его молярной энергии Гиббса.

Химический потенциал компонента в смеси идеальных газов

Химический потенциал i -го вещества в газовой смеси определяется выражением

$$\mu_i(T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_i, \quad (1)$$

где $\mu_i^\circ(T)$ – *стандартный химический потенциал* индивидуального i -го газа (химический потенциал при стандартном давлении), зависящий от температуры и природы газа;

$\tilde{P}_i = P_i / P^\circ$ – *относительное парциальное давление* i -го газа в смеси.

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 (1) можно привести к следующему виду:

$$\mu_i(T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P} + RT \ln x_i,$$

$$\mu_i(T) = \mu_i^*(\tilde{P}, T) + RT \ln x_i.$$

Величина

$$\mu_i^*(\tilde{P}, T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}$$

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).

Химический потенциал чистого i -го газа определяется выражением

$$\mu_i(T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}.$$

Химический потенциал i -го газа в *реальной* газовой системе равен

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{f}_i,$$

где $\tilde{f}_i$ – относительная летучесть (фугитивность) i -го газа.

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.

РАСТВОРЫ

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*.

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. С точки зрения термодинамики все компоненты раствора равноценны, поэтому их деление на растворитель и растворенные вещества достаточно условно (зато удобно на практике).

Давление 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.

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:

$$\mu_{i(\text{р-р})} = \mu_{i(\text{пар})}.$$

При постоянной температуре понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором зависит от состава раствора (концентрации растворителя). **Закон Рауля:** *относительное понижение парциального давления пара растворителя над бинарным раствором равно мольной доле растворенного вещества:*

$$\frac{P_1^* - P_1}{P_1^*} = x_2,$$

где x_2 – мольная доля растворенного вещества; P_1 – парциальное давление (насыщенного) пара растворителя над раствором; P_1^* – давление насыщенного пара над чистым растворителем.

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 для закона Рауля 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,

$$P_1 = P_1^* x_1.$$

Так как деление компонентов на растворитель и растворенные вещества условно, то для любого i -го компонента идеального жидкого раствора можно записать:

$$P_i = P_i^* x_i,$$

то есть парциальное давление пара i -го компонента над идеальным жидким раствором прямо пропорционально его мольной доле в растворе.

Закон Генри.

Уравнение

$$P_2 = k x_2.$$

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

$$P_2 = k = P_2^*.$$

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:

$$P_2 = kx_2, \text{ причем } k \neq P_2^*.$$

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 (для всех компонентов выполняется закон Рауля) равно сумме парциальных давлений компонентов:

$$P = P_1 + P_2,$$

$$P = P_1^* x_1 + P_2^* x_2 = P_1^* (1 - x_2) + P_2^* x_2 = P_1^* + (P_2^* - P_1^*) x_2.$$

Таким образом, *парциальные давления пара компонентов и общее давление насыщенного пара идеального жидкого раствора являются линейными функциями состава раствора.*

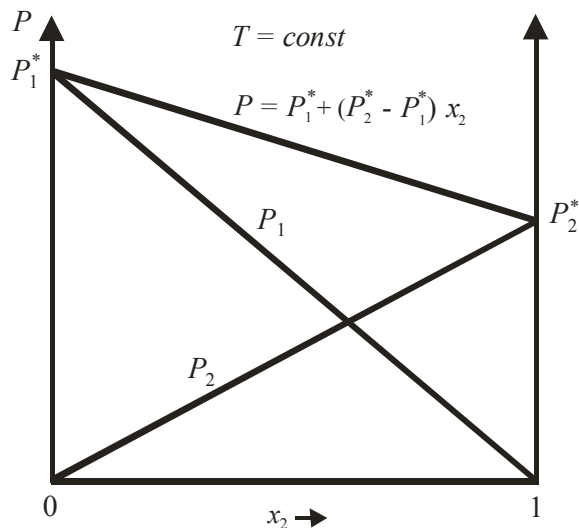


Рис. 1. Зависимость парциальных давлений пара компонентов и общего давления насыщенного пара от состава идеального жидкого раствора.

Общее давление насыщенного пара над раствором в зависимости от состава пара описывается уравнением

$$P = \frac{P_2^*}{\alpha + (1 - \alpha) y_2},$$

где $\alpha = P_2^* / P_1^*$ - относительная летучесть компонентов.

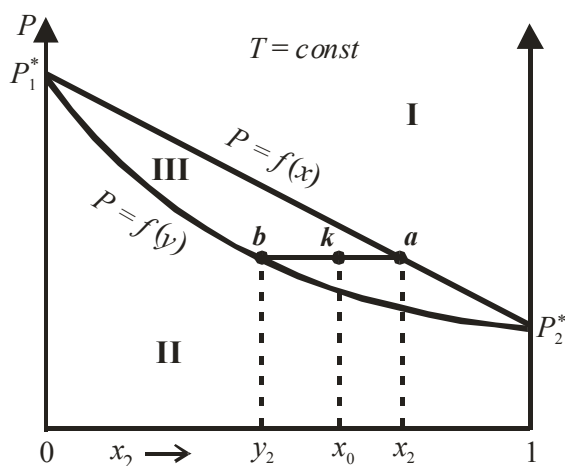


Рис. 2. Зависимость общего давления насыщенного пара от состава идеального жидкого раствора и от состава пара.

На диаграмме состояния (рис. 2) 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*.

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 (валовый) состав системы.

Состав пара не совпадает с составом жидкого раствора. 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. 2, 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.

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:

$$\Delta_{mix} \Phi^E = \Delta_{mix} \Phi - \Delta_{mix} \Phi_{ид}.$$

(Избыточная термодинамическая функция – избыток функции реального раствора от функции идеального раствора).

Интегральная функция смешения, учитывающая изменение термодинамической функции при образовании смеси (раствора) из чистых компонентов, определяется разностью

$$\Delta_{mix} \Phi = \Phi - \sum_{i=1}^k n_i \Phi_{m,i}^*,$$

где Φ – интегральное свойство (функция) раствора,

$\Phi_{m,i}^*$ – молярная функция чистого i -го компонента.

Функции смешения идеальных жидких растворов такие же, как и для смесей идеальных газов, и в расчете на 1 моль раствора определяются выражениями:

$$\Delta_{mix} V_{m,u0} = 0, \quad \Delta_{mix} H_{m,u0} = 0, \\ \Delta_{mix} S_{m,u0} = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i, \quad \Delta_{mix} G_{m,u0} = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i.$$

Следовательно, для молярных избыточных функций реальных растворов в общем случае справедливо:

$$\Delta_{mix} V_m^E = \Delta_{mix} V_m, \quad \Delta_{mix} H_m^E = \Delta_{mix} H_m, \\ \Delta_{mix} S_m^E = \Delta_{mix} S_m + R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i, \quad \Delta_{mix} G_m^E = \Delta_{mix} G_m - RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i.$$

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:

$$\Delta_{mix} H_m \neq 0, \quad \Delta_{mix} S_m = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i, \quad \Delta_{mix} V_m = 0.$$

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 являются предельным случаем, к которому близки растворы неполярных компонентов с сильно различающимися молекулярными объемами (напр., растворы полимеров в своих мономерях).

Химический потенциал компонента в идеальном 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

$$\mu_i(\text{р-р}) = \mu_i(\text{г}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_i. \quad (1)$$

При равновесии чистого жидкого i -го компонента с его насыщенным паром справедливо:

$$\mu_i^*(\text{ж}) = \mu_i^*(\text{г}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_i^*, \quad (2)$$

где $\tilde{P}_i^*$ – относительное давление пара над чистым i -м компонентом.

Вычитая уравнение (2) из уравнения (1), получаем

$$\mu_i(\text{р-р}) = \mu_i^*(\text{ж}) + RT \ln \frac{\tilde{P}_i}{\tilde{P}_i^*} = \mu_i^*(\text{ж}) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*}.$$

Полученное выражение 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,

$$\mu_i(\text{р-р}) = \mu_i^*(\text{ж}) + RT \ln x_i.$$

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.

Химический потенциал компонента в реальном растворе. Активность. Выбор стандартного состояния.

Итак, уравнение

$$\mu_i(\text{р-р}) = \mu_i^*(\text{ж}) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*}$$

справедливо как для идеальных, так и для реальных 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:*

$$\mu_i(\text{р-р}) = \mu_i^*(\text{ж}) + RT \ln a_i.$$

Поскольку

$$a_i = P_i / P_i^*,$$

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).

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.).

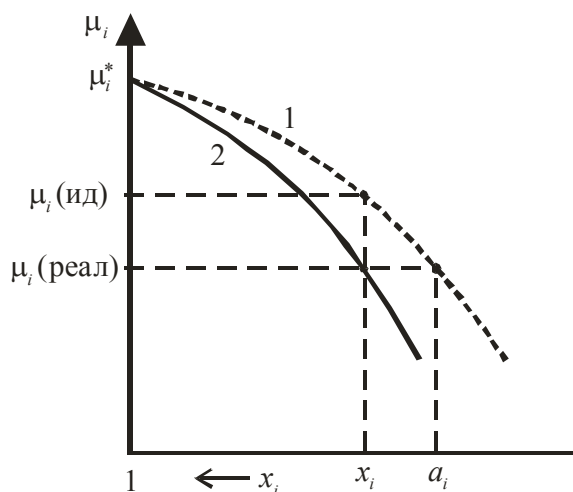


Рис. Зависимость химического потенциала компонента от концентрации в идеальном (кривая 1) и реальном (кривая 2) растворе.

Для характеристики степени отклонения реального раствора от идеального в термодинамике вводится *коэффициент активности*:

$$\gamma_i = a_i / x_i, \quad a_i = \gamma_i x_i.$$

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 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:

$$a_i \rightarrow 1, \quad \gamma_i \rightarrow 1 \quad \text{при } x_i \rightarrow 1.$$

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:

$$\text{для растворителя: } a_1 \rightarrow 1, \quad \gamma_1 \rightarrow 1 \quad \text{при } x_1 \rightarrow 1;$$

$$\mu_1 = \mu_1^*(P, T) + RT \ln a_1 = G_1^*(P, T) + RT \ln a_1.$$

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:

$$\text{для растворенного вещества: } a_2 \rightarrow x_2, \quad \gamma_2 \rightarrow 1 \quad \text{при } x_2 \rightarrow 0.$$

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.

В растворе любой концентрации выполняются соотношения:

$$a_i = \gamma_i x_i = \frac{P_i}{P_i^*}, \quad \gamma_i = \frac{P_i}{x_i P_i^*}.$$

Методы определения активности растворителя в бинарных растворах.

В бинарных растворах активность растворителя (a_1) можно определить следующими основными методами:

1. по измерению давления пара растворителя над раствором:

$$a_1 = \frac{P_1}{P_1^*};$$

2. по измерению температуры замерзания раствора:

$$\ln a_1 = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}{R(T_{f,1}^*)^2} \Delta T_f = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}{R(T_{f,1}^*)^2} (T_{f,1}^* - T_f),$$

где $T_{f,1}^*$ и T_f – температуры замерзания растворителя и раствора соответственно; $\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}$ – молярная энтальпия плавления растворителя.

3. по измерению температуры кипения раствора:

$$\ln a_1 = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}}{R(T_{b,1}^*)^2} \Delta T_b = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}}{R(T_{b,1}^*)^2} (T_b - T_{b,1}^*),$$

где $T_{b,1}^*$ и T_b – температуры кипения чистого растворителя и раствора соответственно; $\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}$ – молярная энтальпия испарения растворителя.

4. по измерению осмотического давления раствора:

$$\ln a_1 = -\frac{\pi \bar{V}_1}{RT},$$

где $\bar{V}_1$ – парциальный молярный объем растворителя в растворе.

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:

$$\Delta P_1 = K_v m_2 = \left[\frac{P_1^* M_1}{1000} \right] m_2 = \left[\frac{2337 \cdot 18.02}{1000} \right] \cdot 10^{-3} \cong 0.042 \text{ Па (при } 20^\circ \text{C)},$$

$$\Delta T_f = K m_2 = 1.86 \cdot 10^{-3} \cong 0.0019 \text{ K};$$

$$\Delta T_b = E m_2 = 0.52 \cdot 10^{-3} \cong 0.0005 \text{ K};$$

$$\pi = K_{\text{осм}} m_2 = \left[\frac{RT M_1}{1000 \bar{V}_{m,1}^*} \right] m_2 = \left[\frac{8.314 \cdot 293.15 \cdot 18.02}{1000 \cdot 18.05 \cdot 10^{-6}} \right] \cdot 10^{-3} = 2433 \text{ Па}.$$

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.

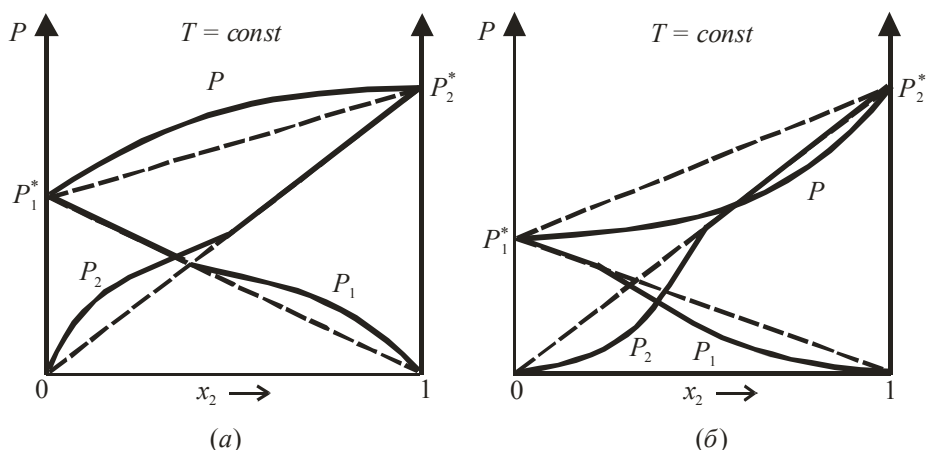


Рис. Диаграммы состояния реальных растворов с положительными (а) и отрицательными (б) отклонениями от идеальности.

Примерами бинарных систем с положительными отклонениями от законов идеальных растворов являются растворы (бензол – ацетон) и (вода – метиловый спирт); а с отрицательными отклонениями – растворы (вода – азотная кислота), (ацетон – хлороформ), (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. Например, для растворов неэлектролитов предельная концентрация достигает значений $x_2 = 0,01$, а для растворов электролитов значительно меньше – до $x_2 = 10^{-6}$.

Для растворов с положительными отклонениями от закона Рауля, как правило:

$$\Delta_{mix}H > 0, \quad \Delta_{mix}V > 0,$$

а с отрицательными –

$$\Delta_{mix}H < 0, \quad \Delta_{mix}V < 0.$$

Растворимость газов 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*:

$$P_2 = k x_2, \quad x_2 = \frac{P_2}{k}.$$

Константа Генри зависит от природы растворителя, растворенного газа и температуры. Чем больше константа Генри k , тем меньше растворимость данного газа при данном давлении.

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 , H_2 , N_2 , Ne) мало растворимы в жидкостях;
- растворимость газа, химически взаимодействующего с растворителем (например, в водных растворах H_2S , CO_2 , HCl , NH_3), больше растворимости невзаимодействующих с растворителем газов (O_2 , N_2);
- 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).

Количественно зависимость растворимости газа в жидкости от температуры можно описать уравнением:

$$\frac{d \ln x_2}{dT} = \frac{\Delta H_s}{RT^2},$$

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:

$$\ln C = \ln C_0 - bC',$$

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.

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:

$$\mu_2(\text{р-р}) = \mu_2(\text{кр}) = \mu_2^*(\text{кр}).$$

Если при растворении твердого вещества образуется идеальный раствор (идеальная растворимость твердых тел), то

$$\left(\frac{\partial \ln x_2^{\text{нас}}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,2}}{RT^2}, \quad (1)$$

где $x_2^{\text{нас}}$ – мольная доля растворенного вещества в насыщенном растворе; $\Delta_{\text{fus}} H_{m,2}$ – энтальпия плавления чистого твердого вещества.

Приведенное уравнение (1) 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*.

Поскольку энтальпия плавления растворенного вещества – величина положительная, то *идеальная растворимость твердых тел всегда увеличивается с ростом температуры*.

В интегральной форме уравнение Шредера имеет вид

$$\ln x_2^{nac} = \frac{\Delta_{fus} H_{m,2}}{R} \left(\frac{1}{T_{fus,2}} - \frac{1}{T} \right), \quad (2)$$

где $T_{fus,2}$ – температура плавления чистого растворенного вещества;
 T – температура растворения (температура насыщенного раствора).

Чем больше температура плавления твердого вещества и чем больше его энтальпия плавления, тем меньше будет его идеальная растворимость.

Преобразуем уравнение (2):

$$\ln x_2^{nac} = \frac{\Delta_{fus} H_{m,2}}{RT_{fus,2}} - \frac{\Delta_{fus} H_{m,2}}{R} \cdot \frac{1}{T} = A - B \cdot \frac{1}{T},$$

где коэффициенты A и B положительны. 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 определяется *уравнением Ван-Лаара*:

$$\left(\frac{\partial \ln x_2^{nac}}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta_{fus} V_{m,2}}{RT} = \frac{V_{m,2}^*(кр) - V_{m,2}^*(ж)}{RT},$$

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.

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 (1) в большинстве случаев можно использовать и для неидеальных растворов, если заменить мольную долю на активность:

$$\left(\frac{\partial \ln a_2^{\text{нас}}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,2}}{RT^2}.$$

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*.

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.

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 $x_2(\text{Iж})$ и $x_2(\text{IIж})$. 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).

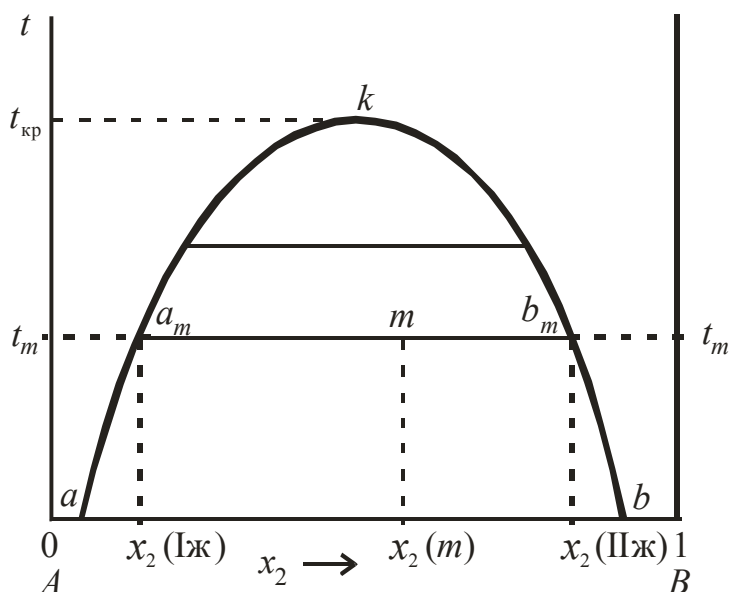


Рис. Диаграмма состояния системы ограниченно смешивающихся жидкостей с верхней критической температурой растворения.

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 $61\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Примеры диаграмм растворимости бинарных систем

Правило фаз Гиббса: число степеней свободы (ν) равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только давление и температура, равно числу компонентов системы (K) плюс два, минус число фаз (Φ):

$$\nu = K + 2 - \Phi.$$

Число степеней свободы – это число независимых термодинамических параметров, определяющих состояние системы, изменение которых в определенных пределах не вызывает исчезновения одних и образование других фаз. Правилу фаз Гиббса подчиняются все равновесные системы, состоящие из любого числа фаз и любого числа веществ.

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:

$$\nu = K + 1 - \Phi.$$

Для двухкомпонентных гомогенных систем ($\Phi = 1$) по правилу фаз Гиббса получаем

$$\nu = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 1 = 3.$$

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

$$\nu = K + 1 - \Phi = 3 - \Phi.$$

Рассмотрим некоторые типы диаграмм плавкости.

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. 1 пред-

ставлена принципиальная схема диаграммы плавкости описанной системы, которую часто называют *диаграммой состояния с простой эвтектикой*.

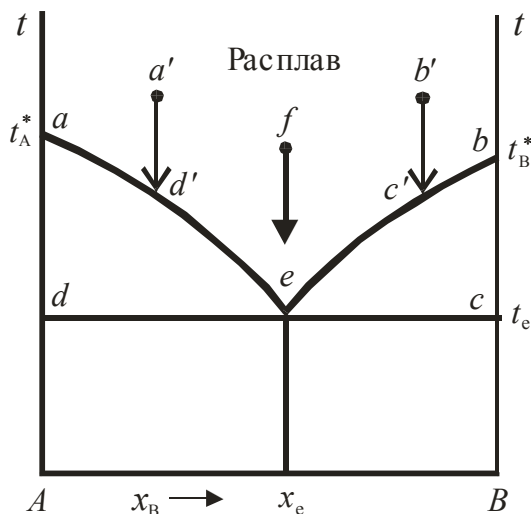


Рис. 1. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с простой эвтектикой.

На диаграмме кривые *ae* и *be* являются *кривыми ликвидуса*, показывающими 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.

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 А и В 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. Эвтектика – не твердый раствор, а микрогетерогенная смесь кристаллов.

Линия, отвечающая температурам конца кристаллизации расплавов, называется *линией (кривой) солидуса* (изотерма *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 одного из компонентов и жидким расплавом определенного состава.

Диаграммы состояния бинарных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твёрдом состояниях

Принципиальная диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях представлена на рис. 2. 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 .

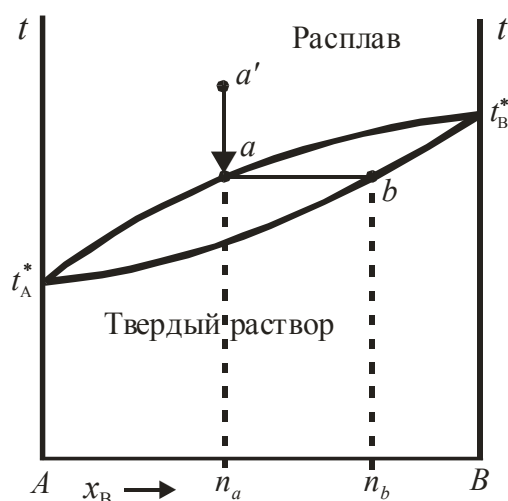


Рис. 2. Диаграмма плавкости бинарной системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях

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. 3. 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 , кото-

рый и выделяется при дальнейшей потере системой теплоты. Поскольку твёрдый раствор α богаче компонентом А, то расплав (точка a) и равновесный с ним твёрдый раствор (точка b) по мере понижения температуры обогащаются компонентом В.

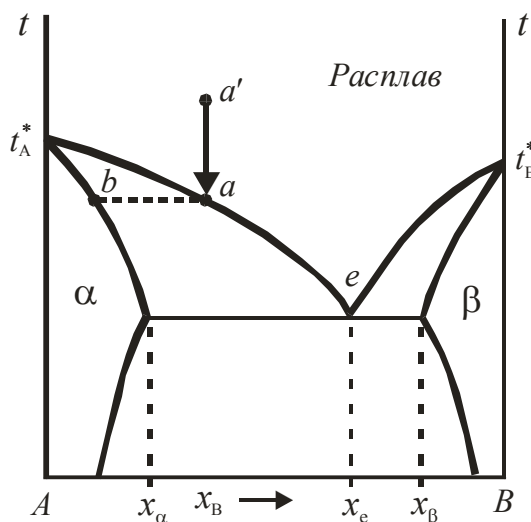


Рис. 3. Диаграмма состояния бинарной системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

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 3 имеют многие металлические и солевые системы, например, Cu – Ag, Pb – Sn, NaNO₃ – KNO₃.

Правило рычага: массы (количества) находящихся в равновесии фаз обратно пропорциональны отрезкам, на которые фигуративная точка системы делит прямую, соединяющую фигуративные точки фаз.

Условия равновесия систем с химическими реакциями

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).

Состав закрытой системы может изменяться только при протекании в ней химической реакции

$$\sum_{i=1}^k \nu_i A_i = 0,$$

где стехиометрические коэффициенты для продуктов реакции берутся со знаком «плюс», а для исходных веществ – со знаком «минус».

Полный дифференциал энергии Гиббса системы с химической реакцией равен

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

Поскольку в системе протекает реакция, то изменение чисел молей компонентов (участников реакции) dn_i будет пропорционально стехиометрическим коэффициентам:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}, \quad dn_i = \nu_i d\xi \quad (2)$$

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 (2) в уравнение (1) получаем:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi.$$

Следовательно, при постоянных давлении и температуре справедливо:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i. \quad (3)$$

Выражение (3) 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

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = 0 \quad (4)$$

выражает *общее условие химического равновесия*, поскольку при его выводе не имело значения, какова природа участников реакции.

Химическое равновесие в смесях идеальных газов.

Константа равновесия.

Пусть в изобарно-изотермической системе протекает обратимая химическая реакция, при этом все ее участники являются идеальными газами. Химический потенциал i -го газа в идеальной газовой смеси равен

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_i.$$

При установлении равновесия в системе

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = 0 = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_{i=1}^k \nu_i \ln \tilde{P}_i. \quad (5)$$

После преобразований получаем

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k \nu_i \ln \tilde{P}_i &= \sum_{i=1}^k \ln \tilde{P}_i^{\nu_i} = \ln \prod_i \tilde{P}_i^{\nu_i} = - \frac{\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\circ(T)}{RT} = f(T), \\ \prod_i \tilde{P}_i^{\nu_i} &= f(T). \end{aligned}$$

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° :

$$\prod_i \tilde{P}_i^{\nu_i} = K^\circ = f(T).$$

С учетом выражения (5) можно записать, что

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^{\circ}(T) = -RT \ln K^{\circ}.$$

Для реакции с идеальными газами



стандартная константа равновесия запишется следующим образом

$$K^{\circ} = \prod_i \tilde{P}_i^{\nu_i} = \frac{\tilde{P}_3^{\nu_3} \cdot \tilde{P}_4^{\nu_4}}{\tilde{P}_1^{\nu_1} \cdot \tilde{P}_2^{\nu_2}}. \quad (7)$$

Выражение вида (7) 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.

Константа равновесия K_P выражается через равновесные парциальные давления веществ и для реакции (7) равна

$$K_P = \prod_i P_i^{\nu_i} = \frac{P_3^{\nu_3} \cdot P_4^{\nu_4}}{P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2}}.$$

Далее:

$$\tilde{P}_i = \frac{P_i}{P^{\circ}}, \quad K^{\circ} = \prod_i \tilde{P}_i^{\nu_i} = \frac{K_P}{(P^{\circ})^{\Delta v}}, \quad K_P = K^{\circ} (P^{\circ})^{\Delta v}$$

где

$$\Delta v = \sum_{i=1}^k \nu_i$$

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

$$K_P = \prod_i P_i^{\nu_i} = \prod_i (y_i P)^{\nu_i} = \prod_i y_i^{\nu_i} \cdot \prod_i P^{\nu_i} = K_y P^{\Delta v},$$

где величина K_y является константой равновесия, выраженной через мольные доли.

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:

$$K_y = \frac{K_p}{P^{\Delta v}} = \frac{K^\circ (P^\circ)^{\Delta v}}{P^{\Delta v}} = K^\circ \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{-\Delta v} = K^\circ (\tilde{P})^{-\Delta v} = \frac{K^\circ}{(\tilde{P})^{\Delta v}}, \quad K^\circ = K_y (\tilde{P})^{\Delta v}.$$

Для идеально-газовой смеси также справедливо, что

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = C_i RT,$$

$$K_p = \prod_i P_i^{v_i} = \prod_i (C_i RT)^{v_i} = \prod_i C_i^{v_i} \cdot \prod_i (RT)^{v_i} = K_C (RT)^{\Delta v},$$

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

$$K_C = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta v}} = \frac{K^\circ (P^\circ)^{\Delta v}}{(RT)^{\Delta v}} = K^\circ \left(\frac{P^\circ}{RT} \right)^{\Delta v}, \quad K^\circ = K_C \left(\frac{RT}{P^\circ} \right)^{\Delta v}.$$

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:

$$K^\circ = K_p = K_x = K_C.$$

Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса) химической реакции. Уравнение изотермы химической реакции

Изменение энергии Гиббса изобарно-изотермической системы для одного пробега реакции (при протекании реакции один раз) равно

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i.$$

Если все участники реакции – идеальные газы, то

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_{i(0)},$$

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. Тогда

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_{i=1}^k v_i \ln \tilde{P}_{i(0)} = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_{i=1}^k \ln \tilde{P}_{i(0)}^{v_i},$$

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i^\circ(T) + RT \ln \prod_i \tilde{P}_{i(0)}^{v_i}.$$

Поскольку

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\circ(T) = -RT \ln K^\circ,$$

то

$$\Delta_r G = -RT \ln K^\circ + RT \ln \prod_i \tilde{P}_i^{\nu_i}.$$

Полученное уравнение 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

$$K^\circ = \prod_i \tilde{P}_i^{\nu_i} > \prod_i \tilde{P}_{i(0)}^{\nu_i} \text{ и } \Delta_r G < 0.$$

Реакция самопроизвольно будет протекать в обратном направлении (справа налево), если

$$K^\circ = \prod_i \tilde{P}_i^{\nu_i} < \prod_i \tilde{P}_{i(0)}^{\nu_i} \text{ и } \Delta_r G > 0.$$

Для равновесной системы

$$K^\circ = \prod_i \tilde{P}_i^{\nu_i} = \prod_i \tilde{P}_{i(0)}^{\nu_i} \text{ и } \Delta_r G = 0.$$

Если в химическую реакцию вступают компоненты с относительным парциальным давлением, равным единице (т. е. все вещества вступают в реакцию в стандартном состоянии), то

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ. \quad (11.29)$$

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.

Химические равновесия в растворах

Химические потенциалы компонентов в идеальных жидких и твердых растворах и реальных растворах определяются выражениями

$$\mu_i = \mu_i^*(ж) + RT \ln x_i, \quad \mu_i = \mu_i^*(ж) + RT \ln a_i.$$

Поэтому для идеальных растворов константу равновесия обычно выражают через равновесные молярные доли компонентов

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = K_x = \exp \left(- \left[\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^*(ж) \right] / RT \right) = f(T, P),$$

а равновесие в реальных жидких и твердых растворах характеризуется константой равновесия, выраженной через активности реагентов:

$$\prod_i a_i^{v_i} = K_a = \exp \left(- \left[\sum_{i=1}^k v_i \mu_i^*(ж) \right] / RT \right) = f(T, P).$$

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.

В выражение для стандартной константы равновесия подобной гетерогенной реакции входят только относительные парциальные давления газообразных реагентов. Аналогичным образом записывается и энергия Гиббса подобной реакции:

$$\Delta_r G = -RT \ln K^\circ + RT \ln \prod_{\text{г.ф.}} \tilde{P}_{i(0)}^{v_i}.$$

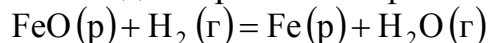
Например, для реакции



константы равновесия равны

$$K^\circ = \tilde{P}_{\text{CO}_2}, \quad K_P = P_{\text{CO}_2};$$

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. Например, для реакции



стандартная константа равновесия равна

$$K^\circ = \frac{a_{\text{Fe}(\text{п})} \cdot \tilde{P}_{\text{H}_2\text{O}(\text{г})}}{a_{\text{FeO}(\text{п})} \cdot \tilde{P}_{\text{H}_2(\text{г})}}.$$

Смещение равновесия. Принцип Ле-Шателье – Брауна

Химические равновесия являются динамичными и подвижными. При изменении внешних условий равновесие смещается в сторону прямой или обратной реакций. 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).

Если рассматривать влияние на химическое равновесие температуры (при постоянстве остальных интенсивных параметров), то

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 0, \text{ если } \Delta_r H \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 0,$$

Повышение температуры системы смещает равновесие в том направлении, в котором поглощается теплота.

При изменении давления справедливо, что

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 0, \text{ если } \Delta_r V \begin{matrix} \leq \\ > \end{matrix} 0.$$

Повышение давления смещает равновесие в сторону реакции, протекающей с уменьшением объема.

Зависимость константы равновесия от температуры.

Для реакций, протекающих при постоянном давлении, выполняется уравнение изобары Вант-Гоффа (уравнение изобары химической реакции):

$$\left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}.$$

Знак производной в этом уравнении 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.

Уравнение изохоры Вант-Гоффа (уравнение изохоры химической реакции) справедливо для реакций, протекающих при постоянном объеме:

$$\left(\frac{\partial \ln K_C^\circ}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta_r U^\circ}{RT^2}.$$

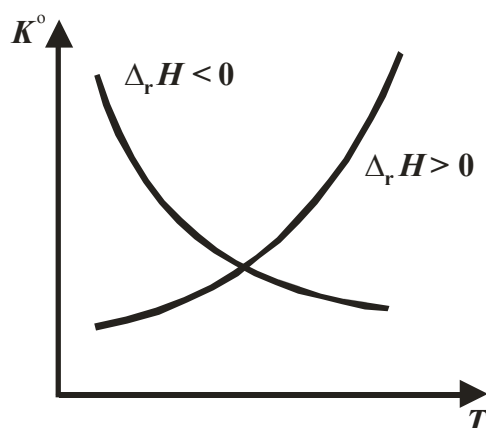


Рис. 1. Зависимость константы равновесия от температуры

При интегрировании уравнения изобары Вант-Гоффа получаем следующие выражения:

$$\ln \frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)} = \ln \frac{K_2^\circ}{K_1^\circ} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ (T_2 - T_1)}{R T_1 T_2},$$

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + A = A + \frac{B}{T},$$

где A – константа интегрирования, $B = -\Delta_r H^\circ / R$.

Линейная зависимость логарифма константы равновесия от обратной температуры (рис. 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.

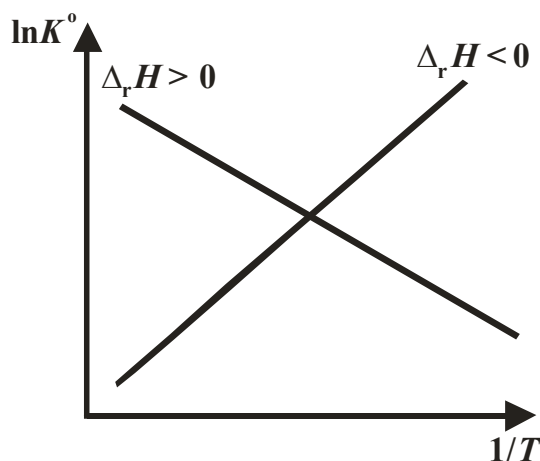


Рис. 2. Зависимость $\ln K^\circ$ от обратной температуры.

Влияние давления на химическое равновесие

Для реакций с идеальными газами стандартная константа равновесия является функцией только температуры и не зависит от давления:

$$\left(\partial \ln K^\circ / \partial P\right)_T = 0.$$

Однако это не означает, что при изменении общего давления количество веществ, находящихся в равновесии, обязательно не изменится, поскольку для подобных реакций выполняется *уравнение Планка – Ван-Лаара*:

$$\left(\frac{\partial \ln K_y}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta v}{P} = -\frac{\Delta_r V}{RT},$$

где Δv – изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции; $\Delta_r V$ – изменение объема системы при протекании реакции.

Общее давление в системе всегда положительно, поэтому

$$\left(\partial \ln K_y / \partial P\right)_T > 0, \text{ если } \Delta v < 0,$$

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. Выход продуктов увеличивается с повышением давления для реакций, при протекании которых объем системы уменьшается.

Согласно уравнению Планка – Ван-Лаара 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:

$$\text{если } \Delta v > 0, \text{ то } d \ln K_y / dP < 0; \text{ тогда } d \ln K_y > 0 \text{ при } dP < 0.$$

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.

Вычисление стандартной энергии Гиббса и констант равновесия химических реакций

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:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ, \quad K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right).$$

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

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_f H_{298,i}^\circ, \quad \Delta_r S_{298}^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i S_{298,i}^\circ.$$

Стандартная энергия Гиббса реакции при 298,15 К равна

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - 298,15 \Delta_r S_{298}^\circ.$$

В расчетах при 298,15 К можно воспользоваться величинами стандартных энергий Гиббса образования химических соединений:

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - 298,15 \Delta_r S_{298}^\circ,$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_f G_{298,i}^\circ;$$

или значениями *констант равновесия реакций образования* веществ, участвующих в реакции:

$$\lg K_T^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i \lg K_{f,i}^\circ(T).$$

Стандартные энергии Гиббса образования *простых базисных 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:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ = -RT \ln K_T^\circ.$$

Энтальпия и энтропия реакции при заданной температуре вычисляются по уравнениям

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_P dT,$$

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P}{T} dT.$$

Если известны температурные зависимости теплоемкости всех участников реакции, то

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c' T^{-2}) dT,$$

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c' T^{-2}) d \ln T.$$

Число операций, необходимое для расчета стандартной энергии Гиббса реакции на основе последних уравнений, значительно сокращается при использовании метода Темкина – Шварцмана.

Вычисление стандартной энергии Гиббса химической реакции по методу Темкина – Шварцмана

Для вычисления энергии Гиббса реакции используется уравнение Гиббса-Гельмгольца в виде

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right)_P = - \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}.$$

После преобразований получаем:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}).$$

Значения коэффициентов M_0 , M_1 , M_2 и M_{-2} при различных температурах приводятся в справочниках физико-химических величин.

Вычисление константы равновесия с помощью функции приведенной энергии Гиббса

Стандартной приведенной энергией Гиббса (стандартным приведенным термодинамическим потенциалом) называется функция

$$\Phi_T^\circ = - \frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T},$$

где G_T° – стандартное значение энергии Гиббса при температуре T ; H_0° – стандартное значение энтальпии при 0 К соответственно.

Выражение для расчета стандартной константы равновесия химической реакции имеет следующий вид:

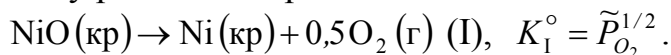
$$-RT \ln K^\circ = \Delta_r H_0^\circ - T \Delta_r \Phi_T^\circ,$$

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H_0^\circ - T \Delta_r \Phi_T^\circ}{RT} = -\frac{1}{R} \left(\frac{\Delta_r H_0^\circ}{T} - \Delta_r \Phi_T^\circ \right),$$

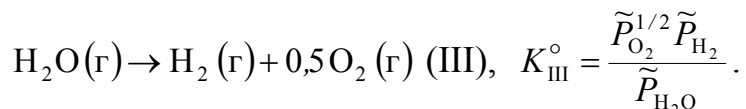
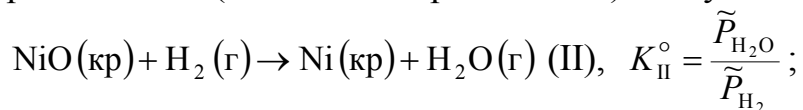
где $\Delta_r H_0^\circ$ – стандартная энтальпия реакции при 0 К; $\Delta_r \Phi_T^\circ$ – разность между суммой приведенных энергий Гиббса продуктов реакции и суммой приведенных энергий Гиббса исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов (изменение приведенной энергии Гиббса в ходе реакции) при заданной температуре T .

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. 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

$$\Delta_r G_I^\circ = \Delta_r G_{II}^\circ + \Delta_r G_{III}^\circ,$$

или

$$-RT \ln K_I^\circ = -RT \ln K_{II}^\circ - RT \ln K_{III}^\circ,$$

$$\ln K_I^\circ = \ln K_{II}^\circ + \ln K_{III}^\circ,$$

$$K_I^\circ = K_{II}^\circ \cdot K_{III}^\circ.$$

Термодинамические константы равновесия реакций приводятся в справочниках.