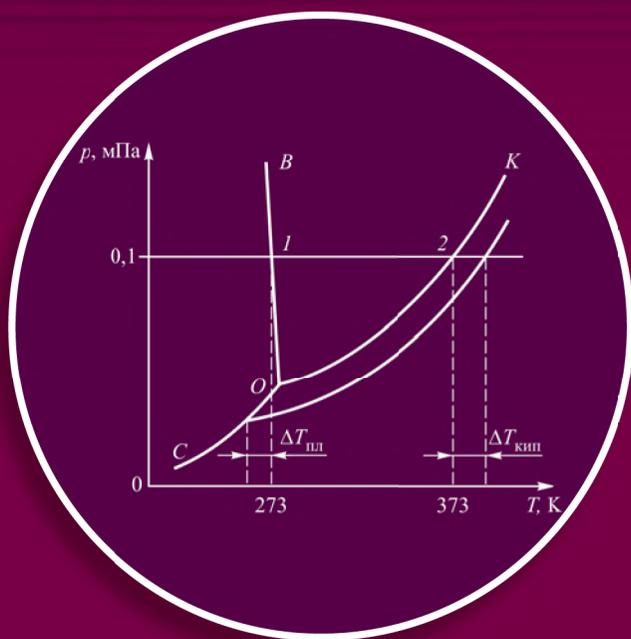


УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

Ю. Д. Гамбург

Химическая термодинамика



Лаборатория
ЗНАНИЙ

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

Ю. Д. Гамбург

Химическая термодинамика

2-е издание, электронное



Москва
Лаборатория знаний
2020

УДК 544
ББК 24.53я73
Г18

Серия основана в 2009 г.

Гамбург Ю. Д.

Г18 Химическая термодинамика : учебное пособие / Ю. Д. Гамбург. — 2-е изд., электрон. — М. : Лаборатория знаний, 2020. — 240 с. — (Учебник для высшей школы). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-00101-920-6

Новый учебник химической термодинамики написан в соответствии с современными университетскими программами для химиков и химиков-технологов. Он содержит представительное описание основ термодинамической науки наряду с более сжатым изложением вопросов фазовых и химических равновесий, теории растворов, электрохимической термодинамики и начал термодинамики поверхностных явлений. В книге использован материал лекций, которые автор читал на протяжении ряда лет студентам 2-го и 3-го курсов РХТУ им. Д. И. Менделеева. Учебник отличают конкретность и краткость, точность формулировок, отсутствие общих слов и пространных рассуждений. Благодаря этому автору удалось в книге небольшого объема изложить большую часть современного курса физической химии. В то же время книгу нельзя рассматривать как краткое пособие — это полноценный учебник. Приведены задачи с решениями.

Для студентов, аспирантов и преподавателей химических факультетов и вузов.

**УДК 544
ББК 24.53я73**

Деривативное издание на основе печатного аналога: Химическая термодинамика : учебное пособие / Ю. Д. Гамбург. — М. : Лаборатория знаний, 2016. — 237 с. : ил. — (Учебник для высшей школы).

ISBN 978-5-906828-74-3

ПРЕДИСЛОВИЕ

Термодинамику для студентов-химиков обычно читают как часть курса физической химии (всем), как часть курса теплотехники (инженерам), а также как самостоятельную дисциплину («химическая термодинамика») — студентам отдельных специальностей. К сожалению, нередко за многочисленными прикладными аспектами этой науки учащиеся не успевают увидеть ее важнейшее мировоззренческое содержание, а также усвоить тот факт, что сделанные на ее основе выводы всегда являются бесспорными и математически точными — конечно, в пределах применимости термодинамического метода. В данном учебнике автор попытался — не пренебрегая прикладными задачами — показать универсальность термодинамического подхода, его достоинства и недостатки, простоту важнейших идей. В какой-то старой книге каждая глава начиналась словами: «Опыт показывает, что...». Это целиком и полностью относится к термодинамике, которая вся является логической надстройкой над результатами физических и химических экспериментов.

Данный учебник представляет собой обработку записей лекций, которые автор читает студентам РХТУ им. Д. И. Менделеева с 1997 г. до настоящего времени. Материал полностью соответствует университетским программам по химической термодинамике (которые у разных университетов в основных чертах совпадают). Сравнительно небольшое количество часов, отведенное на лекционный курс, сделало необходимым достаточно сжатое изложение, но в то же время автор стремился остаться на высоте требований как в отношении строгости подхода, так и достаточно представительного объема информации. Насколько это удалось — судить читателям. Отмечу, что образцовое изложение термодинамики имеется в книге Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица «Статистическая физика»; однако она предназначена прежде всего для физиков, и в ней уделяется мало внимания химической проблематике.

Наше изложение отличается именно интересом к проблемам химической науки и техники. Текст, наряду с теоретическим материалом, содержит как упражнения учебного характера, так и задачи, относящиеся к термодинамическим расчетам в химической технике. Ряд формул дается без полного вывода, особенно если таковой

требует только простых алгебраических преобразований. В таких случаях имеется в виду, что читатель попытается выполнить их самостоятельно. Некоторые вопросы вынесены в приложения, которые рекомендуется прочитать с карандашом в руках.

Учебник ограничивается собственно классической термодинамикой, почти не затрагивая вопросов, относящихся к статистической физике, молекулярно-кинетической теории, неравновесной термодинамике и квантовой химии, которые очень обогатили современную термодинамику. Эти дисциплины, наряду со спектроскопией, следует изучать после классической термодинамики.

Выражаю глубокую благодарность профессорам Е. П. Агееву и А. В. Введенскому за ряд ценных замечаний и благожелательную критику, чл.-корр. РАН Л. Б. Бойнович за важные уточнения, научному редактору издания И. Я. Ицхоки за исключительно внимательное рассмотрение рукописи, что позволило исправить многие погрешности. Автор благодарен также коллективу кафедры физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Автор надеется, что читатели найдут силы и время, чтобы ознакомиться с книгами, указанными в списке литературы.

ВВЕДЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ (НАЧАЛА) ТЕРМОДИНАМИКИ

Данная глава представляет собой краткое изложение фундаментальных основ химической термодинамики. Начальная часть изложена в близком соответствии с подходом Э. А. Гуггенгейма [1]. Мы постарались, как и указанный автор, в основном следовать аналитическому методу Дж. Гиббса как наиболее прямому и точному. При этом ряд рассуждений непосредственно заимствован у Гиббса и Гуггенгейма, хотя привлечены и более поздние научно-методические материалы.

1.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ, ВЕЛИЧИНЫ И ПРОЦЕССЫ

1.1.1. Предмет термодинамики

Предметом термодинамики является количественная взаимосвязь между внутренней энергией систем, с одной стороны, и переданной теплотой и произведенной работой с другой. Названные здесь понятия, хотя и ясны интуитивно, требуют строгого определения, что и будет сделано позже. Термодинамика изучает тепловые явления, сопровождающие любые механические, электрические, магнитные или химические изменения в различных совокупностях физических тел, называемых термодинамическими системами. Особенностью термодинамики является применение феноменологического подхода, в отличие от статистического или молекулярно-кинетического рассмотрения, которые приводят к тем же результатам, но более сложным путем. Термодинамика основана на малом числе постулатов, из которых логически выводятся ее остальные положения. При этом одна из особенностей термодинамики состоит в необходимости введения и особой роли некоторых физических величин и понятий: наряду с *энергией*, вводятся такие характеристики, как *температура* и *энтропия*, а также используется понятие *термодинамической системы* (далее называемой просто «система»). Под системой подразумевается такая совокупность тел, взаимодействие которых с внешней средой (и взаимодействие составляющих ее тел друг с другом) является как тепловым, так и механическим, т. е. состоит из теплопередачи и совершения механической работы (самой системой или над системой). Система может обмениваться со средой также и веществом. В зависимости от поставленной задачи мы можем

включать в систему части внешней среды или, наоборот, исключать какие-либо части из системы и рассматривать их как внешнюю среду. Отсюда следует более строгое определение. **Термодинамическая система** — это интересующая нас макроскопическая часть пространства, ограниченная (однозначно выделенная из окружающей среды) реальной или мысленно проведенной контрольной поверхностью. Это означает, что внутренние связи в системе должны преобладать над внешними. Наличие контрольной поверхности необходимо для составления уравнений баланса, которые лежат в основе вывода всех термодинамических соотношений.

1.1.2. Системы и процессы

Приведем несколько примеров термодинамических систем:

- 1) некоторое заданное количество химически однородной жидкости или химически однородного твердого вещества;
- 2) однородная (гомогенная) смесь нескольких химических соединений (раствор);
- 3) неоднородная (гетерогенная) смесь нескольких систем типов 1 или 2, разделенных границами;
- 4) некоторый замкнутый (в оболочке или в цилиндре с поршнем) объем газа или смеси газов.

Системы характеризуются такими параметрами (термодинамическими величинами) как объем, давление, температура, теплоемкость, сжимаемость и т. д. Строгие определения этих величин даются ниже. Всякая термодинамическая система всегда находится в некотором состоянии, которое характеризуется определенным набором таких параметров. Если параметры системы однозначно связаны с ее состоянием, то их можно назвать **функциями состояния**.

В классической термодинамике всегда рассматриваются системы, достигшие равновесия. Это значит, что, например, смесь твердой соли и воды подлежит рассмотрению лишь после того, как вся соль растворится, либо будет получен насыщенный раствор, находящийся в равновесии с оставшейся твердой солью.

Границы между частями системы (а также между всей системой и средой) могут быть как жесткими (закрепленными), так и подвижными, а также теплоизолирующими (не пропускающими тепла). **Изолированной (замкнутой)** называется система, которая не обменивается ни энергией, ни веществом с внешней средой. **Закрытой** (в противоположность **открытой**) называют систему, которая не может обмениваться веществом с внешней средой, но обменивается энергией.

Вводится также понятие **фазы** как однородной части системы, отделенной какими-либо границами от остальных частей; под однородностью подразумевается постоянство состава и свойств во всех точках фазы. Данное определение мы уточним в п. 1.7.

Термодинамические величины, характеризующие реальные системы, испытывают малые нерегулярные колебания во времени, называемые флуктуациями. В том классическом приближении, которое рассматривается в этой книге, мы ими пренебрегаем и считаем, что все термодинамические величины изменяются только при изменении макроскопического состояния (макросостояния) систем. Понятие о макросостоянии является термодинамическим, а о микросостоянии — статистическим: одному и тому же *макросостоянию* соответствует большое количество *микросостояний*, переходящих друг в друга при перестановках частиц, составляющих систему.

Рассмотрим понятие *термодинамического процесса*. Если при сравнении состояния системы в два различных момента времени обнаруживается различие ее макроскопических свойств, то утверждается, что в промежутке между этими моментами имел место термодинамический процесс.

Подчеркнем, что время никогда явно не входит в термодинамические уравнения, описывающие равновесные процессы; однако можно говорить о более ранних или более поздних моментах.

1.2. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Энергия, как известно, есть количественная мера всех форм движения материи и соответственно количественная мера способности системы производить работу. В термодинамике состояние системы характеризуется ее *внутренней энергией*, т. е. той частью полной энергии системы, которая не связана с перемещением системы в пространстве как целого. Внутренняя энергия является функцией состояния системы.

Энергия может передаваться от системы в окружающую среду и обратно в виде механической работы или в виде теплоты. Если в системе произошло какое-либо изменение (от состояния 1 к состоянию 2), то оно может сопровождаться изменением ее суммарной внутренней энергии U . Первый закон термодинамики гласит, что внутренняя энергия системы U может изменяться за счет передачи некоторого количества тепла Q или совершения системой работы W против внешних сил.

Таким образом, имеет место *закон сохранения энергии*, который можно записать для бесконечно малого процесса как

$$\delta Q - \delta W = dU, \quad (1.1)$$

а для конечного процесса как

$$Q - W = \Delta U. \quad (1.2)$$

Здесь Q — суммарное количество тепла, поглощенного из окружающей среды системой (или переданного ей), W — работа, произведенная системой против внешних сил (или работа внешних сил над системой),

а $\Delta U = \Delta U_{21}$ означает изменение внутренней энергии системы при переходе из состояния 1 в состояние 2, т. е. это есть разность $U_2 - U_1$. Очевидно, что все три введенные величины выражены в одних и тех же единицах (например, как это сейчас принято, в джоулях, т. е. в единицах СИ). Кроме того, следует заметить, что имеются способы изменения внутренней энергии только путем совершения работы W или только путем переноса тепла Q ; иначе в общем случае нельзя было бы определить, как делить полное изменение внутренней энергии ΔU на указанные две части. Формулы (1.1) и (1.2) являются математической формулировкой *первого закона термодинамики*.

По-другому этот закон можно сформулировать так: если к системе подведено какое-либо количество энергии Q в виде тепла, то эта энергия расходуется по двум направлениям — на увеличение внутренней энергии системы U , обозначаемое как ΔU , и на совершение работы W против внешних сил:

$$Q = \Delta U + W. \quad (1.3)$$

Величина Q считается положительной, если теплота поступает в систему, а величина W положительна, если система совершает работу против внешних сил (возможны и другие соглашения о знаках, но это наиболее традиционное). Изменение U считается положительным, т. е. величина $\Delta U > 0$, если $U_2 > U_1$.

Работа W может быть качественно различной, например, она может быть связана с поднятием груза, с перемещением заряженного тела в электрическом поле, с увеличением внешней поверхности системы.

Очень важно понимать, что величины Q и W зависят от того, каким образом произошел переход от начального состояния системы 1 к конечному состоянию 2. Величина ΔU , однако, от этого пути перехода не зависит, а определяется только состояниями 1 и 2 (это и означает, что внутренняя энергия U является функцией состояния системы). Чтобы подчеркнуть эту разницу между U , с одной стороны, и Q и W с другой, для бесконечно малого изменения U используется обозначение dU , а соответствующие бесконечно малые величины для теплоты и работы в (1.1) обозначены как δQ и δW (это так называемые вариации величин Q и W). В строго математическом смысле это означает, что приращение dU является полным дифференциалом соответствующей функции, а приращения δQ и δW таковыми не являются.

Внутреннюю энергию системы U обычно не определяют однозначно. В этом нет необходимости, потому что везде речь идет только об ее изменениях. Иначе говоря, величина U определяется с точностью до константы. Для определенности достаточно принять энергию некоторого состояния системы за нулевую подобно тому, как за нулевой уровень потенциальной энергии в поле силы тяжести принимают, например, энергию на уровне моря.

Сформулированный выше закон термодинамики, характеризуемый формулами (1.1)–(1.3), называют также *первым началом термодинамики*.

Фактически этот закон является некоторой конкретизацией закона сохранения энергии, или, что то же самое, утверждением о невозможности создания устройства, которое бы совершало работу без использования каких-либо источников энергии. Такое гипотетическое устройство называют *вечным двигателем первого рода*. Итак, *вечный двигатель первого рода невозможен*.

Если в результате ряда изменений система вернулась в свое начальное состояние, то говорят о круговом, или циклическом процессе (цикле); в этом случае $\Delta U = 0$ и, следовательно, для кругового процесса

$$Q - W = 0.$$

Циклические процессы широко применяются на практике (например, работа двигателя внутреннего сгорания является циклическим процессом), а также удобны для анализа свойств термодинамических систем.

Вернемся к понятиям работы и теплоты. Воспользуемся сначала некоторыми интуитивными представлениями.

Величина механической *работы* тесно связана с *объемом системы и давлением*. Объем — интуитивно ясное понятие: это величина области пространства, занимаемой системой. Объем системы V зависит от ее линейных размеров и формы и выражается в м^3 . В химии часто пользуются и другими единицами объема, например, дециметр кубический ($1 \text{ дм}^3 = 10^{-3} \text{ м}^3$) и сантиметр кубический ($1 \text{ см}^3 = 10^{-6} \text{ м}^3$). Работа при постоянном давлении $p = \text{const}$ определяется очевидной формулой $W = p\Delta V$. Если давление изменяется, то следует использовать формулу для работы при бесконечно малом изменении объема: $\delta W = p dV$, а затем интегрировать (см. далее).

Если происходит процесс, при котором система не обменивается тепловой энергией с окружающей средой, т. е. $\delta Q = 0$, то давление p определяется как производная от внутренней энергии системы по ее объему, взятая с обратным знаком: $p = -dU/dV$.

Ниже — см. формулу (1.14) — мы уточним это определение.

Если объем системы увеличился, т. е. $\Delta V > 0$ и при этом теплота к ней не подводилась, то система совершила работу за счет своей внутренней энергии, и, следовательно, $\Delta U < 0$. Работа W , совершенная системой, равна убыли внутренней энергии $U_1 - U_2 = -\Delta U$, и при этом, как было сказано выше, в данном случае работа считается положительной. Отсюда видно, что давление — величина положительная. Итак, в отсутствие теплообмена

$$W = -\Delta U = p\Delta V. \quad (1.4)$$

Давление выражается, таким образом, в $\text{Дж}/\text{м}^3$, или, что то же самое, в $\text{Н}/\text{м}^2$, т. е. в паскалях (Па); очевидно, что это величина

силы давления, отнесенной к площади поверхности. С такой силой (в расчете на единицу площади) вещество, находящееся в системе, давит (действует) на ее внешние стенки (границы). Очевидно, что выражение (1.4) справедливо только при постоянном давлении; если p изменяется в ходе процесса, то работа, как отмечалось выше, равна интегралу

$$W = \int p(V)dV.$$

На рисунке 1.1 показано, как найти работу в случае изменения объема системы от V_1 до V_2 при переменном давлении. В p, V -координатах эта работа равна площади заштрихованной фигуры. Ясно, что при обратном изменении объема (от V_2 до V_1) работа будет той же по абсолютной величине, но с противоположным знаком.

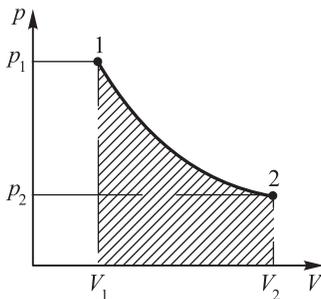


Рис. 1.1. Работа при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 в координатах p, V определяется площадью заштрихованной фигуры под кривой $p(V)$

Понятие *теплоты* Q тесно связано с понятием температуры T . Строгое определение температуры будет дано в следующем разделе, а пока мы воспользуемся интуитивным представлением о температуре как степени нагретости системы. Для нагревания системы от температуры T до температуры $T + dT$ необходимо затратить некоторое количество тепла δQ . При бесконечно малом dT величина δQ пропорциональна dT , т. е. $\delta Q = C dT$, где C — коэффициент пропорциональности.

Введенная здесь величина C называется *теплоемкостью* системы. Данная величина, вообще говоря, не определяется однозначно написанным выше соотношением: ведь теплоемкость системы зависит от того, какой конкретный процесс происходит при изменении параметров системы в процессе ее нагревания или охлаждения. Другими словами, теплоемкость C в общем случае не является свойством системы. Поэтому на практике рассматривают два частных вида теплоемкости: при постоянном объеме C_V (изохорная теплоемкость) и при постоянном давлении C_p (изобарная теплоемкость). *Теплоемкости C_V и C_p являются свойствами, или характеристиками*

ками, системы. В дальнейшем под C_V и C_p будут, как правило, подразумеваться теплоемкости, отнесенные к одному молю вещества.

Итак, если теплота передается системе при неизменном объеме последней, то

$$\delta Q_V = C_V dT, \quad (1.5)$$

а при постоянном давлении

$$\delta Q_p = C_p dT. \quad (1.6)$$

С учетом (1.5) первый закон термодинамики в форме (1.3) в случае малых приращений можно записать *для идеального газа* как

$$\delta Q = C_V dT + p dV. \quad (1.7)$$

В общем случае это уравнение записывается как

$$\delta Q = C_V dT + l dV, \quad (1.7a)$$

или

$$dU = C_V dT + (l - p) dV, \quad (1.7б)$$

где l — калорический коэффициент, отражающий зависимость внутренней энергии U от объема системы в изотермических условиях: $l = p + (\partial U / \partial V)_T$. Для идеального газа $(\partial U / \partial V)_T = 0$, и в этом случае $l = p$. Отличие l от p связано с наличием межмолекулярного взаимодействия в системе (более подробно это будет рассмотрено в п. 1.10.1).

В случае конечного изменения температуры и при условии, что соответствующие теплоемкости изменяются в ходе процесса, для определения количества теплоты следует использовать интегралы

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad \text{или} \quad Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (1.8)$$

Для идеального газа (в соответствии с его молекулярно-кинетической моделью) внутренняя энергия определяется только температурой системы и не зависит от ее объема (см. п. 1.10.1), поэтому изменение внутренней энергии идеального газа связано лишь с изменением его температуры (и никак не зависит от изменения объема системы). Таким образом, *изменение внутренней энергии идеального газа в любом процессе определяется его изохорной теплоемкостью*: $\Delta U = \int C_V dT$. Интеграл $\int C_p dT$, в который входит изобарная теплоемкость, включает также ту часть тепла, которая идет на выполнение работы расширяющейся при нагревании системой. Заметим, что в обеих этих формулах мы не выносим C_V и C_p за знак

интеграла, полагая, что теплоемкости в общем случае могут зависеть от температуры.

Характерный *циклический (круговой) процесс* (при котором система возвращается в свое первоначальное состояние) иллюстрируется приведенным на рис. 1.2 графиком в p, V -координатах. Из него видно, что, хотя внутренняя энергия системы осталась неизменной, общая выполненная за цикл работа W не равна нулю, так как положительная работа W_{12} расширения при переходе системы от точки 1 к точке 2 (вертикальная штриховка) больше по абсолютной величине, чем отрицательная работа W_{21} при сжатии системы при переходе от 2 к 1 (горизонтальная штриховка) как раз на величину площади S замкнутой фигуры. Следовательно, в соответствии с первым началом термодинамики, работа за цикл (при $\Delta U = 0$) равна суммарной переданной системе теплоте, т. е. $W = W_{12} + W_{21} = Q$, а значит и переданная теплота также численно равна площади S внутри кривой замкнутого цикла.

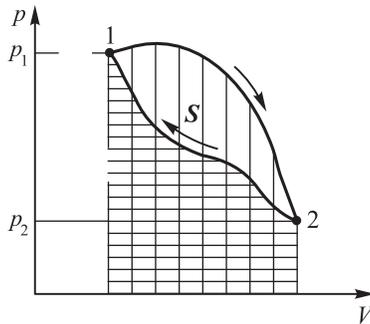


Рис. 1.2. Работа циклического процесса после возвращения системы в состояние 1 по пути, указанному стрелками, равна показанной вертикальной штриховкой площади S , ограниченной кривой $p(V)$

Из данного графика ясно, что изменить внутреннюю энергию на некоторую заданную величину можно по-разному, меняя соотношения между работой и теплотой. Это рассмотрение наглядно иллюстрирует высказанное ранее утверждение, что внутренняя энергия U есть функция состояния системы, напротив, теплота и работа Q и W не являются функциями состояния, а зависят от конкретного процесса (являются *функциями процесса*, или *функциями пути*).

1.3. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Введем понятия процессов реальных, равновесных, обратимых и необратимых. Под *реальными* подразумеваются происходящие в природе самопроизвольные процессы, например, диффузия, теплопередача

или любые другие процессы, приближающие систему к равновесию. Идеализированные процессы, называемые *обратимыми*, хотя и не реализуются в действительности, могут лишь бесконечно мало отличаться от реальных процессов. Примером является движение поршня, который разделяет две порции газа, находящиеся под одинаковым давлением, т. е. в равновесии. Реально этот поршень не движется, но бесконечно малые изменения давления с любой стороны при отсутствии трения заставят его двигаться как в прямом, так и в обратном направлениях. Пример из другой области: гальванический элемент, навстречу которому включена равная ему, но регулируемая электродвижущая сила (ЭДС). Тогда при бесконечно малых изменениях этой ЭДС ток в системе сможет идти в любом направлении. Во многих расчетах реальные процессы заменяются обратимыми.

Равновесным (или квазистатическим) называют процесс, который характеризуется переходом системы в любом направлении через последовательный ряд *равновесных состояний*. Обратный равновесный процесс проходит через тот же самый ряд состояний, что и прямой.

Если процессы не только в системе, но и в окружающей среде протекают также равновесно, то имеется возможность возвращения системы назад из любого состояния таким образом, чтобы во внешней среде не осталось никаких изменений. Именно в этом случае процесс называют *обратимым*.

Реальные процессы являются необратимыми. Они не проходят через ряд равновесных состояний. Степень необратимости может быть различной и зависит от того, насколько далеко отклоняется система от равновесия в ходе всего процесса (степень необратимости может быть измерена, как и степень отклонения от равновесия). Это в свою очередь зависит от соотношения длительности проведения процесса и времени релаксации системы. Процессы в быстро релаксирующих системах могут быть практически равновесными. Для реального проведения квазистатического процесса достаточно, чтобы неизбежные при этом отклонения от равновесия имели тот же порядок, что и естественные флуктуации. Это значит, что в данном случае требование бесконечной малости имеет не математический, а чисто физический смысл; более правильно было бы говорить о некоей достаточной малости. Мы, однако, будем в своем изложении придерживаться традиции, требующей математической строгости.

Температура системы T вводится как величина, определяющая направление перехода тепла. Реальным процессом является переход (перенос) тепла от системы с более высокой температурой к системе с температурой более низкой, поэтому всегда можно экспериментально определить, какое из тел имеет более высокую температуру. Процесс переноса тепла является необратимым. Соответствующий идеализированный обратимый процесс, при котором имеет место теплоперенос,

совершается при постоянной температуре, точнее, при бесконечно малой разности температур между телами.

Очевидно, что могут существовать сколь угодно много температурных шкал (связанных друг с другом взаимно однозначными соответствиями, как, например, шкалы Цельсия, Реомюра и Фаренгейта), однако особое место занимает так называемая **абсолютная шкала температуры**. Для рассмотрения этой шкалы необходимо ввести понятие энтропии.

Энтропия системы S , как и внутренняя энергия, есть функция, зависящая от состояния системы. Энтропия обладает следующим важнейшим свойством: при реальных (естественных) процессах, реализуемых природой, бесконечно малое изменение энтропии dS всегда больше, чем $\delta Q/T_{\max}$, где δQ — поглощенное системой тепло (из окружающей среды), T_{\max} — максимальная температура внутри системы. Лишь при обратимых процессах $dS = \delta Q/T$ (здесь опущен индекс «max», так как при обратимых процессах температура одинакова по всей системе: иначе система была бы неравновесна). Итак, в общем случае

$$dS \geq \delta Q/T. \quad (1.9)$$

В частности, для изолированной системы $\delta Q = 0$, и поэтому для нее

$$dS \geq 0 \quad (1.9a)$$

(равенство имеет место для обратимых процессов в системе).

Данные соотношения являются содержанием **второго начала термодинамики**. Эти соотношения показывают, в каком направлении могут происходить реальные процессы. Фактически здесь одновременно введены две связанные друг с другом величины, обладающие указанными выше свойствами: температура T как величина, задающая направление переноса тепла, и энтропия S как величина, определяемая неравенством (1.9). При этом, как видно из (1.9), определяется не сама энтропия S , а лишь ее изменение dS ; иными словами, энтропия (как и энергия) определяется как величина, содержащая произвольную константу. Обычно это несущественно, так как представляют физический интерес только изменения S . Тем не менее, эта неопределенность легко разрешается (как и в случае энергии), если приписать определенному состоянию системы нулевую энтропию (**третье начало термодинамики** строго определяет такое состояние). Температура же вводится как некоторая абсолютная положительная величина.

Соотношение (1.9a) является отражением того опытного факта, что теплота всегда необратимо передается от более нагретого тела (с более высокой температурой) к телу более холодному, и энтропия при этом возрастает. Действительно, если от тела с температурой T_1 передать тепло $\delta Q > 0$ телу с температурой $T_2 < T_1$, то энтропия

первого уменьшится на $\delta Q/T_1$, а энтропия второго увеличится на $\delta Q/T_2$. Поэтому суммарное изменение энтропии больше нуля: $dS = \delta Q (1/T_2 - 1/T_1) > 0$, как это и следует из формулы (1.9а) для необратимого процесса.

Итак, при любом самопроизвольном (реальном) процессе *в изолированной системе энтропия со временем возрастает*, достигая максимума, соответствующего равновесному состоянию.

Имеется еще несколько равносильных формулировок второго начала. Приведем наиболее известные из них.

1. *Формулировка Р. Клаузиуса: переход тепла от более холодного тела к более нагретому требует затраты работы.*

2. *Формулировка М. Планка и У. Кельвина (У. Томсон): невозможен циклически действующий механизм, единственным результатом функционирования которого было бы совершение работы за счет охлаждения теплового резервуара* (такой механизм Кельвин назвал *вечным двигателем второго рода*, откуда вытекает еще одна часто используемая формулировка второго начала термодинамики, гласящая о том, что *в природе невозможен вечный двигатель второго рода*). В последней формулировке речь фактически идет о невозможности полного превращения взятого у тела тепла в механическую работу. Эквивалентность приведенных формулировок почти очевидна. Действительно, если бы мы смогли получить тепло от некоторого тела и совершить за его счет работу (полностью переведя это тепло в механическую работу), то тогда с помощью трения можно было бы эту работу снова превратить в тепло и передать другому телу, имеющему более высокую температуру. Итогом стал бы перенос тепла от более холодного к более горячему, что противоречит второму началу.

Физическое обоснование существования энтропии как функции состояния носит статистический характер и сводится к подсчету количества допустимых микросостояний g , соответствующих данному макросостоянию системы (*статистического веса*, или, как часто говорят, *статвеса*) системы.

Энтропия равна логарифму статвеса:

$$S = \ln g. \quad (1.10)$$

Данное принципиально важное соотношение впервые было получено Л. Больцманом, а также М. Планком. Возрастание энтропии при необратимых процессах обусловлено просто переходом системы в более вероятное состояние (приложение 1.1). Интересно, что термодинамическое и статистическое определения энтропии совершенно равнозначны (что неочевидно). Поясним качественно: тот факт, что при сообщении системе тепла энтропия последней возрастает, с точки зрения статистической физики связан с увеличением хаотичности распределения молекул или атомов по микросостояниям — это увеличивает статвес. Кроме того, легко понять, что добавление тепла Q

при высокой температуре (т. е. при высокой внутренней энергии системы) меньше влияет на ее тепловое состояние, чем добавление такого же тепла при низкой температуре; отсюда понятно наличие T в знаменателе выражения для энтропии.

Математически существование энтропии как функции состояния обычно демонстрируется путем нахождения ее полного дифференциала, а именно, доказывается (например, с помощью обратимого кругового процесса), что $\delta Q/T$ есть полный дифференциал некоторой функции состояния, которая после завершения кругового процесса возвращается к первоначальному значению. Эта функция и есть энтропия. Фактически доказывается, что $1/T$ есть интегрирующий множитель для функции Q .

Для обратимого (но не бесконечно малого) процесса указанное выше соотношение $dS = \delta Q/T$ переходит в равенство

$$\Delta S = \Sigma(Q/T), \quad (1.11)$$

а для обратимого кругового процесса (обратимого цикла) имеет место равенство

$$\Sigma(Q/T) = 0. \quad (1.11a)$$

Итак, энергия — это основной предмет первого начала термодинамики, энтропия — предмет второго начала. Примеры вычисления энтропии для различных систем будут приведены ниже.

Теперь можно ввести понятие *термодинамической температуры*. Впервые это было сделано Кельвином в следующем определении:

$$1/T = (\partial S / \partial U)_{V}. \quad (1.12)$$

Индекс « V » здесь означает постоянство объема. Ниже мы будем широко пользоваться такими индексами при частных производных: например, $(\partial U / \partial T)_p$ — это производная от внутренней энергии по температуре при постоянном давлении. Требование постоянства объема в (1.12) существенно: если объем меняется, то это может сказаться на состоянии окружающей среды, и, следовательно, для определения температуры следовало бы рассматривать все тела, соприкасающиеся с нашей системой.

В равновесных системах термодинамическая температура совпадает с абсолютной температурой и обычно называется просто температурой или температурой по шкале Кельвина.

Из уравнения (1.12) следует, что термодинамическая температура имеет размерность энергии. Применение таких единиц температуры как кельвин или градус связано только с устоявшейся традицией; по этой причине во многих термодинамических формулах можно вместо T встретить произведение $k_B T$ вместо T . Множитель $k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23}$ Дж/К (константа Больцмана) просто переводит температуру, выраженную в кельвинах, в энергетическую шкалу.

Например, в шкале Кельвина температура замерзания воды при нормальном атмосферном давлении $p = 101\,325$ Па есть $T = 273,15$ К, а в энергетической шкале этой же величине соответствует значение $3,7713 \cdot 10^{-21}$ Дж. Кроме того, в химической термодинамике принято пересчитывать все термодинамические величины, относящиеся к одной частице, на один моль частиц, что достигается их умножением на число Авогадро $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$. В итоге вместо T в формулах появляется произведение $k_B N_A T = RT$, где R — универсальная газовая постоянная:

$$R = k_B N_A = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \times 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 8,3145 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

По этой же причине принято выражать энтропию не в безразмерных единицах (логарифм статвеса безразмерен), а в Дж/(моль · К), вследствие чего правую часть формулы Больцмана (1.10) также умножают на R и в результате получается формула для *энтропии одного моля газа*:

$$S = R \cdot \ln g. \quad (1.13)$$

Таким образом, константа R фактически представляет собой коэффициент для пересчета энергии одной частицы, выраженной в кельвинах, в энергию моля частиц в джоулях. Поэтому читателя не должно удивлять отсутствие этой константы во многих термодинамических формулах, встречающихся в работах, написанных физиками и для физиков (см. [2, 3]).

Например, уравнение Менделеева–Клапейрона (1.82), которое для одного моля идеального газа имеет общеизвестную форму $pV = RT$, где V — объем, приходящийся на моль, в пересчете на одну молекулу принимает вид $p\nu = T$, где ν — объем, приходящийся на молекулу, а температура выражена в джоулях.

Термодинамическая температура T связана с температурой по шкале Цельсия t как $T = t + 273,15$. Эта формула основана на том, что в качестве реперной точки при построении шкалы Кельвина выбрана тройная точка воды, которой соответствует температура $+0,01$ °С; этой точке приписана абсолютная температура $273,16$ К. **Все термодинамические расчеты выполняются только по шкале Кельвина!** (Важно, что разности температур одинаковы в шкалах Кельвина и Цельсия.)

Таким образом, энтропия одного моля газа в химической термодинамике имеет, в соответствии с (1.13), размерность Дж/(моль · К).

Производная $(\partial S/\partial U)_V$ положительна, так как число возможных состояний системы возрастает при увеличении ее внутренней энергии; поэтому абсолютная температура, как следует из (1.12), также положительна. Отметим также, что величина $(\partial S/\partial U)_V$ одинакова для всех частей системы, если эта система находится в состоянии термодинамического равновесия.

1.4. РАЗЛИЧНЫЕ ВИДЫ ПРОЦЕССОВ

Процессы, происходящие при постоянной температуре, называются *изотермическими*. Изотермическими называют также системы, температура которых во всех точках одинакова и постоянна. Химические процессы очень редко бывают строго изотермическими, так как чаще всего они сопровождаются тепловыми эффектами. Тем не менее, если процесс проводится в термостате, т. е. в установке, которая автоматически поддерживает температуру, его можно считать изотермическим, если начальная и конечная температуры (до и после процесса) совпадают.

Процессы, происходящие без обмена теплом между системой и средой, называются *адиабатическими*; они происходят при постоянной энтропии на каждом бесконечно малом этапе процесса, так как для них $\delta Q = 0$ (предполагается, что при этом в системе не происходит необратимых процессов). Если, скажем, система адиабатически расширяется, то работа против внешнего давления происходит полностью за счет уменьшения внутренней энергии системы.

Теперь мы можем уточнить введенное в п. 1.2 понятие давления. *Давлением* в термодинамике называется частная производная

$$p = -(\partial U / \partial V)_S. \quad (1.14)$$

Очевидно, что это (точное) определение давления соответствует адиабатическому процессу, т. е. процессу, происходящему без теплообмена с окружающей средой ($\delta Q = 0$, $S = \text{const}$).

Теплоизолирующие стенки (оболочки) также называют *адиабатическими*. Всю систему называют *адиабатически изолированной*, если ее стенки не пропускают тепла, но допускают изменение объема системы.

Из других типов процессов, имеющих особое значение для термодинамики, выделим также *изобарические* (или *изобарные*) процессы (так называют процессы, происходящие при постоянном давлении), а также *изохорические* (или *изохорные*) процессы (имеющие место при постоянном объеме системы). Химические процессы наиболее часто осуществляются при постоянном давлении. В общем случае процессы происходят при изменяющихся величинах p , V и T .

В данном контексте речь идет только об обратимых процессах. Условие обратимости требует постоянства энтропии всей системы в целом. Реальные адиабатические процессы интересны еще и тем, что они являются, с одной стороны, достаточно медленными (чтобы обеспечить установление равновесия), но, с другой стороны — и достаточно быстрыми (иначе на практике трудно избежать неизбежного переноса тепла). При этом не следует забывать, что в термодинамические соотношения время как переменная величина никогда не входит.

На рисунке 1.3 в p, V -координатах показаны графики изотермического процесса (*изотермы*) $A-1$ и $2-B$ для идеального газа,

т. е. вещества, подчиняющегося закону Бойля–Мариотта, при двух температурах T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$). Графики этих функций $p_1 = RT_1/V$ и $p_2 = RT_2/V$ представляют собой гиперболы (напоминаем, что мы здесь, как обычно, имеем дело с одним молем вещества). На этом же рисунке приведена адиабата AB .

Очевидно, что графики изохорного и изобарного процессов в p, V -координатах (рис. 1.4) изображаются прямыми линиями, параллельными соответственно осям давлений (*изохора*) и объемов (*изобара*).

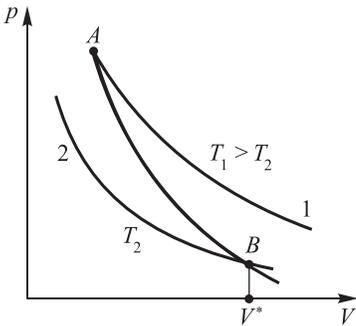


Рис. 1.3. Изотерма 1 соответствует более высокой температуре, чем изотерма 2, AB — адиабата

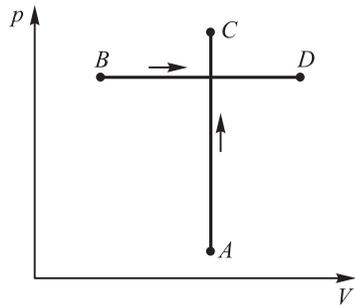


Рис. 1.4. Изохора AC и изобара BD

Отметим некоторые черты этих простых графиков.

1. **Адиабата и изотерма.** График адиабатического процесса (см. рис. 1.3, кривая AB) характерен тем, что адиабата идет круче изотермы. Дело в том, что в адиабатическом процессе расширение газа происходит без подвода тепла, т. е. за счет внутренней энергии системы, поэтому при адиабатическом расширении газа его температура понижается, в отличие от изотермического процесса, проходящего при постоянной температуре. Поэтому, как следует из уравнения состояния идеального газа, давление на адиабате исходящей из той же точки A , что и изотерма $T_1 = \text{const}$, при одинаковом увеличении объема, вследствие падения температуры должно уменьшаться более резко, чем на изотерме. В итоге адиабата, проходящая через точку A на изотерме T_1 , при некотором объеме V^* пересекает в точке B изотерму с более низкой температурой T_2 .

2. **Изобара и изохора.** Давление может оставаться постоянным при возрастании объема, лишь если возрастает температура. Поэтому температура в точке D выше, чем в точке B (см. рис. 1.4). Это же относится и к возрастанию давления при $V = \text{const}$. Температура

в точке C выше, чем в A . Мы имеем уже достаточно информации для решения некоторых задач.

Задача 1.1. Найти работу, выполняемую при обратимом изотермическом расширении массы m азота от объема V_1 до объема V_2 при температуре T_1 .

Решение. Будем считать, что эти объемы достаточно велики, чтобы считать азот идеальным газом. В соответствии с формулой (1.5) работа W равна $\int p dV$, но для n молей идеального газа, как следует из уравнения Менделеева–Клапейрона (1.82), $p = nRT/V$, вследствие чего

$$W = \int_{V_1}^{V_2} nRT dV/V.$$

Поскольку мы рассматриваем изотермический процесс ($T = \text{const}$), произведение nRT можно вынести за знак интеграла, и тогда получаем

$$W = nRT_1 \ln(V_2/V_1). \quad (1.15)$$

Если даны не объемы, а давления, то с учетом закона Бойля–Мариотта получаем

$$W = nRT_1 \ln(p_1/p_2). \quad (1.16)$$

Найдем численно требуемую величину, если $m = 0,112$ кг N_2 , $T_1 = 298$ К, а давление изменяется от 10^6 Па до 10^5 Па. Подставив эти числа, $n = 4$, а также $R = 8,3145$ Дж/(моль · К), получаем $W = 4 \cdot 8,3145 \cdot 298 \cdot \ln 10 = 22\,820$ Дж = 22,82 кДж.

В связи с этой задачей необходимо обратить внимание на то, что в случае изотермического процесса внутренняя энергия *идеального* газа при совершении вычисленной работы не изменилась: из первого закона термодинамики очевидно, что количество энергии, в точности равное совершенной работе, необходимо подвести к газу в виде тепла, чтобы сохранить условие его изотермичности. Иначе газ должен был бы охладиться!

Если необходимо вычислить работу расширения газа в любом процессе, то в общем случае следует воспользоваться формулой (1.5). Проще всего, как показывает нижеисследующая задача, найти работу в изобарном процессе: в силу постоянства давления величина p в этой формуле выносится за знак интеграла, и в результате получается *выражение для работы газа в изобарном процессе*

$$W = p(V_2 - V_1). \quad (1.17)$$

Задача 1.2. Вычислить работу испарения 0,18 кг воды при нормальной температуре ее кипения.

Решение. Нормальной температурой кипения называют температуру кипения при стандартном давлении $p = 101\,325$ Па. Для воды это 100°C , т. е. $T = 373$ К. Конечный объем получившегося водяного пара находим по уравнению Менделеева–Клапейрона (1.82), учитывая, что воды взяли 10 молей. Итак, $V_2 = 10RT/p = 10 \cdot 8,3144 \cdot 373 / 101\,325 = 0,30606$ м³. Начальный объем V_1 — это объем 0,18 кг жидкой воды (плотность воды 1 г/см³), т. е. это 180 см³, или $0,00018$ м³. Следовательно, искомая работа есть $W = p(V_2 - V_1) = 101\,325(0,30606 - 0,00018) = 30\,995$ Дж ≈ 31 кДж.

В связи с этой задачей обратим внимание на три момента.

1. Объем жидкой фазы составляет порядка 0,001 от объема соответствующего газа (если давление газа, как в условиях данной задачи, не очень велико); по этой причине очень часто объемом жидкости пренебрегают как в численных, так и в теоретических расчетах. Следовательно, ответ этой задачи — это просто величина $W \approx pV_2 = nRT$, где n — число молей вещества.
2. Найденная величина работы в 31 кДж составляет лишь небольшую часть от той энергии, которую необходимо сообщить кипящей воде для перевода ее в пар. Вычисленная нами работа расширения гораздо меньше не учтенной здесь второй составляющей, необходимой не для расширения системы, а для фазового перехода жидкость–пар.
3. Во всех выполненных здесь расчетах вместе с термодинамическими формулами использовалось уравнение Менделеева–Клапейрона для идеального газа. В случае неидеальных газов и других систем полученные формулы непригодны. Для корректных расчетов в таких случаях требуется знание *уравнений состояния* данных систем. Этот вопрос рассмотрен в п. 1.14.

1.5. КПД ТЕПЛОЙ МАШИНЫ. ЦИКЛ КАРНО

Круговые процессы (циклы) играют важную роль в термодинамике, так как они используются во всех видах тепловых машин — устройствах, преобразующих тепло в механическую работу (тепловых двигателях), а также в холодильных установках.

Коэффициент полезного действия (КПД) теплового двигателя определяется отношением работы, совершенной участвующим в круговом процессе (цикле) телом (*рабочим телом*), к количеству теплоты, полученному им из теплового резервуара (термостата), который обобщенно называют *нагревателем*:

$$\varepsilon = W_{\text{ц}} / Q_1. \quad (1.18)$$

Очевидно, что КПД теплового двигателя не может быть больше единицы, как это следует из первого закона термодинамики. Из второго закона термодинамики следует более сильное утверждение: *КПД любой тепловой машины всегда меньше единицы*

(не может достигать 100%). Действительно, второй закон термодинамики гласит, что невозможно полное преобразование тепла, полученного от нагревателя рабочим телом, в работу. Это значит, что в любом цикле некоторое количество тепла, которое обозначим Q_2 , должно передаваться другому резервуару (**холодильнику**). Величина Q_2 отрицательна, так как тепло уходит из системы. По первому началу термодинамики работа цикла определяется соотношением $W_{\text{ц}} = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|$, так как изменения внутренней энергии в цикле не происходит ($\Delta U = 0$). Таким образом, КПД любой тепловой машины определяется соотношением, из которого видно, что он всегда меньше единицы:

$$\varepsilon = W_{\text{ц}}/Q_1 = (Q_1 - |Q_2|)/Q_1 < 1. \quad (1.18a)$$

Рассмотрим более подробно уникальный *обратимый* цикл, играющий в термодинамике особую роль и называемый **циклом Карно** (в честь французского инженера С. Карно, впервые предложившего этот цикл). Цикл Карно состоит из двух изотермических процессов, чередующихся с двумя адиабатическими процессами (рис. 1.5).

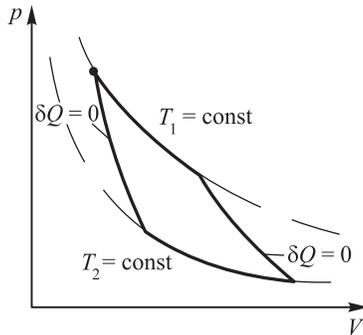


Рис. 1.5. Цикл Карно в координатах p, V

Сначала (1) имеет место обратимый изотермический процесс расширения газа при температуре T_1 , в котором поглощается теплота Q_1 из теплового резервуара (нагревателя), находящегося при этой же температуре; далее (2) происходит обратимое уменьшение температуры от T_1 до T_2 за счет адиабатического расширения газа; затем (3) следует обратимый изотермический обмен теплом с другим термостатом (холодильником) при температуре T_2 ; наконец (4), снова происходит адиабатический процесс (сжатие), возвращающий систему в первоначальное состояние (см. рис. 1.5). Здесь важно отметить, что обратимая передача тепла возможна лишь в изотермическом процессе, поэтому температура рабочего тела в конце процесса адиабатического расширения и сжатия не должна отличаться от температуры холодильника и нагревателя соответственно.

Соотношение (1.11а) при суммировании по всем четырем процессам дает $Q_1/T_1 + 0 + Q_2/T_2 + 0 = 0$, откуда следует, что

$$Q_1/T_1 = -Q_2/T_2. \quad (1.19)$$

В силу положительности температуры это означает, что переданные теплоты Q_1 и Q_2 имеют разные знаки: если при температуре T_1 тепло из нагревателя поступает в систему, то при T_2 — оно передается из системы холодильнику. При этом переданные количества тепла пропорциональны соответствующим температурам нагревателя и холодильника. Поскольку весь цикл является обратимым, то он может быть выполнен в обоих направлениях. Если учесть, что поглощение системой тепла Q_1 имеет место при более высокой температуре T_1 (на верхней изотерме), а потеря — при более низкой T_2 (на нижней изотерме, т. е. $T_1 > T_2$), то из равенства (1.19) следует, что $Q_1 > |Q_2|$. Таким образом, суммарная работа, произведенная системой над средой за весь цикл, положительна:

$$W_{\text{ц}} = (Q_1 + Q_2) = Q_1 - |Q_2| > 0.$$

Действительно, по завершении цикла внутренняя энергия системы осталась неизменной, а тепла система получила больше, чем отдала. Значит, за счет избытка тепла, согласно первому началу, произведена работа (на графике кругового процесса, изображенного на рис. 1.5, эта работа определяется площадью, ограниченной внутри замкнутой кривой, характеризующей цикл Карно в p, V -координатах). Итак, при температуре T_2 холодильнику передается некоторая доля от тепла Q_1 , равная $Q_1 T_2/T_1$, а остальная часть поглощенного тепла переходит в работу, совершаемую системой над окружающей средой и называемую иногда «полезной работой». Следовательно, эта работа (работа цикла Карно) равна

$$W_{\text{ц}} = Q_1(1 - T_2/T_1).$$

Подставляя эту формулу для работы цикла Карно в соотношение (1.18), справедливое для *любой* тепловой машины, получаем для КПД цикла Карно выражение:

$$\varepsilon = 1 - T_2/T_1. \quad (1.20)$$

Значит, чем ниже температура холодильника T_2 , тем выше КПД цикла, но лишь при приближении T_2 к абсолютному нулю КПД цикла Карно стремится к единице.

Для идеального газа выражение (1.20) можно получить, вычислив непосредственно величины теплоты и работы на всех четырех этапах цикла Карно. Однако приведенный выше вывод показывает, что КПД цикла Карно не зависит от рода рабочего тела (при выводе этой формулы нигде не использовались специальные свойства идеального газа), а определяется только температурами нагревателя и холодильника (теорема Карно).

Теорема Карно утверждает также, что из всех возможных циклических процессов, происходящих в интервале температур от T_1 до T_2 , цикл Карно обладает максимальным КПД (иногда это утверждение называют второй теоремой Карно). Отсюда следует, что КПД любого необратимого цикла ниже, чем КПД соответствующего обратимого цикла Карно.

Из графического изображения цикла Карно в p, V -координатах (см. рис. 1.5), видно (как и из рис. 1.3), что адиабаты имеют большую крутизну по сравнению с изотермами, в результате чего график цикла Карно имеет вид характерного криволинейного четырехугольника. График цикла Карно в координатах температура–энтропия приведен на рис. 1.6; в этом случае он представляет собой прямоугольник, так как изотермы соответствуют постоянству температур, а адиабаты — постоянству энтропии. Коэффициент полезного действия цикла равен отношению площадей прямоугольников $CDEF$ и $ABCD$. Из рисунка ясно, что для повышения КПД цикла следует по возможности снизить температуру холодильника, как это и было указано выше.

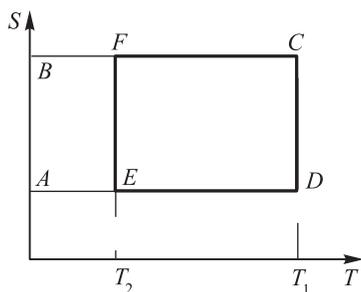


Рис. 1.6. Цикл Карно в координатах T, S ; изотермы соответствуют постоянству T , адиабаты — постоянству S

Упомянутые здесь термостаты, или тепловые резервуары, т. е. в данном случае холодильник и нагреватель, следует представлять себе как очень большие системы (физические тела) с очень высокой теплопроводностью и высокими коэффициентами теплопередачи между ними и нашей системой (для беспрепятственной передачи тепла рабочему телу). Эти условия обеспечивают неизменность температуры резервуаров в ходе всего процесса, что является основой теории любых циклических процессов, при которых система многократно возвращается в исходное состояние. Примером использования циклических процессов является работа различного рода тепловых машин, включающих паровые двигатели, двигатели внутреннего сгорания, а также холодильные установки (тепловые машины, работающие по обратному циклу).

1.6. ЭКСТЕНСИВНЫЕ И ИНТЕНСИВНЫЕ СВОЙСТВА

Выше были введены некоторые понятия, которые требуют уточнения. Ряд свойств термодинамических систем являются аддитивными; иными словами, величина, характеризующая это свойство для всей системы, равна сумме значений для всех частей этой системы. Такие свойства называют *экстенсивными*. Примеры экстенсивных свойств — масса, энергия, объем, энтропия. Так, внутренняя энергия системы, состоящей из двух частей 1 и 2, равна $U = U(1) + U(2)$, а энтропия такой системы $S = S(1) + S(2)$.

Есть другие свойства, которые такой аддитивностью не обладают; напротив, они характеризуют всю равновесную систему в целом и в то же время ее часть. Это *интенсивные* свойства. К ним относятся, например, плотность, давление и температура. Действительно, температура системы не есть сумма температур ее частей — температура равновесной системы одинакова во всех ее точках и характеризует как всю равновесную систему, так и любую ее часть.

Работа всегда выражается как произведение величины некоторого интенсивного фактора, например, силы (выраженной в ньютонах) на величину соответствующего экстенсивного фактора, в данном случае расстояния (выраженного в метрах). В электрических системах работа есть произведение разности потенциалов (в вольтах) на заряд (в кулонах), в поверхностных явлениях — произведение удельной поверхностной энергии (поверхностного натяжения) на изменение площади поверхности. В случае магнитных систем соответствующие роли играют напряженность магнитного поля и намагниченность материала. Произведение величин любой из указанных пар может играть роль работы в термодинамических уравнениях.

Интенсивные свойства иногда называют *обобщенными силами*, экстенсивные — *обобщенными координатами*. Экстенсивные свойства в химической термодинамике принято пересчитывать на один моль частиц.

1.7. ФАЗЫ

Для дальнейшего изложения следует уточнить понятие фазы. *Фазой* называется однородная (гомогенная) часть системы (или совокупность однородных частей), отделенная определенными границами от остальных частей; под однородностью подразумевается постоянство состава и свойств во всех точках. Вода, в которой находятся один или несколько кусков льда, — это двухфазная система. Вода, лед и пар могут быть тремя фазами, составляющими систему. Число фаз может быть и большим, если система состоит из нескольких *компонентов*, различающихся химически. Например, добавленный к воде бензол образует отдельную фазу (а этанол — нет, в силу его растворимости в воде).

Каждая фаза характеризуется ее объемом V (экстенсивная величина) и давлением p (интенсивная величина). Давление внутри фазы можно выразить для любого малого изменения объема k -й фазы dV_k через работу, производимую этой фазой:

$$dW = p_k dV_k.$$

Фаза характеризуется, кроме того, химическим составом. Под этим подразумевается количество n_i молей каждого из химически индивидуальных веществ, составляющих данную фазу; это экстенсивный фактор. Однако свойства фазы реально зависят только от соотношения этих количеств, а не от их абсолютной величины. В связи с этим вводятся величины, измеряющие именно относительный состав, а именно *мольные доли* компонентов. Они определяются как

$$x_i = n_i / \Sigma n_j \quad (1.21)$$

(n_i или n_j — количество молей i -го или j -го компонента в системе) и являются интенсивными факторами. Сумма всех мольных долей равна единице. Под количеством K индивидуальных веществ, входящих во все фазы, подразумевается число независимых компонентов; это означает, что при вычислении K следует учитывать химические взаимодействия между компонентами: наличие каждого типа взаимодействий уменьшает число независимых компонентов на единицу.

Между количеством фаз Φ и количеством независимых компонентов K в системе существует соотношение, найденное Гиббсом и называемое *правилом фаз*; оно гласит, что в условиях равновесия

$$C = K - \Phi + 2, \quad (1.22)$$

где C — число степеней свободы термодинамической системы.

Число степеней свободы системы (или вариантносью системы) называется количество факторов (давление, температура, концентрация), которые в данной ситуации могут независимо изменяться так, чтобы система оставалась в равновесии. Уравнение (1.22) показывает, что это количество факторов равно двум плюс разность числа компонентов и фаз. Например, трехкомпонентная газовая фаза имеет четыре степени свободы: в ней можно независимо изменять давление, температуру и мольные доли двух компонентов из трех (мольная доля третьего компонента равна единице минус сумма двух других). Газовая фаза всегда только одна, так как все газы неограниченно смешиваются, не образуя фазовых границ. Твердых же и жидких фаз может быть по нескольку. Более подробно правило фаз будет рассмотрено в п. 2.1.

В дальнейшем изложении мы будем в одних случаях говорить о свойствах всей системы, в других — о свойствах отдельных фаз, входящих в систему; это всегда будет оговариваться. Фазы мы будем обозначать нижними индексами k и l , компоненты — индексами i и j

(иногда вместо нижнего индекса эти обозначения будут даваться в скобках). Конкретные компоненты и фазы будут обозначаться большими буквами (А, В) или цифрами 1, 2.

Все, что было выше сказано о фазах, относится лишь к трехмерным (объемным) фазам. Но граница между двумя соприкасающимися фазами является не геометрической поверхностью, а тонкой пленкой, имеющей толщину в несколько молекулярных (атомных) слоев. При этом свойства и состав этой пленки не постоянны, а изменяются от одной поверхности до другой. Такие пленки называют поверхностными фазами и измеряют не величиной объема, а величиной площади поверхности.

Для поверхностных фаз вводятся понятия поверхностной энергии, поверхностной энтропии и других функций. Например, поверхностную энергию определяют как избыток энергии всей системы над энергией суммы двух соседствующих фаз, однородных вплоть до границы раздела. Рассматриваются также такие понятия, как плотность энергии и плотность энтропии — как отношение энергии или энтропии поверхностной фазы к ее площади. Сами же пленки рассматривают как двумерные твердые, жидкие или газообразные вещества.

1.8. ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ГИББСА. ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Изменение энергии U некоторой фазы k при любых малых изменениях состояния (полностью определяемого величинами S_k и V_k) или состава этой фазы (определяемого количествами молей компонентов n_i) можно представить как

$$dU = (\partial U_k / \partial S_k) dS_k + (\partial U_k / \partial V_k) dV_k + \sum (\partial U_k / \partial n_i) dn_i, \quad (1.23)$$

а при отсутствии изменений состава фазы как

$$dU = (\partial U_k / \partial S_k) dS_k + (\partial U_k / \partial V_k) dV_k. \quad (1.24)$$

Это уравнение отражает только теплообмен со средой и выполнение механической работы (над средой или над системой). В случае если фаза k находится в равновесии (тепловом и механическом) со средой, то изменение является обратимым, и тогда поглощенная в виде тепла энергия составляет

$$\delta Q_k = T dS_k, \quad (1.25)$$

причем T есть температура как фазы, так и среды. Произведенная системой работа есть $p dV$, где p есть давление как фазы, так и среды, и тогда первое начало термодинамики приводит к уравнению

$$dU = T dS - p dV, \quad (1.26)$$

где dS и dV зависят только от состояния фазы k (а от состояния среды не зависят). А раз так, то соотношение (1.26) справедливо и в случае

отсутствия равновесия данной фазы со средой, в том числе и при необратимых процессах. Это уравнение является одним из основных в термодинамике и относится не только к отдельной фазе, но и ко всей системе; поэтому индексы мы опустили. Его часто называют *термодинамическим тождеством*. Оно объединяет первое и второе начала термодинамики.

В самом общем случае термодинамическое тождество записывают как

$$dU = TdS - pdV - \delta W_{\max}, \quad (1.27)$$

где последнее слагаемое представляет собой работу против всех сил, за исключением внешнего давления («максимальная полезная работа»).

Заметим, однако, что при реальных неравновесных процессах это соотношение перестает быть тождеством, так как внутри рассматриваемой фазы при этом могут происходить процессы релаксации, сопровождаемые дополнительным увеличением энтропии, и поэтому, как было указано выше, неравновесная величина теплоты δQ (неравн.) меньше равновесной, т. е. δQ (неравн.) $< TdS$.

Сопоставление (1.23) и (1.27) показывает, что для внутренней энергии фазы k можно записать

$$(\partial U_k / \partial S_k)_{V} = T_k, \quad (\partial U_k / \partial V_k)_{S} = -p_k, \quad (1.28)$$

что определяет температуру и давление в общем случае как частные производные от внутренней энергии по соответствующим экстенсивным величинам. Как мы видим, именно такие определения температуры и давления были даны выше: температура есть частная производная от внутренней энергии по энтропии (при постоянном объеме), а давление — частная производная от внутренней энергии по объему (при постоянной энтропии). Эти определения относятся как к отдельной фазе, так и ко всей системе:

$$T = (\partial U / \partial S)_{V}, \quad p = -(\partial U / \partial V)_{S}. \quad (1.28a)$$

Аналогичная температуре и давлению частная производная от внутренней энергии по количеству молей каждого компонента, которая ранее еще не была определена, носит название *химического потенциала* μ_i данного компонента термодинамической системы:

$$\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{S, V, n(j \neq i)} \quad (1.29)$$

(индексы здесь означают постоянство энтропии, объема и числа молей всех компонентов, кроме i -го). В следующем параграфе будут даны и другие формулы для химического потенциала.

При дальнейшем изложении мы можем опускать индексы, относящиеся к конкретной фазе, если только это не приведет к путанице. Так, термодинамическое тождество примет вид

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i. \quad (1.30)$$

Это уравнение называется *фундаментальным уравнением Гиббса*. Оно обобщает (1.26) на случай открытых систем. Отметим, что все переменные под знаком дифференциала здесь являются экстенсивными величинами.

1.9. ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Большая часть химических превращений в природе, в технике и при экспериментальной работе происходит при постоянном давлении, а не при неизменном объеме. Поэтому оказывается удобным рассматривать в качестве независимой переменной (параметра состояния) не объем фазы, а ее давление. В этом случае более удобно при расчетах оперировать не внутренней энергией фазы U , а другой — искусственно сконструированной — функцией состояния, связанной с внутренней энергией:

$$H = U + pV. \quad (1.31)$$

Эта функция H называется *энтальпией*. Она, как и U , имеет размерность энергии. При постоянном давлении изменение энтальпии ΔH в каком-либо процессе отличается от изменения внутренней энергии ΔU на величину $p\Delta V$ (т. е. такое отличие при $p = \text{const}$ имеет место только в случае изменения объема). Если к системе, находящейся при постоянном давлении, подводится теплота Q , то именно на эту величину увеличивается энтальпия системы:

$$\Delta H = Q.$$

Совершенно так же очень часто оказывается удобным в качестве независимой переменной рассматривать температуру, а не энтропию; это приводит к новой функции состояния, которая определяется как

$$G = H - TS \quad (1.32)$$

и носит название *энергии Гиббса*. Используется также функция $F = U - TS$, называемая *энергией Гельмгольца*. Величины F и G раньше часто называли свободными энергиями: именно с этим связано обозначение энергии Гельмгольца как F — от *free energy*; энергия Гиббса G обозначена в его честь по первой букве фамилии. (Впрочем, иногда встречаются другие обозначения, это нужно иметь в виду: например, энтальпию иногда обозначают I или W .)

Поскольку функции U и S , как сказано выше, содержат произвольную аддитивную константу, это равным образом относится к H , G , F и μ_i . Вопрос о выборе этой константы легко решается выбором удобных *стандартных условий* (обычно в качестве таковых принимают температуру 298,15 К и давление 10^5 Па, до недавнего времени 101325 Па, или одна атмосфера); ниже мы еще не раз вернемся к вопросу о стандартных условиях.

Дифференцирование функций H и G и сравнение результатов с формулой (1.30) непосредственно показывают, что имеют место следующие соотношения, аналогичные ранее полученному выражению для внутренней энергии, а именно

а) для энтальпии:

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i, \quad (1.33)$$

$$T = (\partial H / \partial S)_{p, n(i)}, \quad (1.34)$$

$$V = (\partial H / \partial p)_{S, n(i)}, \quad (1.35)$$

$$\mu_i = (\partial H / \partial n_i)_{p, T, n(j \neq i)}; \quad (1.36)$$

б) для энергии Гиббса:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i, \quad (1.37)$$

$$S = -(\partial G / \partial T)_{p, n(i)}, \quad (1.38)$$

$$V = (\partial G / \partial p)_{T, n(i)}, \quad (1.39)$$

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{p, T, n(j \neq i)}. \quad (1.40)$$

Соотношения такого же типа получаются и для функции F , но они реже применяются в термодинамических расчетах.

Если вторично продифференцировать приведенные выражения для T , V и других функций, то можно получить смешанные вторые производные энтальпии, внутренней энергии, энергий Гиббса и Гельмгольца, которые попарно равны друг другу. Так выводятся **соотношения Максвелла**, позволяющие выразить величины, которые невозможно измерить, через измеримые:

$$(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V, \quad (1.41)$$

$$(\partial T / \partial V)_S = -(\partial p / \partial S)_V, \quad (1.42)$$

$$(\partial T / \partial p)_S = (\partial V / \partial S)_p, \quad (1.43)$$

$$(\partial V / \partial T)_p = -(\partial S / \partial p)_T. \quad (1.44)$$

Например, (1.41) позволяет найти изменение энтропии при изменении объема как $\Delta S = \int (\partial p / \partial T)_V dV$.

Подставив выражение (1.38) для S в определяющее уравнение (1.32) для энергии Гиббса, мы получаем **уравнение Гиббса–Гельмгольца**

$$H = G - T(\partial G / \partial T)_p, \quad (1.45)$$

которое выражает связь между H и G ; оно широко применяется при анализе совершаемой системами работы. С его помощью определяют, в частности, зависимость энергий Гиббса и Гельмгольца различных систем от температуры.

Любое из выражений (1.33)–(1.44) можно рассматривать в качестве определения одного набора величин через другие. Например, формулы (1.38)–(1.40) определяют S , V и μ_i через G , T , p и n_i .

Общепринятым является выбор в качестве независимых переменных именно T , p и n_i , потому что эти величины легко измерить; энергию Гиббса G называют *характеристической функцией* этих переменных (отсюда следует еще одно название G : *изобарно-изотермический потенциал*). Энтальпия H является характеристической функцией для переменных S , p и n_i . Другие наборы из трех независимых переменных и соответствующих характеристических функций U или F также могут в некоторых случаях оказаться полезными.

В качестве определения химического потенциала можно выбрать частную производную по количеству вещества n_i от любой из рассмотренных функций (внутренней энергии, энтальпии, энергий Гиббса и Гельмгольца) — это будет одна и та же величина. Принято определять химический потенциал некоторого компонента как частную производную энергии Гиббса системы по количеству молей данного компонента, т. е. как *парциальную молярную энергию Гиббса*. В случае однокомпонентных систем энергия Гиббса (в расчете на моль) и химический потенциал тождественны. Чтобы это было очевидно, рассмотрим очень большую систему, такую, что добавление одного моля компонента i практически не меняет ее состава. Тогда рассматриваемая частная производная (т. е. химический потенциал компонента i) равна приращению энергии системы после добавления одного моля этого компонента. Независимо от того, состоит система из многих компонентов или из одного лишь компонента, рассматриваемый прирост равен энергии Гиббса G компонента i .

Важно отметить, что при реальных термодинамических расчетах характеристические функции используются в разном качестве. Величину энтальпии применяют прежде всего при расчетах тепловых эффектов химических и физических процессов при постоянном давлении, а величину энергии Гиббса — при расчетах химических равновесий.

Действительно, если, например, жидкость и пар находятся в равновесии друг с другом, то их энергии Гиббса одинаковы, а энтальпии различаются на величину, необходимую для испарения жидкости.

Еще одно свойство энергии Гиббса заключается в том, что она дает возможность узнать направление термодинамического процесса: в изобарно-изотермических условиях $dG \leq 0$. В любом реальном (самопроизвольном) процессе, происходящем в закрытой системе при постоянных давлении и температуре, энергия Гиббса уменьшается, достигая равновесия при $\Delta G = 0$. При этом полезная работа равна убыли энергии Гиббса, и в случае обратимого процесса эта работа максимальна.

Докажем это утверждение.

В любом процессе, при котором $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$, изменение энтальпии системы ΔH равно теплоте Q , полученной от термостата, т. е. энтальпия термостата изменилась на $-Q = -\Delta H$. Значит, изме-

нение энтропии термостата составило $-\Delta H/T$, что вместе с изменением энтропии системы ΔS дает в сумме величину $\Delta S - \Delta H/T$. Но в соответствии со вторым началом термодинамики эта величина в самопроизвольном процессе положительна:

$$\Delta S - \Delta H/T \geq 0. \quad (1.46)$$

Это равносильно неравенству $\Delta(H - TS) \leq 0$, или $\Delta G \leq 0$. При этом величина $(-\Delta G)$ как раз равна той части переданной системе теплоты Q , которая может быть переведена в работу.

Таким образом, энергия Гиббса оказалась удобным критерием направленности самопроизвольных процессов: в них она уменьшается. Именно поэтому состояние равновесия характеризуется минимальной энергией Гиббса.

Необходимо обратить внимание на отсутствие противоречия между утверждением о возрастании энтропии как критерии самопроизвольности процесса и аналогичным утверждением о снижении энергии Гиббса (при котором энтропия системы может и уменьшиться). Дело в том, что первое утверждение (об энтропии) касается только изолированных систем, в то время как второе относится к рабочим системам, в которых энтропия может уменьшиться, если энтропия термостата увеличилась в большей степени.

Большую часть формул и уравнений, приведенных до сих пор, можно отнести как ко всей системе, так и к одному моль (в случае многокомпонентных систем один моль получается, когда количество вещества для каждого компонента численно равно его мольной доле). Поэтому для определенности в дальнейшем тексте все формулы записаны в расчете на один моль.

1.10. ТЕПЛОЕМКОСТИ

1.10.1. Общие сведения

Величины теплоемкостей играют исключительно важную роль в термохимических расчетах, т. е. расчетах тепловых эффектов химических процессов. Теперь мы можем уточнить определения, данные в п. 1.2. Величину δQ можно представить как TdS , и тогда при постоянном объеме из первого начала термодинамики следует, что $TdS = C_V dT$:

$$C_V = T(\partial S/\partial T)_V. \quad (1.47)$$

В то же время при $V = \text{const}$ имеет место соотношение $dU = \delta Q = C_V dT$, из которого видно, что

$$C_V = (\partial U/\partial T)_V. \quad (1.48)$$

Как (1.47), так и (1.48) можно принять в качестве определения теплоемкости при постоянном объеме C_V .

Так же, как для C_V , для теплоемкости при постоянном давлении получаем два равноценных определения:

$$C_p = T(\partial S/\partial T)_p, \quad (1.49)$$

$$C_p = (\partial H/\partial T)_p. \quad (1.50)$$

Соотношения (1.48) и (1.50) показывают, что теплоемкости являются мерами того, насколько быстро возрастают с температурой внутренняя энергия и энтальпия: $dU = C_V dT$, $dH = C_p dT$.

Нужно отметить, что эти определения теплоемкостей соответствуют еще и постоянству числа частиц в системе.

Из формул (1.47) и (1.49) следуют важные выражения для частных производных $\partial S/\partial T$:

$$(\partial S/\partial T)_p = C_p/T, \quad (\partial S/\partial T)_V = C_V/T. \quad (1.51)$$

В случае постоянного давления (изобарный процесс) наряду с повышением внутренней энергии системы при подводе тепла обычно (за редким исключением) происходит расширение этой системы, а, значит, совершается работа против внешнего давления, поэтому, как правило, справедливо неравенство $C_p > C_V$.

Это утверждение, как и тот факт, что обе теплоемкости C_p и C_V всегда положительны, следует непосредственно из первого начала термодинамики, которое для идеального газа можно в терминах теплоемкостей записать так:

$$C_p dT = C_V dT + p dV. \quad (1.52)$$

Отсюда видно, что $C_p > C_V$. Из уравнения состояния для одного моля идеального газа $pV = RT$ в случае изобарного процесса ($p = \text{const}$) имеем $p dV = R dT$, что после подстановки в (1.52) приводит к соотношению

$$C_p - C_V = R. \quad (1.53)$$

Задача 1.3. На сколько изменится внутренняя энергия системы, состоящей из 4 молей газообразного азота, если газ нагреть от температуры T_1 до температуры T_2 , сохраняя постоянное давление p . Какое количество тепла необходимо для этого подвести? Какую работу совершит газ при этом?

Решение. Начнем со второго вопроса. В соответствии с формулой (1.6) искомое тепло при постоянной величине C_p равно

$$Q = 4C_p(T_2 - T_1).$$

Однако внутренняя энергия увеличилась на другую величину, а именно, если считать газ идеальным, то на величину

$$\Delta U = 4C_V(T_2 - T_1),$$

так как часть тепла израсходована на работу расширения системы.

Величина теплоемкости C_V такого двухатомного газа, как азот, (см. п. 1.10.3) в соответствии с классической статистической теорией составляет $2,5R$. Тогда $\Delta U = 4 \cdot 2,5R(T_2 - T_1)$ и если, например, $T_2 = 2T_1$, то в нашей задаче $\Delta U = 4 \cdot 2,5R(2T_1 - T_1) \approx 10 \cdot 8,3145 \cdot 298 = = 24\,777 \text{ Дж} \approx 24,78 \text{ кДж}$.

Из первого закона термодинамики вычисляем работу газа: $W = Q_p - \Delta U = 4(C_p - C_V)(T_2 - T_1) = 4R(T_2 - T_1)$.

Теплоемкость относится к величинам, которые удается измерить с высокой точностью с помощью специально сконструированных приборов — калориметров, в которых изучаемому телу сообщают (адиабатически, т. е. в условиях хорошей термоизоляции) строго определенное количество тепла и регистрируют соответствующее этому изменение температуры. В случае твердых тел и газов определяют, как правило, величину C_p , а в случае жидкостей — C_V (так как жидкость должна содержаться в герметичном сосуде постоянного объема). Для жидкостей и твердых тел находят изменение температуры до и после сообщения тепла, а для газов — на входе и на выходе потока газа через калориметр (например, с помощью дифференциальной термопары).

Теплоемкость часто относят к одному килограмму вещества (*удельная теплоемкость*), но в физико-химических расчетах гораздо чаще пользуются *мольной (молярной) теплоемкостью*. Далее во всех формулах, как правило, имеется в виду теплоемкость, отнесенная к одному молю вещества.

Очевидно, что разность $C_p - C_V$ близка по смыслу (хотя и не равна в точности, как это будет вскоре показано, см. уравнение (1.54)) работе расширения одного моля вещества при его нагревании на один градус. Эту разность можно представить в виде соотношения

$$C_p - C_V = \alpha^2 V_m T / \beta, \quad (1.53a)$$

в котором α — коэффициент объемного теплового расширения (для твердых тел это утроенная величина коэффициента линейного расширения), β — коэффициент объемного сжатия (под действием давления). Данные величины определяются соответственно как $\alpha = V^{-1}(\partial V / \partial T)_p$, $\beta = -V^{-1}(\partial V / \partial p)_T$; их легко найти экспериментально. Кроме того, в формуле (1.53a) V_m — это объем одного моля вещества, как видно из размерности. Обычно мы будем опускать индекс « m », так как практически везде речь будет идти о моле вещества. Таким образом, с помощью (1.53a) всегда можно определить C_p , зная C_V , и наоборот. Это соотношение является более общим, чем формула (1.53), которая справедлива только для идеального газа.

Соотношение (1.53a) выводится непосредственно из выражений (1.48) и (1.50) для C_p и C_V путем математических преобразований (см. приложение 1.2). Для идеального газа $\alpha = 1/T$, $\beta = 1/p$, что в результате приводит к соотношению (1.53).

В случае реальных газов разность теплоемкостей C_p и C_V больше, чем R , а для жидкостей или твердых тел — намного меньше (из-за их малого термического коэффициента расширения). Нужно понимать, что в общем случае $C_p - C_V$ включает не только работу системы против внешних сил (как это часто предполагают), но и изменение внутренней энергии U вследствие изменения объема, т. е. работу против внутренних сил. Это становится ясно из следующего точного выражения, которое мы приводим без доказательства (попытайтесь вывести его самостоятельно):

$$C_p - C_V = l(\partial V / \partial T)_p = (\partial U / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_p + p(\partial V / \partial T)_p. \quad (1.54)$$

Первое слагаемое есть изменение внутренней энергии системы за счет ее расширения (работа против внутренних сил), а второе — работа против внешнего давления. Для идеального газа внутренняя энергия U не зависит от объема, так как физическая модель идеального газа, в которой молекулы представляются как упругие шарики, не учитывает наличия сил внутреннего межмолекулярного взаимодействия. Поэтому в правой части формулы (1.54) играет роль только второе слагаемое, а первое равно нулю. Величина l в формуле (1.54) это и есть введенный в формуле (1.7а) калорический коэффициент.

Знание теплоемкостей необходимо при нахождении теплот (энтальпий) химических реакций, при расчетах балансов энергии в химических реакторах, теплообменниках и других аппаратах химических производств. Кроме того, на экспериментальных измерениях теплоемкости основаны важнейшие методы вычисления термодинамических свойств веществ. При таких расчетах используются приведенные выше соотношения (1.49)–(1.50) в интегральном виде:

$$H^T - H^0 = \int C_p(T) dT, \quad (1.55)$$

$$S^T - S^0 = \int C_p(T) d(\ln T). \quad (1.56)$$

(Интегралы берутся от стандартной температуры до нужной температуры T ; нулевыми индексами в (1.55) и (1.56) обозначены энтальпия и энтропия при стандартной температуре 298 К.) Если в интервале между 298 К и T произошел фазовый переход, то при расчете следует добавить ΔH или ΔS этого перехода. Знание теплоемкостей реагентов и продуктов реакции в некотором интервале температур позволяет осуществить расчет теплового эффекта процесса (см. п. 1.11), а знание теплоемкостей растворов — рассчитать их термодинамические свойства при любой температуре (конечно, в пределах изученного интервала).

Поскольку теплоемкости чувствительны к изменениям структуры систем, то измерения C_p или C_V полезны также при исследованиях фазовых переходов. При плавлении или испарении теплоемкость

всегда скачкообразно меняется: например, теплоемкости льда и воды при 0°C различны. Однако при фазовом переходе 1-го рода имеет место и легко наблюдаемый тепловой эффект. В случае же фазового перехода 2-го рода теплового эффекта не наблюдается, однако теплоемкость также меняется скачкообразно. Скачкообразное изменение C имеет место и при переходе от гомогенного состояния к области существования гетерогенной системы.

В случае растворов применяются парциальные молярные теплоемкости компонентов i , а также средние молярные теплоемкости систем. Средние молярные теплоемкости находят делением суммарных теплоемкостей C_p или C_V на общее количество вещества (в молях) в системе, а парциальные теплоемкости вводятся следующими соотношениями:

$$(C_V)_i = (\partial C_V / \partial n_i)_{T, V, n(j \neq i)} = (\partial U_i / \partial T)_{V, n(j \neq i)}, \quad (1.57)$$

$$(C_p)_i = (\partial C_p / \partial n_i)_{T, p, n(j \neq i)} = (\partial H_i / \partial T)_{p, n(j \neq i)}. \quad (1.58)$$

На эти две формулы следует обратить внимание, так как в дальнейшем аналогичным образом мы будем находить и другие *парциальные молярные величины*, а не только молярные теплоемкости.

С помощью формулы (1.53) можно решить следующую важную задачу.

Задача 1.4. Вывести формулу для работы обратимого адиабатического расширения идеального газа.

Решение. Работу в адиабатическом процессе определить сложнее, чем для случаев изотермического и изобарного расширения газа (задачи 1.1–1.3). Теплота δQ для адиабатического процесса равна нулю, и поэтому работа δW численно равна изменению внутренней энергии системы; в случае идеального газа для бесконечно малого изменения состояния системы $dU = C_V dT$. Запишем это как

$$C_V dT + \delta W = 0, \quad \text{или} \quad C_V dT + p dV = 0.$$

Далее разделим это уравнение на $C_V T$ и учтем, что $p = RT/V = (C_p - C_V)T/V$ (в уравнении состояния идеального газа сделаем замену $C_p - C_V = R$). В результате получим дифференциальное уравнение

$$dT/T + (\gamma - 1)dV/V = 0,$$

где обозначено $\gamma = C_p/C_V$ — показатель адиабаты. Интегрирование с последующим потенцированием дает уравнение адиабаты в переменных T, V :

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (1.59)$$

Теперь перейдем к переменным p и V с помощью подстановки $T = pV/R$:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma = \text{const}. \quad (1.60)$$

Два последних соотношения являются уравнениями адиабаты идеального газа в соответствующих координатах.

Искомая работа в адиабатическом процессе определяется интегралом $W = \int p dV$, который берется с учетом уравнения адиабаты (1.60):

$$W = \int p dV = p_1 V_1^\gamma \int dV/V^\gamma = [(p_1 V_1^\gamma)/(1 - \gamma)](V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1}) = \\ = RT_1 [1 - (V_1/V_2)^\gamma]/(\gamma - 1) \quad (1.61)$$

(в конечной формуле сделана подстановка $p_1 V_1 = RT_1$).

Пусть, например, нужно найти работу адиабатического обратимого расширения двух молей аргона от $0,02 \text{ м}^3$ до $0,20 \text{ м}^3$ при начальной температуре 298 К . Для одноатомного газа аргона в соответствии с классической статистической теорией теплоемкости (см. п. 1.10.3) $\gamma = C_p/C_V = 5/3 \approx 1,667$. Подстановка этих значений в (1.61) дает ответ задачи:

$$W = (2 \cdot 8,3145 \cdot 298)[1 - (0,02/0,2)^{0,667}]/(1,667 - 1) \approx 5832 \text{ Дж.}$$

(Рекомендуется самостоятельно найти работу изотермического расширения для тех же начальных условий, сравнить и объяснить результаты.)

К этому можно добавить, что реальные процессы расширения и сжатия газообразных систем происходят и не изотермически, и не адиабатически, а чаще всего по некоторой промежуточной кривой, которая описывается таким же уравнением, как и адиабата, но с показателем степени γ , который находится в пределах $1 < \gamma < C_p/C_V$. Такую зависимость (и соответствующую кривую) называют *политропой*, а γ — показателем политропы.

1.10.2. Справочные данные о теплоемкости

Зависимости теплоемкости от температуры принято выражать в виде степенных рядов. В справочниках в случае неорганических веществ для изобарных молярных теплоемкостей при температурах выше 298 К используют выражение

$$C_p = a + bT + c'T^{-2}, \quad (1.62)$$

а в случае органических веществ соотношение

$$C_p = a + bT + cT^2. \quad (1.63)$$

Все входящие в эти эмпирические уравнения коэффициенты табулированы для большого количества веществ [4]. Коэффициент a обычно лежит в пределах от 20 до 200 (тем больше, чем тяжелее молекула), b — от 0 до $0,3$ (почти всегда больше нуля), c и c' весьма различны для разных веществ, эти коэффициенты почти всегда отрицательны. При расчетах следует помнить, что вклад третьего слагаемого обычно мал по сравнению с первыми двумя. Уравнения условно можно применять и при температурах несколько ниже 298 К . При дальнейшем понижении температуры теплоемкость

уменьшается, и вблизи абсолютного нуля стремится к нулю (а ни в коем случае не к величине a , как это следует из эмпирических уравнений (1.62)–(1.63), применяемых только при достаточно высоких температурах).

Например, теплоемкость акрилонитрила C_3H_3N при 298 К составляет (по таблицам) 63,76 Дж/(моль·К). Теплоемкость при 500 К находим с учетом табличных величин a , b и c для акрилонитрила: $C_p = a + 500b + 500^2c = 20,46 + 0,1645 \cdot 500 - 64,14 \cdot 10^{-6} \cdot 500^2 = 86,67$ Дж/(моль·К).

Найдем изменение энтальпии одного моля акрилонитрила при его нагревании от 298 до 500 К:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int C_p dT = \int (20,46 + 0,1645T + 64,14 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT = \\ &= 20,46(500 - 298) + 0,1645/2(500^2 - 298^2) - \\ &\quad - (64,14 \cdot 10^{-6}/3)(500^3 - 298^3) = 15\,294 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

При расчетах гораздо удобнее пользоваться величинами средних теплоемкостей \bar{C} в некотором температурном интервале. Очевидно, что такую среднюю теплоемкость в интервале $\Delta T = T_2 - T_1$ можно найти путем интегрирования уравнений (1.62) или (1.63) от T_1 до T_2 с последующим делением результата на ΔT . Если используется линейное приближение $C_p = a + bT$, то величина \bar{C}_p равна $a + b(T_2 + T_1)/2$. Ясно, что при пользовании средними теплоемкостями интеграл для вычисления ΔH переходит в простое выражение $H(T_2) - H(T_1) = \bar{C}_p(T_2 - T_1)$.

Так, средняя табличная теплоемкость акрилонитрила в интервале температур 298–500 К составляет 75,67 Дж/(моль·К). Умножив эту величину на температурный интервал 202 К, получаем

$$\Delta H = H(T_2) - H(T_1) = 75,67 \cdot 202 = 15\,285 \text{ Дж,}$$

что мало отличается от более точного предыдущего результата.

1.10.3. Теплоемкость газов

При вычислении теплоемкости газообразных веществ необходимо учитывать число степеней свободы молекул газа. Один атом (или одноатомная молекула) имеет три степени свободы ($i=3$), которые отвечают за поступательное движение — по числу координат, вдоль которых атом может перемещаться как материальная точка. Двухатомная молекула имеет пять степеней свободы (три поступательных и две вращательных), т. е. $i=5$. Для молекул газа, состоящих из трех и более атомов число степеней свободы, как в случае твердого тела, определяется значением $i=6$. Здесь важно отметить, что в данном случае молекулы считаются «жесткими», т. е. не учитываются дополнительные степени свободы, отвечающие за, вообще говоря,

возможные колебания атомов в молекулах, о чем речь пойдет далее.

На каждую степень свободы молекулы, согласно статистической механике (закон Больцмана о распределении энергии по степеням свободы молекулы газа), приходится энергия $(1/2)k_B T$ (см. приложение 1.3). Таким образом, для внутренней энергии идеального газа, которая включает только кинетическую энергию движения молекул (см. п. 1.14), зависимость от температуры (для одного моля) дается формулой

$$U = (i/2)k_B T N_A = (i/2)RT. \quad (1.64)$$

Учитывая (1.48), получаем выражение для молярной теплоемкости идеального газа (любого) при постоянном объеме выражение

$$C_V = iR/2. \quad (1.65)$$

Итак, для одноатомного идеального газа $i = 3$ и изохорная молярная теплоемкость равна

$$C_V = 3R/2. \quad (1.65a)$$

Для многоатомных газов, для которых необходимо учитывать также вращение молекул вокруг центра их масс, изохорная теплоемкость больше, чем для одноатомных. Так, для двухатомных «жестких» молекул $i = 5$ и

$$C_V = 5R/2, \quad (1.65b)$$

а для молекул, состоящих из трех и более атомов

$$C_V = 3R. \quad (1.65b)$$

Как уже отмечалось, отсутствие потенциальной энергии взаимодействия между молекулами, в том числе и энергии колебаний атомов в молекуле, соответствует физической модели идеального газа. Учет этих факторов давал бы дополнительный вклад в энергию молекул газа (см. п. 1.14) и приводил бы к увеличению теплоемкости.

Поскольку, как уже указывалось, в случае идеального газа $C_p - C_V = R$, то $C_p = iR/2 + R$. Поэтому отношение $C_p/C_V = \gamma$, которое носит название показателя адиабаты, определяется общей формулой

$$\gamma = (iR/2 + R)/(iR/2) = (i + 2)/i, \quad (1.66)$$

что для одноатомных газов дает $\gamma = 5/3 \approx 1,67$, для двухатомных — $\gamma = 7/5 = 1,4$, а для газов, молекулы которых состоят из трех и более атомов, $\gamma = 4/3 \approx 1,33$.

Все эти формулы имеют лишь ориентировочное значение, и для точных расчетов лучше пользоваться таблицами, составленными на основе экспериментальных данных. Дело в том, что, во-первых, газы даже вблизи атмосферного давления отличаются от идеального газа. Не менее существенно, что в многоатомных молекулах (в том числе

и в двухатомных газах) при повышении температуры начинают играть роль «замороженные» *колебательные степени свободы молекул* (молекула становится нежесткой), что в конечном итоге повышает обе теплоемкости (C_V и C_p) на величину R . Так, при температурах выше 1000 К теплоемкость C_V хлора, брома, кислорода составляет $7R/2$, а не $5R/2$. Наоборот, при низких температурах «вымораживаются» вращательные степени свободы подобных молекул. В качестве примера можно привести водород H_2 , молекулы которого при температурах ниже 200 К начинают себя вести как одноатомные, в результате чего теплоемкость такого газа оказывается равной $C_V = 3R/2$. Это чисто квантовый эффект, связанный с квантованием вращательной энергии молекул, и мы не будем на нем подробно останавливаться.

Тем не менее важно, что выражение для теплоемкости многоатомных газов сложнее, чем представляется в элементарной теории, поскольку их внутренняя энергия в зависимости от температурного интервала может включать или не включать дополнительную энергию, связанную с вращательным и колебательным движениями.

По указанным причинам в случае достаточно точных расчетов следует пользоваться табличными данными для теплоемкостей конкретных газов (полученными численными методами или с помощью рядов, как это указано в п. 1.10.2).

Задача 1.5. Определить количество теплоты, необходимое для нагревания $V = 2 \text{ дм}^3$ азота N_2 от $T_0 = 200 \text{ К}$ до $T = 210 \text{ К}$ при постоянном объеме (считаем азот идеальным газом) и начальном давлении $p_0 = 10^5 \text{ Па}$.

Решение. Число молей азота равно $n = p_0 V / (RT_0)$. Искомое количество теплоты при $V = \text{const}$ равно приращению внутренней энергии $nC_V(T - T_0) = [p_0 V / (RT_0)]C_V(T - T_0)$. Но для азота $C_V = 5R/2$, объем $V = 2 \text{ дм}^3 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, что окончательно дает при подстановке всех заданных величин

$$Q = 2,5p_0 V(T - T_0)/T_0 = 5 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} \cdot 10/200 = 25 \text{ Дж.}$$

1.10.4. Теплоемкость твердых веществ

Для простых веществ при не слишком низких температурах довольно хорошо соблюдается эмпирически установленное **правило, или закон Дюлонга и Пти**. Согласно этому правилу атомарные молярные теплоемкости атомных кристаллов близки к $25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Такое значение молярной теплоемкости может быть теоретически получено, если учесть, что все атомы в узлах кристаллической решетки кристалла находятся в колебательном движении в трехмерном пространстве. На каждую из трех степеней свободы колебательного движения по законам статистической механики приходится энергия $k_B T$ — вдвое большая по сравнению с поступательными и вращательными

степенями свободы (это связано с тем, что колебания характеризуются двумя составляющими энергии — потенциальной и кинетической). Таким образом, внутреннюю энергию, приходящуюся на один моль идеального газа, можно записать как

$$U = \text{const} + 3RT,$$

откуда и следует, что молярная теплоемкость $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ равна $3R \approx 25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Более точные расчеты выполняют с использованием таблиц, в которые сведены данные многочисленных экспериментальных измерений теплоемкости.

Если для нужного вещества табличные данные отсутствуют, то теплоемкости твердых веществ приближенно вычисляют, суммируя теплоемкости входящих в них элементов (правило Неймана–Кюппа об аддитивности теплоемкостей). Теплоемкость элементов тяжелее серы близка к $26 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ как в простых веществах, так и в соединениях (это значение несколько выше, чем по закону Дюлонга и Пти, так как здесь речь идет об изобарной теплоемкости C_p). Более легкие элементы имеют в своих соединениях меньшие атомные парциальные теплоемкости (табл. 1.1). В органических соединениях складывают теплоемкости целых групп; эти теплоемкости также приведены в таблице. Все эти значения изобарных теплоемкостей даны в $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ и относятся к области температур вблизи комнатной.

Таблица 1.1

Парциальные изобарные теплоемкости элементов и групп органических соединений, выраженные в $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$

Элемент	C	H	N	B	Be	Si	O	F	S	P
Теплоемкость (твердого вещества)	7,5	9,6	11,3	11,7	15,9	20,1	16,7	20,9	22,6	23,0
Теплоемкость (жидкости)	11,7	18,0	—	19,7	—	24,3	25,1	29,3	31,0	29,3

Группа	$-\text{CH}_3$	$=\text{CH}_2$	CH	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{NH}_2$	COOH	$=\text{CO}$	$-\text{CN}$
Теплоемкость	41,3	26,5	22,7	127,6	63,6	79,9	61,5	58,2

В твердых телах, в отличие от газов, из-за очень малой работы теплового расширения теплоемкости C_p и C_V близки по величине. Правда, в случае очень твердых веществ разница C_p и C_V может быть значительной; тогда ее находят по формуле (1.53а).

Иногда допустима очень грубая оценка удельной теплоемкости (на единицу массы!) произвольного твердого вещества как $1 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$, или $1 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$.

С понижением температуры теплоемкость кристаллических твердых тел постепенно уменьшается. Это, как и для газов, чисто квантовый эффект. При низких температурах атомную теплоемкость кристаллов находят с помощью теории Дебая, которая основана на квантовомеханическом рассмотрении колебаний кристаллической решетки.

Согласно этой теории, «решеточная теплоемкость» C_V возрастает с температурой так, как это показано на рис. 1.7.

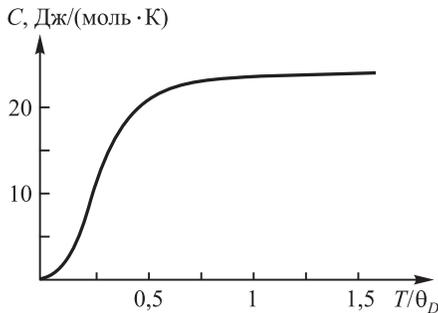


Рис. 1.7. Вид функции Дебая: зависимость теплоемкости твердого тела от приведенной температуры

По мере приближения к абсолютному нулю решеточная теплоемкость стремится к нулю по закону кубической параболы: $C_V \sim T^3$. Имеется еще и электронный вклад в теплоемкость, который пропорционален температуре. У металлов он довольно значителен: например, у меди при температуре 3 К решеточная и электронная теплоемкости примерно равны. Поэтому для их разделения удобно представить опытные данные при низких температурах как функцию C_V/T от T^2 , и тогда начальная ордината даст коэффициент, определяющий вклад свободных электронов. По мере роста температуры доля электронной теплоемкости резко уменьшается, и ею можно пренебречь.

При низких температурах, согласно теории Дебая, имеет место следующая зависимость решеточной теплоемкости от температуры:

$$C_V = 12\pi^4 RT^3 / (5\theta_D^3) \approx 233,8 RT^3 / \theta_D^3 \approx 1944 (T/\theta_D)^3, \quad (1.67)$$

где $\theta_D \equiv \theta$ — характеристическая для каждого вещества *температура Дебая*, которая для большинства элементов находится в пределах 100–600 К. Температуры Дебая для ряда веществ даны в табл. 1.2.

Кубическая зависимость имеет место примерно до $T/\theta_D = 0,05$, затем рост теплоемкости замедляется, и при $T/\theta_D = 1$ она составляет

Таблица 1.2

Температуры Дебая некоторых веществ (К)

Ag	Al	Au	C (алмаз)	Cd	Cr	Cu	α - Fe	α - Mn	Ni
225	429	165	2200	186	610	344	464	476	440
Pb	Pt	Si	Sn (белое олово)	Ta	Ti	лед	NaCl	KBr	
96	240	640	195	240	420	192	280	180	

уже около 95% от высокотемпературного значения $3R$. При $T/\theta_D = 0,1$ теоретическое значение молярной теплоемкости равно примерно 1,9 Дж/(моль · К); при $T/\theta_D = 0,2$ это уже около 9,2 Дж/(моль · К), а при $T/\theta_D = 0,5$ теплоемкость равна 20,6 Дж/(моль · К) (в соответствии с рис. 1.7). При более высоких температурах теплоемкость удается экспериментально измерить, и в справочной литературе имеются данные для многих веществ. Стоит обратить внимание на то, что в случае твердых веществ иногда наблюдается немонотонное (с острыми максимумами) изменение теплоемкости в зависимости от температуры.

Разницу $C_p - C_V$ в случае кристаллических твердых тел можно оценить как

$$C_p - C_V \approx 0,005 C_p^2 T / T_{\text{пл}}, \quad (1.68)$$

где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления, C_p выражается в Дж/(моль · К).

У слоистых (двумерных) структур в низкотемпературной области наблюдается квадратичная зависимость теплоемкости от температуры, а у одномерных (волоконистых) — линейная.

1.10.5. Теплоемкость жидкостей

Как правило, вблизи температуры плавления (затвердевания) теплоемкость жидкости близка к теплоемкости соответствующего твердого вещества (обычно на 25–30% выше), так как тепловое движение при плавлении изменяется незначительно. Исключением является вода: удельная теплоемкость воды составляет в среднем 4,18 кДж/(кг · К), или 75,3 Дж/(моль · К). Это примерно вдвое выше теплоемкости льда при температуре плавления и значительно больше теплоемкости других жидкостей. Очень грубо удельная (по массе) теплоемкость многих жидкостей близка к величине 2 кДж/(кг · К). Для высококипящих жидкостей молярная теплоемкость C_V в высокотемпературной области оценивается как $32m$ Дж/(моль · К), где m — число атомов в молекуле. В целом теплоемкости жидкостей, как и разности $C_p - C_V$, могут быть довольно разнообразными.

Атомные теплоемкости отдельных элементов, входящих в жидкости, составляют в среднем 33–34 Дж/(моль·К), для легких элементов — меньшие значения (см. табл. 1.1). Жидкие металлы, как и твердые, имеют теплоемкость около 25 Дж/(моль·К).

При переходе жидкость–пар (испарение, кипение) теплоемкость изменяется довольно резко.

1.11. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Для анализа довольно многих процессов оказывается достаточным использование только первого начала термодинамики. К ним, в частности, относится выделение и поглощение тепла, а также теплообмен и температурные изменения при химических реакциях, фазовых переходах, при некоторых процессах сжатия и расширения газов. В таких случаях достаточно знать энтальпии и теплоемкости. Ниже мы рассмотрим несколько примеров, относящихся к *термохимии*. Одним из основных понятий термохимии является тепловой эффект химической реакции. Так называют величину теплоты, поглощенной или выделенной термодинамической системой при протекании в ней реакции (без совершения работы, кроме работы расширения, и при равенстве температур реагентов и продуктов). Наиболее важными являются тепловые эффекты при постоянном давлении и при постоянном объеме. В первом случае тепловой эффект называют энтальпией химической реакции.

Тепловой эффект обычно определяют в расчете на один пробег реакции, т. е. для случая, когда числа молей веществ равны их стехиометрическим коэффициентам; тогда тепловой эффект измеряется в Дж (или кДж). Нередко тепловой эффект относят к одному молю вещества, и тогда он измеряется в Дж/моль.

1.11.1. Энтальпии образования веществ

Для удобства термохимических расчетов введено понятие энтальпии образования веществ ΔH_f ; эта величина определяется как энтальпия реакции, при которой один моль данного вещества (соединения) образуется из элементов. (Индекс f происходит от англ. *formation* — образование, формирование.)

Стандартная энтальпия образования ΔH_f^0 — это тепловой эффект реакции образования одного моля данного вещества при постоянном давлении из простых веществ, его составляющих, причем все входящие в уравнение реакции вещества находятся при стандартном давлении 10^5 Па (либо $101\,325$ Па). Стандартную теплоту образования при 298 К (десятичные доли кельвина обычно не указывают) обозначают как $\Delta H_{f,298}^0$ с указанием в скобках конкретного вещества и его агрегатного состояния.

Энтальпия образования простых веществ в стандартных условиях (при температуре 298,15 К и стандартном давлении) принята равной

нулю (для агрегатного состояния, устойчивого при 298 К: так, для углерода берется графит, а не алмаз, для которого стандартная энтальпия образования не равна нулю). Верхний индекс (нуль) во всех случаях указывает на то, что вещество находится при стандартном давлении, либо процесс проводится при стандартном давлении.

Энтальпия образования большинства веществ имеет порядок единиц или десятков кДж на моль и, как правило, отрицательна, т. е. вещества из элементов образуются с выделением тепла (но есть исключения). Понятие энтальпии образования вводят не только для соединений, но и для ионов в растворе (за нулевую точку отсчета принимают ион водорода; для него по определению $\Delta H_{f,298}^0 = 0$).

Энтальпии образования многих веществ при стандартных условиях определены экспериментально (непосредственно по измерениям теплот, т. е. калориметрически, либо по косвенным данным) с высокой точностью и сведены в таблицы. Точность экспериментального определения теплоты достигает 0,01%. Данные об энтальпиях образования приведены в табл. 1.3 для разных агрегатных состояний вещества: твердое (т), жидкое (ж) и газообразное (г).

Таблица 1.3
Стандартные энтальпии образования некоторых соединений из простых веществ

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль
AgCl (т)	-126,8
Al ₂ O ₃ (корунд)	-1675,7
BaSO ₄ (т)	-1458,9
CO ₂ (г)	-393,5
CaCO ₃ (т)	-1206,8
CuO (т)	-162,0
FeS (т, α-форма)	-100,4
H ₂ O (ж)	-285,83
H ₂ O (г)	-241,81
H ₂ SO ₄ (ж)	-814,0
KCl (т)	-327,9
NO ₂ (г)	+34,2
NaF (т)	-573,6
SiO ₂ (α-кварц)	-910,9
SiO ₂ (стекло)	-903,5
UF ₆ (г)	-2138,6
ZnO (т)	-348,1
CH ₄ (г)	-74,9
C ₂ H ₂ (г)	+226,75
C ₆ H ₆ (ж)	+82,93
CH ₃ OH (ж)	-238,6
C ₂ H ₅ OH (ж)	-277,0
CH ₃ Cl (г)	-86,3
C ₆ H ₇ N (ж)	+86,86

Для вычисления энтальпии образования какого-либо вещества при температуре выше стандартной можно взять в качестве примера водяной пар при 373 К, т. е. при нормальной температуре кипения воды. Очевидно, что искомая величина $\Delta H_{f,373}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{г})$ равна энтальпии образования жидкой H_2O при 298 К с добавлением энтальпии ее нагревания до 373 К и энтальпии фазового перехода жидкость — газ при 373 К. Ту же величину можно найти и как $\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж})$ плюс энтальпию фазового перехода при той же температуре с последующим нагреванием пара до 373 К. Наконец, проще всего взять из таблиц энтальпию образования водяного пара $\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{г})$ и прибавить энтальпию его нагревания до 373 К.

1.11.2. Энтальпия образования и энергия связи

Энтальпия образования относится к образованию *из простых веществ, а не из элементов*. При образовании соединения выделяется энергия, соответствующая возникновению химических связей в нем (их разрушение, т. е. разрыв, напротив, требует затраты такой же энергии). Однако, например, нельзя утверждать, что при образовании моля углекислого газа выделяется энергия, соответствующая возникновению двух молей связей $\text{C}=\text{O}$. Дело в том, что простые вещества в стандартном состоянии, из которых образуется CO_2 , — это молекулярный кислород и углерод в виде графита. Поэтому сначала

Таблица 1.4
Энтальпии разрыва связей

Связь	Энтальпия разрыва связи, кДж/моль
C—C в среднем	337
C=C	607
C≡C	828
C—H	411
C—O	330
C=O	724
C=O в CO_2	804
C—Cl	326
C—Br	226
Cl—Cl	239
O—O в H_2O_2	142
H—H	432
N—N	155
H—Cl	427
N—H	387
O=O	498
N—O	176
O—S	469

необходимо затратить энергию на разрушение моля молекул O_2 и на атомизацию (сублимацию) моля углерода.

Энергии связи многих пар атомов известны (вычислены из термохимических данных) и приводятся в таблицах; некоторые из этих данных приведены в табл. 1.4.

Известны также энергии, относящиеся к целым группам атомов, часто содержащихся в органических соединениях.

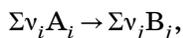
Теперь мы можем количественно рассмотреть ситуацию с углекислым газом. Энергия сублимации углерода составляет 716 кДж/моль, а энергия связи в молекуле кислорода 498 кДж/моль. Таким образом, для атомизации этих составляющих требуется $716 + 498 = 1214$ кДж. Далее возникают два моля связей $C=O$; энергия такой связи составляет 804 кДж/моль, следовательно, всего выделится 1608 кДж энергии. Стало быть, окончательный тепловой эффект (т. е. энтальпия образования CO_2) составит $1214 - 1608 = -394$ кДж/моль, что близко к табличным данным.

1.11.3. Изменения энтальпии при химических реакциях. Закон Гесса

Теперь перейдем к химическим процессам. При протекании химических реакций практически всегда поглощается или выделяется тепло (соответственно *эндо- и экзотермические процессы*). Если процесс сложен и состоит из нескольких стадий, то его суммарный тепловой эффект является суммой тепловых эффектов отдельных стадий. В общем случае химические процессы могут происходить, вызывая изменения давления, температуры и объема, однако наибольший интерес представляют изобарно-изотермические условия. Это соответствует выполнению реакции на открытом пространстве, когда продукты реакции могут менять свой объем, т. е. совершать работу над внешней средой (или, наоборот, среда совершает работу), и, кроме того, отвод тепла от реакционного пространства (или подвод тепла) происходит без затруднений, что обеспечивает постоянство температуры веществ.

Вводится понятие стандартной энтальпии реакции. *Стандартная энтальпия реакции* ΔH_r^0 — изменение энтальпии в результате реакции определенного числа молей реагентов, указанных в уравнении реакции, причем все реагенты и продукты находятся в стандартных условиях (индекс «r» означает «реакция»).

Очевидно, что тепловой эффект при постоянных температуре T и давлении p равен разности энтальпий системы в конечном и в начальном состояниях. Если химическая реакция записана как



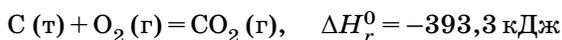
где A — формулы исходных веществ, B — формулы продуктов реакции, v_i — стехиометрические коэффициенты реагентов, v_j — стехиометрические коэффициенты продуктов, то тепловой эффект при

постоянном давлении составит

$$\Delta H_r^0 = \sum (v_j H_j^0)_{\text{прод}} - \sum (v_i H_i^0)_{\text{исх}}. \quad (1.69)$$

Таким образом, для того, чтобы найти тепловой эффект реакции, необходимо знать величины энтальпий всех веществ, входящих в уравнение реакции. (Аналогично этому, в изохорно-изотермических условиях тепловой эффект реакции равен разности внутренних энергий системы в конечном и начальном состояниях.)

Термохимическое уравнение реакции записывается, например, следующим образом:



или в другой записи:



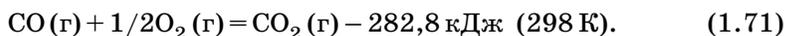
Эта запись означает, что при взаимодействии одного моля твердого графита и одного моля газообразного кислорода (с образованием одного моля углекислого газа) выделяется 393,3 кДж тепла, при условии, что температура как исходных веществ, так и продуктов реакции, составляет 298 К, а давление — 10^5 Па. Эта величина теплоты зависит от агрегатных состояний всех веществ, поэтому эти состояния обязательно указываются в скобках или в виде индексов. Например, если при реакции соединения кислорода с водородом образуется жидкая вода, то тепла выделяется больше, чем при образовании газа (водяного пара); разница, в соответствии с законом сохранения энергии, равна теплоте испарения воды.

Кроме того, подчеркнем, что количество теплоты, записанное в термохимическом уравнении, соответствует количествам веществ (в молях), равным указанным в уравнении стехиометрическим коэффициентам. Уравнения можно записывать с различными коэффициентами (например, дробными, чтобы какой-либо избранный коэффициент был равен единице); тогда указанная величина $\Delta H_r(T)$ соответствует именно приводимым количествам веществ, а также указанной температуре. Очевидно, что если веществ взять в x раз больше, то и тепловой эффект будет в x раз большим. В любом случае при расчете теплоты необходимо иметь перед собой запись уравнения реакции с указанием агрегатных состояний веществ.

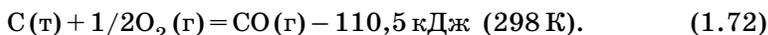
Реакция является экзотермической, если $\Delta H_r < 0$ и эндотермической в противоположном случае. Очевидно, что в обратимом химическом процессе тепло, выделяемое в прямой реакции, равно теплу, поглощаемому в обратной реакции.

Основной закон термохимии — *закон Гесса*, являющийся следствием первого начала термодинамики, заключается в том, что *энтальпия химической реакции не зависит от пути проведения процесса, а определяется только состоянием реагентов и продуктов* (при этом подразумевается, что единственным видом

работы, совершаемой системой, является механическая работа). Этот закон фактически говорит о том, что энтальпии химических реакций можно складывать и вычитать наподобие того, как это делается в алгебраических уравнениях. Это ясно из следующего примера. Пусть, кроме термохимического уравнения (1.70), известно еще одно уравнение, а именно:

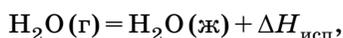


Если это уравнение вычесть из уравнения (1.70), то получается



Таким образом, нам удалось найти тепловой эффект реакции, который мы не измеряли. Действительно, энтальпия процесса (1.70) по закону Гесса не зависит от того, выполнили мы его непосредственно или через стадии (1.72) и (1.71).

Итак, записанные подобным образом уравнения реакций, включая и вещества и энтальпии, можно преобразовывать как алгебраические. Можно умножать все слагаемые на один и тот же коэффициент и переносить слагаемые из одной части в другую с переменной знака. Вместе с химическими реакциями таким же образом можно работать с процессами фазовых переходов, например,



где $\Delta H_{\text{исп}}$ — энтальпия испарения воды, равная $\Delta U_{\text{исп}} + p[V(\text{п}) - V(\text{ж})] \approx \Delta U_{\text{исп}} + pV(\text{п}) \approx \Delta U_{\text{исп}} + RT$ (пренебрегаем объемом воды по сравнению с объемом пара и считаем последний идеальным газом).

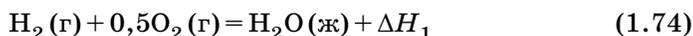
1.11.4. Энтальпии сгорания

Вместо энтальпий образования иногда пользуются величинами энтальпий сгорания, особенно в случае органических веществ. *Стандартной энтальпией сгорания вещества ΔH_c называется изобарный тепловой эффект окисления моля этого вещества до его высших оксидов газообразным кислородом при стандартном давлении.* Считается, что при этом водород окисляется до жидкой воды, углерод — до газообразного диоксида. Теплота сгорания негорючих веществ принимается равной нулю. Тепловые эффекты сгорания веществ можно определить непосредственно из опыта, а затем по этим энергиям рассчитать энтальпии образования веществ или энтальпии других реакций.

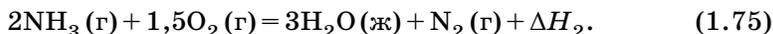
Пусть, например, требуется найти величину ΔH_r реакции синтеза аммиака



если известны энтальпии реакций сгорания водорода



и аммиака



Для решения этой задачи достаточно умножить уравнение (1.74) на три и вычесть из результата уравнение (1.75), что после перенесения слагаемого $\text{N}_2(\text{г})$ в левую часть, а $2\text{NH}_3(\text{г})$ — в правую, в итоге дает уравнение (1.73), в котором $\Delta H_r = 3\Delta H_1 - \Delta H_2$.

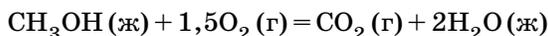
Очевидно, что если реакция протекает в растворе или в твердой фазе, то изменение энтальпии примерно равно изменению внутренней энергии (так как объем изменяется мало), а в случае газа (идеального) отличается от этой величины на $(\Delta n)pV = (\Delta n)RT$, где Δn — изменение числа молей газообразных веществ в реакции.

Это значит, что $\Delta n = \sum n$ (газообр. продуктов) — $\sum n$ (газообр. реагентов).

С помощью энтальпий сгорания можно определить и трудно измеримые тепловые эффекты некоторых процессов. Например, энтальпия перехода графита в алмаз равна разности их энтальпий сгорания (поскольку оба вещества сгорают до CO_2).

Энтальпии сгорания ΔH_c чаще применяются в органической химии. Энтальпия сгорания веществ, используемых в качестве топлива, эквивалентна так называемой *теплотворной способности* топлива.

Задача 1.6. Вычислить стандартную энтальпию образования метанола, если его энтальпия сгорания по реакции



составляет $-726,6$ кДж.

Решение. Поскольку $\Delta H_c^0 = \Delta H_f^0(\text{прод}) - \Delta H_f^0(\text{исх})$, то

$$\begin{aligned} \Delta H_f^0[\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})] &= \Delta H_f^0[\text{CO}_2(\text{г})] + 2\Delta H_f^0[\text{H}_2\text{O}(\text{ж})] - (-726,6) = \\ &= -393,5 - 2 \cdot 285,8 + 726,6 = -238,5 \text{ кДж/моль}, \end{aligned}$$

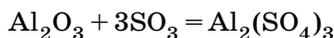
что соответствует табличным данным.

Кислород в расчете не учитывался как простое вещество; как было указано в п. 1.11.1, стандартная энтальпия образования простых веществ принята равной нулю.

Таким образом, по известным величинам энтальпий образования или сгорания исходных веществ и продуктов реакции можно найти энтальпию реакции. По энтальпии сгорания можно найти энтальпию образования.

Величина энтальпии химической реакции равна разности между суммарной энтальпией образования продуктов реакции и суммарной энтальпией образования исходных веществ, взятых в соответствующих стехиометрических количествах.

Приведем в качестве упражнения еще один пример. Стандартная энтальпия ΔH_r^0 реакции



равна, очевидно, $\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] - \Delta H_f^0(\text{Al}_2\text{O}_3) - 3\Delta H_f^0(\text{SO}_3)$. (Численные расчеты по этой формуле сделайте, пожалуйста, самостоятельно, взяв нужные величины из таблиц.) Если эту реакцию проводить при постоянном объеме, то тепловой эффект будет не ΔH_r^0 , а ΔU_r^0 , что меньше на величину $3RT$, равную работе сжатия системы при реакции, так как в левой части уравнения имеется 3 моля газообразного вещества SO_3 , т. е. $\Delta n = -3$. В уравнении мы не указали агрегатных состояний, поскольку для химика очевидно, что в стандартных условиях оба соединения алюминия являются твердыми, а триоксид серы — газ.

1.12. УРАВНЕНИЕ КИРХГОФА

Энтальпия химической реакции ΔH_r соответствует одинаковой температуре исходных веществ и продуктов, т. е. регистрируется она после достижения продуктами исходной температуры реагентов. Непосредственно из табличных данных об энтальпиях образования можно найти только стандартную энтальпию реакции, а значит, тепловой эффект при стандартной температуре 298 К. Однако этот эффект, хотя и не очень сильно, но зависит от температуры, и поэтому при значительных отклонениях от 298 К экзотермическая реакция, например, может стать эндотермической.

Зависимость ΔH_r от температуры связана только с тем, что суммарная теплоемкость продуктов отличается от суммарной теплоемкости реагентов. Пусть, например, теплоемкость продуктов выше. Тогда, если мы нагреваем исходные реагенты на $\Delta T = 1$ К и получаем продукты, также нагретые на ΔT , то тепло, выделенное при реакции, должно — по закону сохранения энергии — уменьшиться. Для большей ясности сконструируем круговой процесс: сначала обратимо переведем реагенты в продукты при стандартной температуре 298 К; энтальпия этого процесса равна $\Delta H_{r,298}^0$. Затем нагреем продукты до 299 К, что потребует теплоты (точнее, изменения энтальпии) $\Delta T \Sigma C_{p(\text{прод})}$ (для простоты считаем, что в пределах одного кельвина теплоемкость постоянна). Далее переведем (обратимо) продукты обратно в реагенты при температуре 299 К; соответствующая энтальпия равна $\Delta H_{r,299}^0$. Наконец, охладим исходные реагенты вновь до 298 К, что даст теплоту $\Delta T \Sigma C_{p(\text{исх})}$.

В силу того, что процесс круговой, алгебраическая сумма всех четырех энтальпий равна нулю:

$$\Delta H_{r,299}^0 - \Delta H_{r,298}^0 = \Delta T (\Sigma C_{p(\text{прод})} - \Sigma C_{p(\text{исх})}). \quad (1.76)$$

В дифференциальном виде соотношение (1.76) переходит в уравнение

$$d(\Delta H_r)/dT = \Delta C_p. \quad (1.77)$$

Здесь величина $\Delta C_p = \Sigma C_{p(\text{прод})} - \Sigma C_{p(\text{исх})}$ берется при температуре внутри указанного малого интервала ΔT .

Итак, для того, чтобы найти энтальпии реакций при температурах, отличающихся от стандартной, необходимо знать изобарные теплоемкости реагентов и продуктов, а также зависимости этих теплоемкостей от температуры. Уравнение (1.77) впервые было выведено Г. Кирхгофом.

Интегральная форма *уравнения Кирхгофа* имеет вид

$$\Delta H_{r,T} = \Delta H_{r,298} + \int \Delta C_p dT. \quad (1.78)$$

При малом отклонении температуры от стандартной можно считать ΔC_p постоянной величиной, и тогда

$$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \Delta C_p(T_2 - T_1) = \Delta H_r(T_1) + \Delta C_p \Delta T.$$

В следующем приближении допустимо принять, что все теплоемкости $(C_p)_i$ линейно зависят от температуры, и поэтому ΔC_p тоже есть линейная функция температуры: $\Delta C_p = a + bT$.

В этом случае интегрирование приводит к соотношению

$$\begin{aligned} \Delta H_r(T_2) &= \Delta H_r(T_1) + a(T_2 - T_1) + 0,5b(T_2 + T_1)(T_2 - T_1) = \\ &= \Delta H_r(T_1) + a\Delta T + bT_{cp}\Delta T. \end{aligned}$$

Наконец, в общем случае необходимо пользоваться интерполяционными формулами (1.62)–(1.63) для теплоемкостей всех реагентов и продуктов. В эти формулы входят эмпирически найденные коэффициенты a_i , b_i , c_i , c'_i для каждого из веществ. Применение уравнения Кирхгофа приводит к получению общей зависимости $\Delta H_r(T)$, в которую входят все эти коэффициенты. Но проще при расчетах пользоваться величинами средних теплоемкостей исходных веществ и продуктов.

Задача 1.7. Найти ΔH_r реакции горения метана: $\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ при 1000 К.

Решение. Находим из таблиц стандартные энтальпии образования метана, углекислого газа и воды соответственно: $-74,9$ кДж/моль, $-393,5$ кДж/моль и $-241,8$ кДж/моль. Средние теплоемкости $\text{CH}_4(\text{г})$, $\text{O}_2(\text{г})$, $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ в интервале температур от 298 К до 1000 К составляют соответственно: 54,52; 32,39; 47,15 и 37,06 Дж/(моль·К), и искомый результат составит величину

$$\begin{aligned} \Delta H_r &= -393,5 - 2 \cdot 241,8 - (-74,9) + 0,001 \cdot (1000 - 298) \times \\ &\times (47,15 + 2 \cdot 37,06 - 54,52 - 2 \cdot 32,39) = -802,2 + 0,702 \cdot 1,97 = \\ &= -800,8 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Коэффициент 0,001 обусловлен тем, что энтальпии образования даны в кДж/моль, а молярные теплоемкости — в Дж/(моль·К)

Как и можно было ожидать, эффект, связанный с различием теплоемкостей, невелик (всего 1,4 кДж/моль).

Различные случаи температурных зависимостей теплоемкостей продуктов и реагентов показаны на рис. 1.8. Если $\Delta C_p = C_{p2} - C_{p1} > 0$, то энтальпия реакции возрастает при росте температуры; если $\Delta C_p < 0$, то уменьшается. Если же при какой-то температуре $\Delta C_p = 0$, то энтальпия реакции при этой температуре проходит через максимум или через минимум (через максимум, если в более высокотемпературной области $\Delta C_p < 0$).

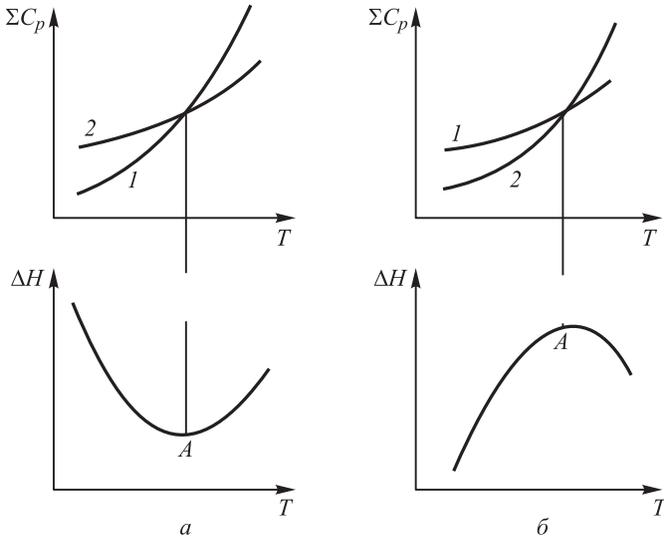


Рис. 1.8. Зависимости ΣC_p от температуры (1 — исходные вещества, 2 — продукты) и соответствующие зависимости $\Delta H = \Delta H_r$

Итак, чтобы определить тепловой эффект какой-либо химической реакции при определенной температуре, необходимо следующее.

1. Написать уравнение реакции и уравнивать коэффициенты; указать агрегатные состояния всех веществ.

2. Найти стандартную энтальпию реакции, учтя энтальпии образования исходных веществ и продуктов, а также коэффициенты в уравнении.

3. Вычислить энтальпию реакции при заданной температуре с помощью уравнения Кирхгофа. Если это необходимо, учесть теплоты фазовых переходов.

4. Если требуется найти тепловой эффект не при постоянном давлении, а при постоянном объеме, необходимо перевести ΔH в ΔU с учетом величины Δl , что важно в случае наличия газообразных продуктов и (или) газообразных исходных веществ. Если реакция происходит в конденсированных фазах, можно считать, что $\Delta H \approx \Delta U$.

Особенно просто вычислить ΔH при температурах выше 298 К по справочным данным относительно так называемых высокотемператур-

ных составляющих энтальпий веществ H^0 (которые обычно вычислены по спектральным данным, но близки к обычным термодинамическим). В этом случае

$$\Delta H_r^0(T) = \Delta H_{r,298}^0 + \Delta_r[H^0(T) - H_{298}^0], \quad (1.79)$$

или

$$\Delta H_r^0(T) = \Delta H_r^0(0) + \Delta_r[H^0(T) - H^0(0)], \quad (1.80)$$

где $H^0(0)$ — вычисленная величина энтальпии реакции при абсолютном нуле.

Расчеты такого же характера выполняются, если нужно узнать температуру продуктов реакции после процесса со значительным выделением тепла. Для этого дополнительно составляется уравнение теплового баланса, причем теплоемкость продуктов учитывается для того, чтобы вычислить, насколько эти продукты могут нагреться в отсутствие теплоотдачи в окружающую среду.

1.13. ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Под третьим началом понимается так называемая *тепловая теорема В. Нернста* — утверждение о том, что по мере приближения к абсолютному нулю при постоянном давлении или объеме энтропия любой равновесной системы стремится к постоянной величине, одинаковой для всех систем и не зависящей от параметров состояния. Эту величину принимают равной нулю. Другими словами, энтропия всякого тела обращается в нуль при абсолютном нуле температуры (формулировка М. Планка). Эта теорема носит квантовый характер и обосновывается тем, что при абсолютном нуле система (чистое кристаллическое вещество) может находиться только в одном определенном — *основном* — *квантовом состоянии*. Такое состояние является *единственным*, следовательно число состояний равно единице, стало быть, энтропия в данном случае есть логарифм единицы, т. е. нуль. При любых других температурах энтропия положительна.

Данное утверждение часто дополняют еще одним — о стремлении к нулю при $T \rightarrow 0$ также и теплоемкостей системы — как C_p , так и C_v . Действительно, из уравнения для энтропии $S = \int C(T)dT/T$ видно, что если $C(T=0) \neq 0$, то S при $T=0$ не существует (деление на нуль), и поэтому теплоемкость должна стремиться к нулю. При этом, как было указано выше, теплоемкость твердого тела вблизи абсолютного нуля (намного ниже температуры Дебая) ведет себя по степенному закону $C = kT^3$, следовательно, энтропию в этой области можно найти (вычислить) как интеграл

$$S(T) = \int (C/T)dT = \int kT^2 dT = kT^3/3. \quad (1.81)$$

Таким образом, энтропия стремится к нулю по тому же закону, что и теплоемкость. Отметим, что в данной области различие между C_p и C_V пренебрежимо мало, в связи с чем мы пользуемся простым обозначением C без индекса (доказано, что разность $C_p - C_V$ стремится к нулю быстрее, чем сами теплоемкости, а именно как T^4).

Третье начало позволяет, с одной стороны, определить «нулевой уровень энтропии», т. е. находить ее условно «абсолютную величину» при любой температуре, а с другой — позволяет сделать некоторые заключения о поведении других термодинамических величин вблизи абсолютного нуля температуры. Это относится, конечно, не только к теплоемкости, но и к другим функциям — например, коэффициенту теплового расширения.

Фактически на основании опытных данных сначала было установлено именно стремление к нулю теплоемкостей (В. Нернст), откуда следует стремление энтропии к некоторой константе, и лишь позднее (в 1912 г.) М. Планк — уже с учетом квантовых представлений — постулировал стремление энтропии именно к нулю. Заметим, что утверждение о теплоемкостях относится ко всем телам, а об энтропии — только к твердым кристаллическим веществам, да и то за некоторым исключением. Например, кристаллический монооксид углерода CO при абсолютном нуле имеет молярную энтропию около 6 Дж/(моль · К), потому что молекулы CO могут находиться в двух квантовых состояниях, а не в одном. Такими же исключениями являются водород, NO и некристаллические вещества. Все эти случаи имеют четкие объяснения и, таким образом, только подтверждают справедливость третьего начала.

Необходимо предупредить, что нередко для удобства расчетов нулевой уровень энтропии присваивают другим состояниям, и тогда оказывается возможной отрицательная энтропия.

1.14. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Выше нами были получены несколько важнейших соотношений (1.41)–(1.44) между производными от термодинамических потенциалов (соотношения Максвелла). Для практических расчетов представляют интерес еще несколько подобных соотношений. Это связано с тем, что непосредственно измерять можно далеко не все свойства систем; например, температуру, объем, количество теплоты или давление можно непосредственно измерить, а энтропию или внутреннюю энергию — нет.

Из приведенных выше формул и уравнений формально можно получить множество дифференциальных соотношений. Из них, однако, представляют наибольший интерес те, которые позволяют вычислить невозможные для измерения величины, пользуясь экспериментально измеренными.

Особенно важные для практики соотношения получаются, если, кроме законов термодинамики (начал) и выведенных на их основе уравнений, пользоваться некоторым дополнительным соотношением, а именно **уравнением состояния** данного тела (системы). Уравнением состояния называется уравнение, связывающее давление, объем и температуру тела. Такие уравнения не следуют непосредственно из термодинамических соотношений; они лишь не должны им противоречить. Вывод уравнений состояния даже несложных систем требует привлечения статистических или молекулярно-кинетических представлений, а в случае сложных систем необходимо пользоваться непосредственными экспериментальными данными. Большинство реальных объектов имеют очень сложные уравнения состояния, вид которых зависит от агрегатного состояния вещества, взаимодействий между его частицами и от ряда других обстоятельств; в общем виде запишем его как $p = p(V, T)$.

Итак, для написания уравнения состояния в каждом конкретном случае используются как экспериментальные данные, так и теоретический анализ.

Самым простым уравнением состояния является **уравнение Менделеева–Клапейрона**, или уравнение состояния идеального газа

$$pV = nRT. \quad (1.82)$$

Это уравнение было получено опытным путем (феноменологически) — обобщением результатов Бойля, Мариотта, Гей-Люссака, Шарля и других экспериментаторов. Как уже говорилось выше (п. 1.10.1), главной особенностью идеального газа является то, что его внутренняя энергия U является кинетической энергией движения молекул и зависит от температуры газа, но не зависит от его объема. В соответствии с физической моделью идеального газа это система из невзаимодействующих на расстояниях точечных частиц, которые при столкновениях ведут себя как упругие шарики бесконечно малых размеров (зависимость U от объема существовала бы только при наличии потенциальной энергии таких взаимодействий).

Уравнение Менделеева–Клапейрона пригодно и для реальных газов при невысоких давлениях, и приближенные вычисления часто выполняют именно с применением этого уравнения. Однако при повышении давления или понижении температуры им пользоваться уже нельзя. Внутренняя энергия реальных газов зависит от объема: при выполнении опыта Джоуля–Томсона (расширение газа в вакуум или просто до меньшего давления) температура газа изменяется. В случае низких температур газ при его расширении охлаждается, в случае высоких — нагревается. Это отражает зависимость потенциальной энергии частиц газа $E_{\text{п}}$ от его объема V (рис. 1.9). Идеальный газ соответствует той области, когда потенциальная энергия стремится к нулю.

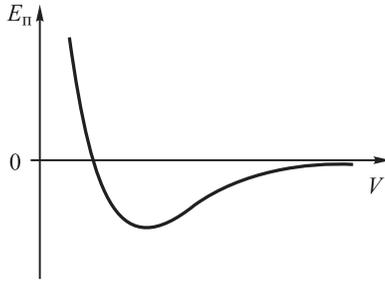


Рис. 1.9. Зависимость потенциальной энергии частиц газа от объема

Наиболее простое и в то же время практически полезное уравнение состояния, учитывающее этот эффект, предложил Ван-дер-Ваальс. **Уравнение Ван-дер-Ваальса** (в расчете на моль, V_m — молярный объем) имеет вид

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT \quad (1.82a)$$

и является, как легко убедиться, уравнением третьей степени относительно V_m . Оно содержит два параметра: a и b . Слагаемое b учитывает отталкивание между молекулами, точнее, их взаимную непроницаемость: молекулы считаются твердыми шариками, при соприкосновении которых возникает бесконечно большое отталкивание, препятствующее дальнейшему сближению. Поэтому мы должны вычесть из общего молярного объема некоторый объем b , который по указанной причине «запрещен» для движения молекул, т. е. вместо объема V_m в уравнение Ван-дер-Ваальса входит величина $V_m - b$. Несложное геометрическое рассуждение (см. приложение 1.4) показывает, что $b = 4V_0$, где V_0 — «собственный» объем молекул.

Слагаемое a/V_m^2 учитывает притяжение между молекулами. Силы притяжения между молекулами приводят к тому, что давление на стенку сосуда оказывается уменьшенным на некоторую величину Δp , так как молекулы, находящиеся непосредственно у стенок сосуда, испытывают дополнительную силу притяжения со стороны своих соседей, находящихся дальше от стенок. Сила такого притяжения (в расчете на одну молекулу), уменьшающая силу давления молекул, пропорциональна концентрации этих молекул N ; общее количество молекул в пристеночном слое также пропорционально N . Поэтому суммарная сила пропорциональна N^2 , или, что то же самое, обратно пропорциональна квадрату молярного объема V_m ($\text{м}^3/\text{моль}$), т. е. $\Delta p = a/V_m^2$, следовательно на эту величину уменьшается измеряемое давление p . Поэтому вместо p в уравнение состояния следует подставить $p + \Delta p = p + a/V_m^2$.

В уравнении Ван-дер-Ваальса a и b являются константами, разными для разных веществ (эти величины можно найти в таблицах). В этом состоит его достоинство и в то же время недостаток.

С одной стороны, уравнение всего с двумя параметрами сравнительно просто поддается строгому математическому анализу (поэтому оно хорошо изучено). С другой стороны — для количественного описания реального газа в широком диапазоне давлений величины a и b уже нельзя считать постоянными, не зависящими от температуры и давления. При этом установлено, что уравнение хорошо (полуколичественно, а в узких диапазонах условий — и количественно) описывает многие особенности поведения реальных газов. В частности, оно позволяет определить критическую температуру и давление (при которых перестает существовать различие между жидкостью и паром) и характеризует поведение не только газа, но и системы жидкость–пар.

При определенных условиях уравнение упрощается. При относительно высоких давлениях $a/V_m \ll p$, и тогда $pV_m = RT + pb$. При относительно низких давлениях $V_m \gg b$, откуда $pV_m = RT - a/V_m$. Это показывает, что коэффициент сжимаемости газа $z = pV_m/(RT)$ при низких давлениях меньше единицы, а при высоких — больше, что соответствует опытным данным (рис. 1.10). Отклонение $pV_m/(RT)$ от единицы служит мерой неидеальности газа.

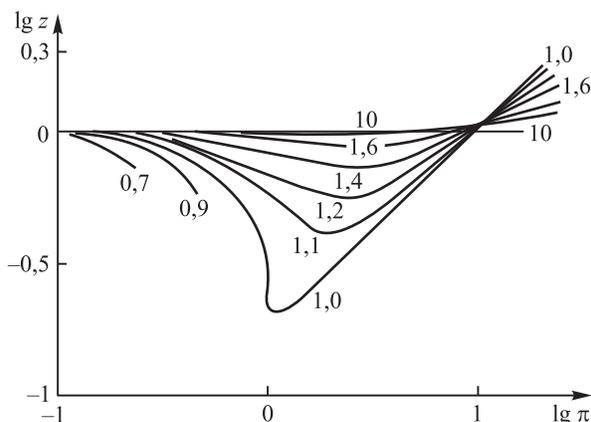


Рис. 1.10. Зависимость (логарифмическая) коэффициента сжимаемости газов z от приведенного давления $\pi = p/p_k$ согласно закону соответственных состояний. Цифры у кривых указывают приведенную температуру T/T_k

Как уже отмечалось выше, на практике оказывается, что величины a и b зависят от температуры и давления. По этой причине непосредственно пользоваться уравнением (1.82а) для точных расчетов в широком диапазоне давлений и температур нельзя. Для не слишком широких диапазонов условий следует подставлять в это уравнение величины a и b , соответствующие данным давлениям и температурам. Величины a и b находят с использованием опытных данных как

$$b = V_m - R/(\partial p/\partial T)_V, \quad a = V_m^2 [T(\partial p/\partial T)_V - p]. \quad (1.83)$$

Эти соотношения непосредственно следуют из самого уравнения Ван-дер-Ваальса и полученной из него производной $\xi = (\partial p / \partial T)_V$, называемой термическим коэффициентом давления.

Уравнение (1.82а) особенно интересно тем, что описывает не только газообразное состояние, но и жидкое. На рисунке 1.11 показано семейство изотерм, построенных согласно этому уравнению в p, V -координатах. Штриховая линия разделяет области газообразного и жидкого состояний. На рисунке показана также точка K , которая соответствует **критическому состоянию**, при котором стираются различия между жидкостью и газом; здесь критическая изотерма имеет перегиб. Координаты критической точки (критические объем, давление и температура) легко выражаются через параметры уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$V_K = 3b, \quad p_K = a/(27b^2), \quad T_K = 8a/(27bR) \quad (1.84)$$

(см. приложение 1.5). Если ввести в уравнение так называемые приведенные давление, объем и температуру, т. е. отношения этих величин к их критическим значениям $\pi = p/p_K$, $\varphi = V/V_K$, $\tau = T/T_K$, то уравнение принимает вид

$$(\pi + 3/\varphi^2)(3\varphi - 1) = 8\tau. \quad (1.85)$$

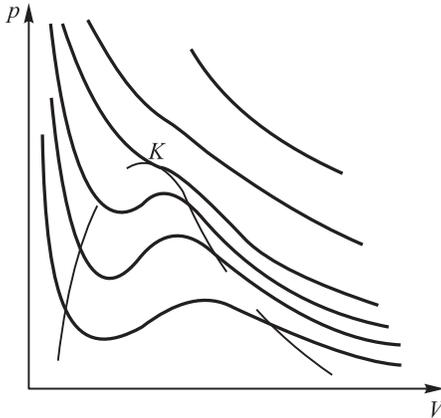


Рис. 1.11. Изотермы Ван-дер-Ваальса. При $T > T_K$ возможно только газообразное состояние. При $T < T_K$ крутые участки изотерм слева от штриховой линии соответствуют жидкости; справа от штриховой линии — газ, ниже — область двухфазного состояния жидкость—газ

Здесь важно, что такое уравнение (**приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса**) никак не зависит от природы газа! В него не входят индивидуальные параметры a и b , различные для разных веществ. Оно пригодно для любого вещества, если в качестве единиц давления, температуры и молярного объема взять критические параметры

именно этого вещества. Это утверждение носит название **закона соответственных состояний** и относится ко всем явлениям, связанным с уравнением состояния. Данный закон является основой многих расчетов, в которых для неизвестных характеристик какого-либо вещества используются данные, полученные для других веществ (у которых сходным является характер межмолекулярного взаимодействия).

Закон соответственных состояний является приближенным и при этом не обязательно связан с уравнением (1.82а); однако если взять уравнение с четырьмя или большим количеством констант, то приведенную форму уже получить не удастся. Важнейшим содержанием закона является тот факт, что при одинаковых приведенных температуре и давлении многие свойства веществ оказываются очень близкими. Зависимость коэффициента сжимаемости различных газов z от приведенных давления и температуры (см. рис. 1.10), показывает, что z практически одинаково зависит от $\pi = p/p_k$ для всех газов. Закон распространяется и на жидкости: например, коэффициент теплового расширения большинства жидкостей одинаков при одинаковых приведенных температурах; для большинства жидкостей температура кипения при стандартном давлении (нормальная температура кипения) попадает в некоторый интервал (0,6–0,7) от критической температуры данного вещества.

Для практических расчетов были предложены видоизмененные формы уравнения Ван-дер-Ваальса и другие близкие по физическому смыслу уравнения состояния: уравнение Бертло, уравнение Дитеричи и многие другие. Удачным приближением оказалось **уравнение Редлиха–Квонга**, в котором, в частности, учитывается, что параметр a в уравнении Ван-дер-Ваальса изменяется обратно пропорционально корню квадратному из абсолютной температуры:

$$p = RT/(V_m - b) - a/[T^{0,5}V_m(V_m + b)]. \quad (1.86)$$

Уравнение Редлиха–Квонга довольно удачно уточняет уравнение Ван-дер-Ваальса. Для этого уточненного уравнения параметры a и b (они, разумеется, отличаются от соответствующих параметров Ван-дер-Ваальса) выражаются через критические параметры как $a \approx 0,4275R^2T_k^{2,5}/p_k$, $b \approx 0,0866RT_k/p_k$.

В общем случае уравнение с двумя параметрами не может адекватно описать функцию $F(p, V, T) = 0$ потому, что даже для простейшего варианта сферически симметричных молекул энергия их взаимодействия зависит от четырех параметров. Поэтому вместо поиска уравнений с двумя параметрами приходится перейти к вириальным уравнениям, а также к принципиально иному методу (Г. Льюис) — сохранению уравнения Менделеева–Клапейрона с заменой давления на фугитивность (см. п. 1.17).

Наиболее общим уравнением состояния газов является так называемое *вириальное уравнение*

$$pV = RT(1 + B/V + C/V^2 + D/V^3 \dots), \quad (1.87)$$

в котором коэффициенты B , C , D и т. д. (так называемые второй, третий и т. д. вириальные коэффициенты) зависят от температуры. Это уравнение имеет строгое статистическое обоснование. Вариант (1.87) носит название *лейденского*; существует еще *берлинский вариант* (разложение по степеням давления).

Точные формы уравнений состояния реальных объектов довольно сложны. В связи с этим при выполнении расчетов часто обходятся частными характеристиками систем, измеренными при конкретных температурах и давлениях. Важнейшими являются три характеристики, которые нам уже встречались:

1) изотермическая сжимаемость

$$\beta = -V^{-1}(\partial V / \partial p)_T; \quad (1.88)$$

2) коэффициент теплового расширения

$$\alpha = V^{-1}(\partial V / \partial T)_p; \quad (1.89)$$

3) термический коэффициент давления

$$\xi = (\partial p / \partial T)_V. \quad (1.90)$$

Изотермическая сжимаемость β (не путать с коэффициентом сжимаемости z) характеризует относительное изменение объема при изотермическом сжатии, коэффициент теплового расширения пропорционален относительному изменению объема при нагревании или охлаждении, термический коэффициент давления равен темпу изменения давления при нагреве или охлаждении тела (при постоянном объеме). Указанные три характеристики могут быть найдены из уравнения состояния или экспериментальным путем и, являясь индивидуальными для каждого вещества, связаны друг с другом (для конкретного вещества!) точным математическим соотношением

$$\alpha = \beta \xi. \quad (1.91)$$

Эта связь позволяет вычислить любой из коэффициентов, если известны два других. Например, если изменить температуру тела так, чтобы его объем остался неизменным, то необходимое для этого изменение давления (в пересчете на один градус) равно отношению коэффициентов объемного расширения и сжимаемости. Вместе с соотношениями Максвелла (1.41)–(1.44) эти коэффициенты позволяют вычислить ряд других термодинамических величин.

Коэффициенты α , β и ξ легко вычисляются, если известно уравнение состояния. Например, для уравнения Ван-дер-Ваальса

$$\xi = (\partial p / \partial T)_V = R / (V - b), \quad (1.92)$$

а для уравнения Менделеева–Клапейрона (т. е. для идеального газа) $\xi = R/V$.

Выше (в п. 1.10.1) мы уже встречались с величинами α и β , а в уравнении (1.83) данного параграфа — с величиной ξ . Заметим, что значение β всегда положительно, а величины α и ξ иногда могут оказаться отрицательными. Это бывает редко: такие свойства наблюдаются, например, у воды в интервале температур от 0 до 4 °С.

Еще одно важное соотношение такого же рода, известное как *термодинамическое уравнение состояния*, имеет вид

$$(\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p = T\xi - p. \quad (1.93)$$

Оно выражает связь между уравнением состояния $p = p(V, T)$ и так называемым калорическим уравнением состояния, которое выражает внутреннюю энергию U через объем и температуру. В частности, из (1.93) непосредственно следует независимость внутренней энергии идеального газа от его объема, а для газа Ван-дер-Ваальса с учетом (1.92) получается соотношение $(\partial U/\partial V)_T = a/V^2$.

Упомянем также коэффициент Джоуля–Томсона

$$\mu = (\partial T/\partial p)_H, \quad (1.94)$$

характеризующий так называемый *дроссель-эффект*. Коэффициент μ — это мера изменения температуры при расширении газа в вакуум без совершения работы (такой процесс называется *дросселированием*). Если коэффициент μ положителен, то при расширении температура понижается (и наоборот). Как уже сказано, изменение температуры газа здесь обусловлено его неидеальностью, а коэффициент μ можно найти из уравнения состояния. Он связан с ранее введенным коэффициентом α как

$$\mu = [V(\alpha T - 1)]/C_p. \quad (1.95)$$

При низких температурах реальных газов $\mu > 0$, и газ охлаждается, но при повышении T эффект уменьшается и далее μ меняет знак. Температура перемены знака называется температурой инверсии; обычно она составляет около $6T_K$. Анализ уравнения Ван-дер-Ваальса дает примерно такое же значение температуры инверсии.

Именно на эффекте дресселирования основывается техника получения низких температур.

1.15. ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ

Величина энтропии входит в большинство термодинамических уравнений, в особенности при рассмотрении различных термодинамических равновесий. Поэтому при практических расчетах в самых различных областях техники и, в частности, химической технологии, оказывается необходимым вычисление конкретной величины энтропии всевозможных систем и веществ.

В то время как объем, давление, температура могут быть легко измерены непосредственно, энтропия такой возможности не допускает. Вероятно, именно с этим связаны некоторые трудности ее восприятия. Однако, поскольку энтропия есть функция состояния, ее можно представить в виде зависимости от измеримых величин — давления, объема, температуры, теплоемкостей C_p и C_V . Так, если нагреть моль вещества от абсолютного нуля до некоторой температуры T , то изменение энтропии при этом нагревании составит при постоянном объеме, как следует из (1.47), величину

$$\Delta S = \int C_V dT/T = \int C_V d(\ln T), \quad (1.96)$$

а при постоянном давлении, как следует из (1.49), это будет

$$\Delta S = \int C_p dT/T = \int C_p d(\ln T), \quad (1.97)$$

причем C_p определяют, как и в термохимических расчетах, с помощью разложения в ряд по температуре.

Аналогичным образом вычисляют изменение энтропии вещества при изменении его температуры от стандартной 298 К до некоторой температуры T_1 ; если величина теплоемкости изменяется незначительно, то можно положить $C = \bar{C}$ и соответственно

$$S(T) \approx S(298) + \bar{C} \ln(T_1/298). \quad (1.97a)$$

Как уже отмечалось, формулы (1.96)–(1.97) показывают, что при приближении к абсолютному нулю обе теплоемкости C_p и C_V , как и энтропия, должны стремиться к нулю, иначе интегралы бы расходились в силу стремления к нулю знаменателя. Кроме того, поскольку при абсолютном нуле энтропия, согласно третьему началу, равна нулю, формулы дают абсолютные величины энтропии S при температуре T . Необходимо обратить внимание, что в данном случае C_p или C_V нельзя выносить за знак интеграла, так как это функции температуры. В случае твердых тел обычного кристаллического строения и температур, не превосходящих $0,05 \theta$, в соответствии с (1.67), $C_p \approx C_V \approx (1944/\theta^3)T^3$, где $\theta \equiv \theta_D$ — температура Дебая для данного вещества. Следовательно, в данной температурной области

$$S = (1944/\theta^3) \int T^2 dT = 648(T/\theta)^3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Таким образом, до температур порядка $0,05\theta$ энтропию можно вычислить. Для более высоких температур вполне возможны экспериментальные измерения теплоемкости и вычисления S на их основе. Впрочем, функция Дебая позволяет производить вычисления теплоемкости и энтропии вплоть до весьма высоких температур (пока вещество остается твердым). При $T/\theta = 0,1$ величина S составляет $0,643 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, при $T/\theta = 0,2$ это уже $4,08 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, а при

$T/\theta = 0,5$ получаем $S = 18,3$ Дж/(моль · К). При более высоких температурах ($T > \theta$) теория Дебая приводит к следующему приближенному равенству для энтропии твердого вещества при $T > \theta$:

$$S \approx R[3 \ln(T/\theta) + 4]. \quad (1.98)$$

Действительно, при $T > \theta$ $C_V \approx 3R$ (см. п. 1.10.4 и рис. 1.7), поэтому энтропия увеличивается с температурой как $S \approx 3R \ln T + \text{const}$, и остается только по графику функции Дебая или по экспериментальным данным о теплоемкости найти константу интегрирования, которая составляет $R(4 - 3 \ln \theta)$, что и приводит к формуле (1.98). По ней можно вести расчеты энтропии от $T = \theta$ вплоть до температуры плавления данного вещества.

При фазовом переходе — плавлении, кристаллизации, испарении, конденсации или аллотропическом превращении, происходящем при постоянном давлении, тепловой эффект характеризуется величиной $\Delta H_{\text{ф.п}}$, а температура T остается постоянной; таким образом, изменение энтропии составляет

$$\Delta S_{\text{ф.п}} = \Delta H_{\text{ф.п}}/T_{\text{ф.п}}. \quad (1.99)$$

Если при переходе от начальной температуры к конечной происходили как нагрев фаз, так и фазовые переходы, то общее изменение энтропии является суммой всех соответствующих ее изменений

$$\int C_p dT/T + \Sigma(\Delta H_{\text{ф.п}}/T_{\text{ф.п}}). \quad (1.100)$$

При изобарном (но неизотермическом) процессе $\delta Q_p = C_p dT$; если температурный интервал невелик, то C_p можно считать постоянной величиной, и тогда

$$\Delta S = C_p \int dT/T = C_p \ln(T_2/T_1). \quad (1.101)$$

Если теплоемкость выражена как $C_p = a + bT + cT^2$, то интегрирование дает

$$\Delta S = a \ln(T_2/T_1) + b(T_2 - T_1) + 0,5c(T_2 + T_1)(T_2 - T_1).$$

(При изохорном процессе все аналогично, только вместо C_p следует подставить C_V .)

Адиабатические процессы происходят при постоянной энтропии, поэтому для них $\Delta S = 0$. Если, например, газ адиабатически расширяется, то за счет расширения газа энтропия возрастает, но это полностью компенсируется уменьшением S из-за одновременного охлаждения.

Записав соотношение (1.26) с учетом (1.76) в виде

$$TdS = C_V dT + [p + (\partial U/\partial V)_T] dV, \quad (1.102)$$

получаем для независимых переменных T и V бесконечно малое изменение энтропии (см. приложение 1.2):

$$dS = C_V dT/T + (\partial p/\partial T)_V dV. \quad (1.103)$$

Аналогично для независимых переменных T и p получаем:

$$dS = C_p dT/T - (\partial V/\partial T)_p dp \quad (1.104)$$

(фактически это еще две формы записи второго начала термодинамики!).

В случае идеального газа можно дополнительно воспользоваться тем, что $T = pV/R$. Тогда изменение энтропии идеального газа при его переходе из состояния 1 в состояние 2 равно

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int dU/T + \int dW/T = \int C_V dT/T + \int p dV/T = \\ &= C_V \ln(T_2/T_1) + R \ln(V_2/V_1). \end{aligned}$$

Это равенство можно выразить и через C_p :

$$\Delta S = C_p \ln(T_2/T_1) + R \ln(p_1/p_2), \quad (1.105)$$

т. е. изменение энтропии можно разделить на зависящее от температуры и зависящее от давления. В частных случаях изотермического и изобарного процессов в правых частях этих формул остается только по одному слагаемому. Удобно воспользоваться также непосредственно формулами

$$(\partial S/\partial T)_p = C_p/T \quad \text{и} \quad (\partial S/\partial T)_V = C_V/T. \quad (1.106)$$

Вычислим в качестве примера абсолютную энтропию одного моля водяного пара при 400 К и давлении 10^5 Па. По формуле (1.98), учитывая, что температура Дебая льда составляет 192 К, энтропия льда при 273 К равна

$$S \approx 8,3145 \cdot [3 \ln(273/192) + 4] = 42 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

К этой величине следует добавить энтропии двух фазовых переходов $\Delta S_{\text{ф.п}}$ — плавления льда $\Delta S_{\text{пл}}$ и испарения воды $\Delta S_{\text{исп}}$, — которые вычисляются по формуле (1.99), а также изменения энтропии при нагревании воды от 273 до 373 К и при нагревании пара от 373 до 400 К — по формуле (1.97а). Взяв из справочника [4] данные $\Delta H_{\text{пл}} = 6030$ Дж/моль, $\Delta H_{\text{исп}} = 40\,680$ Дж/моль, $C(\text{воды}) = 74,5$ Дж/(моль · К) и $C(\text{пара}) = 33,6$ Дж/(моль · К), получаем $\Delta S = 6030/273 + 40\,680/373 + 74,5 \ln(373/273) + 33,6 \ln(400/373) = 157$ Дж/(моль · К), а суммарно $S \approx 42 + 157 = 199$ Дж/(моль · К).

Вместо этого можно на основе экспериментальных данных построить общий график температурной зависимости теплоемкости C_p воды (твердой, жидкой и газообразной), перестроить его в график для C_p/T , после чего экстраполировать последний в начало координат (по параболической зависимости, поскольку в этой области теплоемкость C_p пропорциональна кубу температуры (1.81) и, следовательно, C_p/T — квадрату). Затем следует найти интегральную площадь под этим графиком, добавив энтропии фазовых переходов. Можно поступить

и по-другому: построить зависимость C_p от $\ln T$ и найти интеграл $\int C_p d(\ln T)$.

На деле поступают проще, пользуясь расчетами, которые уже выполнили составители справочников. В нашем случае достаточно взять табличное значение стандартной энтропии водяного пара H_2O (газ) при 298 К и прибавить интеграл $\int C_p d \ln T$ в пределах от 298 до 400 К.

Стандартное изменение энтропии при химической реакции находят в точности так же, как изменение энтальпии. Находят сумму стандартных энтропий продуктов реакции $\sum S_{\text{прод}}^0$, затем сумму стандартных энтропий исходных веществ $\sum S_{\text{исх}}^0$ (с учетом стехиометрических коэффициентов ν) и вычитают второй результат из первого.

1.16. ВЫВОД ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФОРМУЛ

В соответствии с теоремой Эйлера для однородных функций, фундаментальное уравнение Гиббса можно проинтегрировать при постоянных значениях интенсивных факторов (T , p и μ_i), так как оно в математическом отношении является однородным уравнением первого порядка по отношению к соответствующим экстенсивным факторам (S , V и n_i). Интегрирование приводит к следующему результату:

$$U = [(\partial U / \partial S)_{V, n(i)}]S - [(\partial U / \partial V)_{S, n(i)}]V + [\Sigma(\partial U / \partial n_j)_{S, V}]n_j = \quad (1.107) \\ = TS - pV + \Sigma \mu_j n_j.$$

Полный дифференциал от этого выражения равен

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \Sigma \mu_i dn_i + \Sigma n_i d\mu_i. \quad (1.108)$$

Вычитая из этого равенства уравнение (1.30), получаем:

$$SdT - Vdp + \Sigma n_i d\mu_i = 0. \quad (1.109)$$

Это соотношение называется *уравнением Гиббса–Дюгема*. Оно используется главным образом при рассмотрении фазовых равновесий. Отметим, что в это уравнение в качестве переменных входят только интенсивные величины: температура, давление и химический потенциал.

При изотермических и изобарических условиях ($T = \text{const}$, $p = \text{const}$) уравнение Гиббса–Дюгема упрощается до

$$\Sigma n_i d\mu_i = 0. \quad (1.110)$$

Эта наиболее широко распространенная форма уравнения Гиббса–Дюгема представляет собой соотношение между изменениями химических потенциалов различных компонентов системы, если ее состав меняется при постоянных давлении и температуре. В частности, для двухкомпонентной системы получается соотношение

$$n_1 d\mu_1 = -n_2 d\mu_2. \quad (1.111)$$

Оно показывает, что *невозможно произвольно изменить состав такой системы без согласованного изменения химических потенциалов: изменение μ для одного из компонентов необходимо влечет за собой изменение μ для второго.*

Принимая во внимание определение энергии Гиббса (1.32) как $G = H - TS = U + pV - TS$, из (1.107) получаем, что при постоянных температуре и давлении

$$G = \sum_i \mu_i n_i. \quad (1.112)$$

Это и определяет особую роль энергии Гиббса при рассмотрении химических процессов, когда происходит изменение количеств веществ в системе. Повторим еще раз, что в качестве определения химического потенциала берется именно производная от энергии Гиббса, хотя производные от других характеристических функций по количеству данного компонента дают ту же величину. Очевидно, что (1.112) еще раз демонстрирует тождественность G и μ для моля индивидуального вещества.

Фундаментальное уравнение Гиббса (1.30) является основой для получения ряда других довольно общих соотношений. Ему можно придать универсальную форму

$$dU = \sum_k Z_k dz_k, \quad (1.113)$$

где Z_k — экстенсивные, z_k — соответствующие (сопряженные) интенсивные факторы, а суммирование проводится по всем k . Аналогично тому, как это было сделано при выводе уравнения Гиббса–Дюгема, можно показать, что не только для двух компонентов, но и в общем случае справедливо равенство

$$\sum z_k dZ_k = 0, \quad (1.114)$$

которое можно рассматривать как обобщенное уравнение Гиббса–Дюгема.

Если в сумме (1.114) все слагаемые, кроме двух (например, с индексами m и n), равны нулю (для слагаемых, равных нулю, либо $z_k = 0$, либо $Z_k = \text{const}$), то для указанных двух слагаемых $z_m dZ_m + z_n dZ_n = 0$, или, что же самое,

$$z_m/z_n = -dZ_n/dZ_m. \quad (1.115)$$

Это простое соотношение дает довольно универсальный алгоритм для вывода многих термодинамических формул. Так, если в качестве факторов интенсивности взять химические потенциалы μ , а в качестве факторов экстенсивности количества веществ n , то (1.115) переходит в уравнение Гиббса–Дюгема (1.110). Если же сопряженными факторами являются энтропия S и молярный объем V , то этот подход приводит к соотношению $dp/dT = \Delta S/\Delta V$, или

$$dp/dT = dH/(TdV).$$

Мы получили важное *уравнение Клапейрона–Клаузиуса*, применяемое при анализе фазовых переходов в однокомпонентных системах. В следующей главе оно будет выведено еще раз другим способом. В данном случае в правой части этого уравнения дифференциалы заменяют конечными приращениями, так как при фазовых переходах происходит скачкообразное изменение объема ΔV при конечном тепловом эффекте ΔH . Поэтому уравнение принимает вид

$$dp/dT = \Delta H / (T\Delta V). \quad (1.116)$$

Вернемся к одному из соотношений Максвелла (1.41):

$$(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V = \xi.$$

Теперь видно, что это соотношение является особенно полезным, так как правую часть (термический коэффициент давления) можно независимо найти из уравнения состояния, как только что было показано, или непосредственно из данных по измерению давления, либо по известным α и β .

Таким образом, путем сочетания основных законов термодинамики, уравнений состояния, их частных производных, взятых при различных постоянных параметрах (включая вторые производные), можно получить разнообразные соотношения, позволяющие найти трудноизмеримые величины по экспериментальным или табличным данным.

В качестве примера выведем важное соотношение между энергией Гиббса и температурой при постоянном давлении. Разделим уравнение (1.32) на T : $G/T = H/T - S$. Затем продифференцируем его по температуре при $p = \text{const}$:

$$[\partial(G/T)/\partial T]_p = (1/T)(\partial H/\partial T)_p - H/T^2 - (\partial S/\partial T)_p.$$

Подставив вместо $(\partial H/\partial T)_p$ теплоемкость C_p (так как это то же самое) и сделав замену $(\partial S/\partial T)_p = C_p/T$, сразу получаем

$$[\partial(G/T)/\partial T]_p = -H/T^2.$$

После простых преобразований приходим к выражению

$$[\partial(G/T)/\partial(1/T)]_p = H. \quad (1.117)$$

По сути дела, мы получили другую форму ранее выведенного уравнения Гиббса–Гельмгольца (1.45), которой иногда удобнее пользоваться: если известна зависимость энтальпии от температуры, то, проинтегрировав правую часть в некотором температурном интервале, получаем зависимость отношения G/T , а затем и энергии G от температуры.

1.17. РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Не менее важным, наряду с вычислением энтропии, для многих задач и приложений физикохимии является умение вычислить энергию Гиббса и химические потенциалы различных систем. В качестве примера найдем ΔG при нагревании газа.

Задача 1.8. Найти ΔG при нагревании n молей гелия от 25 до 100 °С при давлении 10^5 Па. Стандартная энтропия гелия при 298 К составляет 127 Дж/(моль · К).

Решение. Выполним расчет для одного моля гелия. Воспользуемся формулой (1.38), согласно которой $S = -(\partial G/\partial T)_p$. Следовательно, для вычисления изменения G при росте температуры достаточно проинтегрировать это уравнение, т. е. найти $\Delta G = \int S(T)dT$. Поскольку $S_T^0 = (S_{298}^0 + C_p \ln T - C_p \ln 298)$, то соответствующий интеграл равен

$$\begin{aligned} \Delta G &= \int_{298}^{373} (S_{298}^0 + C_p \ln T - C_p \ln 298) dT = \\ &= \left[(S_{298}^0 - C_p \ln 298)T + C_p T(\ln T - 1) \right]_{298}^{373}. \end{aligned}$$

Если воспользоваться прямым определением энергии Гиббса как $G = H - TS$ и подставить соответствующие величины при двух температурах, то результат, разумеется, будет тем же, но вычисления длиннее.

Подстановка $C_p = 2,5R = 20,8$ Дж/(моль · К) и $S_{298}^0 = 127$ Дж/(моль · К) дает 9706 Дж. В случае n молей величина будет в n раз больше.

Для однокомпонентного идеального газа при постоянной температуре имеем $dG = Vdp$, а поскольку $V = RT/p$, то получаем

$$d\mu = RTd(\ln p), \quad (1.118)$$

а после интегрирования находим, что

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln(p/p_0), \quad (1.119)$$

где $\mu^0(T)$ — константа интегрирования. Она равна химическому потенциалу при $p/p_0 = 1$. В качестве стандартного давления p_0 обычно выбирается 10^5 Па.

Совершенно так же вычисляются химические потенциалы для компонентов смеси идеальных газов, с той разницей, что в формулу войдут парциальные давления компонентов, а константа интегрирования $\mu_i^0(T)$ для каждого i -го компонента будет соответствовать условию $p_i/p_{i0} = 1$. Это означает, что для каждого компонента стандартным состоянием, при котором $\mu_i = \mu_i^0(T)$, является то же самое давление, что для однокомпонентного газа. Это следует из того, что $\ln(p_i/p_{i0}) = 0$.

В случае других уравнений состояния выражение для химического потенциала принимает более сложные формы, зависящие от конкретного уравнения, и этими формами на практике пользуются крайне редко. Гораздо более удобным оказался метод Г. Льюиса. Он предложил сохранить общий вид уравнения (1.119) как для чистого вещества, так и для компонента смеси газов, однако ввести поправочный множитель γ , учитывающий отклонение от идеальности и названный *коэффициентом фугитивности*.

При этом уравнение для химического потенциала принимает форму

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln(\gamma p/p_{i0}), \quad (1.120)$$

или, обозначив $\gamma p/p_{i0} = f$, получаем

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln f. \quad (1.121)$$

Величина f называется **фугитивностью**.

Таким образом, фугитивность есть такая функция состояния реального газа, подстановка которой в выражение для химического потенциала идеального газа делает это выражение справедливым для газа реального. Коэффициент фугитивности γ как раз и вносит эту поправку; фактически он равен работе по переносу моля частиц из идеальной системы в реальную. Находят величину γ по экспериментальным данным, причем разработано несколько способов его вычисления (см. гл. 4).

Для жидкостей и твердых веществ химический потенциал находят по той же формуле, в которую подставляют фугитивность их насыщенного пара. Это обусловлено тем, что насыщенный пар находится в равновесии с конденсированной формой, вследствие чего химические потенциалы пара и жидкости (твердого тела) одинаковы. В случае идеальных конденсированных систем (жидких и твердых) химический потенциал компонента записывается как функция его мольной доли (или другого вида концентрации): $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i$. При учете коэффициента γ_i , который для конденсированных систем называется **коэффициентом активности**, эту формулу записывают как $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$, где a_i — **термодинамическая активность** i -го компонента (понятие, также введенное Г. Льюисом). Для идеальных систем $\gamma_i = 1$. В последующих главах данный вопрос будет обсуждаться более подробно.

При вычислении химических потенциалов, как и энтальпий, энтропий и других функций, используется уже упомянутое понятие о стандартных условиях. В настоящее время такими условиями (в английской терминологии *SATP* — *standard ambient temperature and pressure*) считают, как уже упоминалось, давление 10^5 Па и температуру 298,15 К. Это соответствует примерно 750 мм рт. ст. и 25 °С. Однако, кроме стандартных условий, используется также понятие **стандартного состояния**. Под таковым для реального газа понимается гипотетическое (несуществующее) состояние, соответствующее стандартным условиям, но со свойствами идеального газа. Чтобы достичь такого состояния, реальный газ изотермически расширяют до очень низкого давления, после чего вновь сжимают до давления 10^5 Па, но уже по изотерме идеального газа. Для жидкостей и твердых веществ под стандартным состоянием понимают наиболее устойчивую модификацию при температуре 298 К и давлении 10^5 Па.

Впрочем, температуру часто не стандартизируют, и под стандартными условиями подразумевают только указанное давление.

1.18. БЕСКОНЕЧНО МАЛЫЕ ПРОЦЕССЫ И УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМ

Как мы уже знаем, при бесконечно малых изменениях в адиабатических, или термически изолированных ($\delta Q = 0$), системах имеют место следующие очевидные соотношения, наряду с $dS \geq 0$: $dU = 0$ (при постоянном объеме); $dH = 0$ (при постоянном давлении). В изотермических системах (т. е. таких, которые находятся в термостате, обратимо поддерживающем их температуру путем передачи тепла) при постоянном объеме получаем $dF = 0$, а при постоянном давлении, соответственно, $dG = 0$.

Для систем, находящихся в равновесии, все происходящие в них процессы обратимы, так как любой необратимый процесс является смещением (сдвигом) системы к равновесию и, следовательно, требует неравновесности системы.

Фактически искомые условия равновесия в системах определяются указанными выше бесконечно малыми изменениями в этих системах, которые можно обобщить следующим образом для четырех характеристических функций.

Адиабатическая система, постоянный объем:

$$dS = 0, \quad dV = 0, \quad dU = 0, \quad (1.122)$$

т. е. внутренняя энергия U постоянна.

Адиабатическая система, постоянное давление:

$$dS = 0, \quad dp = 0, \quad dH = 0, \quad (1.123)$$

т. е. энтальпия H постоянна.

Изотермическая система, постоянный объем:

$$dT = 0, \quad dV = 0, \quad dF = 0, \quad (1.124)$$

т. е. энергия Гельмгольца F постоянна.

Изотермическая система, постоянное давление:

$$dT = 0, \quad dp = 0, \quad dG = 0, \quad (1.125)$$

т. е. энергия Гиббса G постоянна.

Последнее из этих условий используют наиболее часто.

При этом устойчивое равновесие всегда соответствует минимальной или максимальной величине какой-либо из термодинамических функций. Так, *для заданных температуры и давления (наиболее часто встречающийся набор условий) устойчивое равновесие обеспечивается минимальной величиной G* . Полный список соответствующих условий приведен в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Условия устойчивого равновесия термодинамических систем

Заданные параметры	S, V	S, p	T, V	T, p	U, V	H, p	F, V	G, p	U, S	H, S	F, T	G, T
Функция, имеющая экстремум	min U	min H	min F	min G	max S	max S	min T	min T	min V	max P	min V	max U

Все эти условия эквивалентны друг другу. Это значит, что указанные экстремумы при заданных параметрах в заданной системе отвечают одному и тому же состоянию. Поскольку чаще всего в качестве параметров задаются температура и давление, эти данные в таблице выделены.

1.19. РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ РАВНОВЕСИЙ. НАПРАВЛЕНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ СИСТЕМ

1.19.1. Механическое равновесие

Пусть несколько фаз, имеющих одинаковую и неизменную температуру T , находятся в равновесии при некотором давлении. Если объем фазы 1 при этом давлении p увеличится на δ , а объем фазы 2 уменьшится на ту же величину, то (при постоянных температуре и объеме всей системы в целом) условие равновесия согласно (1.124) выражается в неизменности суммарной энергии Гельмгольца F :

$$dF(1) + dF(2) = 0,$$

откуда следует, что $p(1)dV + p(2)dV = 0$, или

$$p(1) = p(2), \quad (1.126)$$

т. е. *находящиеся в равновесии фазы должны иметь одинаковое давление* (разумеется, если отсутствуют закрепленные перегородки). Если же равновесие давлений этих фаз отсутствует, то система будет стремиться приблизиться к такому равновесию в результате естественного процесса. Тогда объемы фаз 1 и 2 изменятся на δV , причем в разных направлениях. Сказанное относится к равновесию фаз, граница между которыми является плоской. В случае границ, имеющих пространственную кривизну, ситуация меняется: давление в газовом пузырьке, окруженном жидкой фазой, выше, чем давление этой жидкости. Данный вопрос рассмотрен в гл. 6.

При постоянстве температур фаз

$$dF(1) + dF(2) < 0,$$

или

$$-p(1)\delta V + p(2)\delta V < 0, \quad \text{т. е.,} \quad \delta V[p(2) - p(1)] < 0. \quad (1.127)$$

Это означает, что та фаза, которая имеет большее давление p , будет иметь положительное δV и, следовательно, будет увеличиваться в объеме за счет фазы с меньшим давлением, и это будет продолжаться вплоть до выравнивания давлений. Если фазы имеют одинаковый состав, а давления различаются бесконечно мало, то очевидно, что в случае устойчивой фазы ее объем и давление изменяются в противоположных направлениях, т. е.

$$(dp/dV)_{T,n(i)} < 0. \quad (1.128)$$

1.19.2. Тепловое равновесие

Пусть снова равновесная система состоит из двух фаз 1 и 2, причем бесконечно малое количество тепла переходит в фазу 2 из фазы 1 при постоянном объеме и составе фаз (каждую фазу считаем изотермической). При этом для всей системы $dS=0$; следовательно, для обеих фаз $dS_1 + dS_2 = 0$, т. е. $|\delta Q_1|/T_1 = |\delta Q_2|/T_2$.

В силу того, что количество тепла, потерянное одной фазой, равно количеству тепла, полученному другой фазой ($|\delta Q_1| = |\delta Q_2| = \delta Q$), следует **равенство температур фаз: $T_1 = T_2$; Равенство температур фаз есть необходимое условие теплового равновесия в системе.** Очевидно, что это справедливо и для двух фаз одного и того же вещества (например, жидкой и твердой).

Если же $T_1 \neq T_2$, то тепловое равновесие отсутствует, и при реальном процессе тепло будет передаваться от фазы с более высокой температурой к фазе более холодной; это соответствует общепринятому определению температуры. Действительно, в этом случае суммарная энтропия возрастает: $dS_1 + dS_2 > 0$, или

$$-\delta Q/T_1 + \delta Q/T_2 > 0, \quad (1.129)$$

откуда следует, что $T_1 > T_2$. Если эти температуры различаются лишь бесконечно мало, то из (1.129) вытекает следующее условие устойчивости фазы: в отсутствие изменений объема и состава фазы поглощение ею тепла приводит к повышению температуры, или, что то же самое, для устойчивой фазы получаем условие

$$(dS/dT)_{V,n(i)} > 0. \quad (1.130)$$

1.20. ХИМИЧЕСКОЕ МЕЖФАЗНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Пусть теперь две соседствующие фазы имеют одинаковые и постоянные температуру и давление, но разный химический состав, и при этом малое количество i -го вещества, а именно dn_i , переходит из фазы 1 в фазу 2. В этом случае при равновесии $dG(1) + dG(2) = 0$. Подстановка общего выражения для G в это соотношение дает

$$-\mu_i(1)dn_i + \mu_i(2)dn_i = 0,$$

или

$$\mu_i(1) = \mu_i(2). \quad (1.131)$$

Это означает, что *равновесие фаз в отношении вещества i достигается при равенстве химических потенциалов этого вещества в обеих фазах.*

В случае неравенства μ возникнет поток вещества из фазы с более высоким химическим потенциалом в фазу с более низким химическим потенциалом. Это будет реальный процесс, сопровождающийся приближением системы к равновесию.

Практически важным случаем является изменение химического потенциала вещества i при добавлении другого вещества j . При этом, согласно уравнению Гиббса–Дюгема, при постоянных p и T

$$n_i d\mu_i + n_j d\mu_j = 0. \quad (1.132)$$

Следовательно, одна из двух величин ($d\mu_i$ или $d\mu_j$) является отрицательной. Очевидно, что если добавляется несколько веществ, то также, по крайней мере для одного из них, $d\mu_i$ меньше нуля. Случай системы, *не находящейся в химическом равновесии*, иногда представляет практический интерес в связи с тем, что реальные химические равновесия нередко устанавливаются медленно. Например, жидкая фаза может быть неравновесной по компонентам, между которыми происходит медленная химическая реакция. Однако в то же самое время каждый из компонентов может находиться в равновесии с этим же компонентом в газообразной фазе (так как это последнее равновесие устанавливается быстро). В этом случае химический потенциал вещества в растворе (переменный во времени) можно установить по измерениям в газовой фазе.

1.20.1. Мембранное равновесие

Обычно взаимные равновесия разных частей сложной системы между собой (это относится к условиям термического равновесия, равновесия давлений и химического равновесия) являются независимыми друг от друга. Но существуют особые случаи. Одним из таких примеров является мембранное равновесие, устанавливающееся, когда между фазами 1 и 2 имеется закрепленная перегородка, пропускающая только один химический компонент i . В этом случае химические потенциалы данного компонента в обеих фазах остаются одинаковыми, однако для парциальных давлений (или концентраций) это перестает быть справедливым: $\mu_i(1) = \mu_i(2)$, но, вообще говоря, $p_i(1) \neq p_i(2)$, и, кроме того, для других компонентов $\mu_j(1) \neq \mu_j(2)$.

Если химические потенциалы компонента i в двух фазах различны, то он будет переходить в ту фазу, где μ_j меньше (даже против более высокого давления).

1.20.2. Электрохимическое равновесие

В случае систем, содержащих заряженные частицы и находящихся в электрических полях (собственно, само по себе наличие заряженных частиц уже создает такие поля), необходимо дополнительно учитывать работу по перемещению зарядов. Поэтому наряду с химическим потенциалом оказывается удобным ввести еще одно понятие — электрохимический потенциал $\bar{\mu}_i$, который определяется как

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi, \quad (1.133)$$

где $z_i F$ представляет собой суммарный электрический заряд, приходящийся на один моль частиц (каждая из которых имеет заряд, равный z зарядов электрона, взятых с положительным знаком). Здесь F (фарадей) есть заряд одного моля электронов (не путать с энергией Гельмгольца!), а φ — потенциал электрического поля.

В данном случае условие электрохимического равновесия по таким частицам состоит в равенстве электрохимических потенциалов фаз 1 и 2:

$$\mu_i(1) + z_i F \varphi(1) = \mu_i(2) + z_i F \varphi(2). \quad (1.134)$$

Это условие показывает, что если между фазами имеется перепад электрического потенциала $\Delta\varphi$, то химические потенциалы μ_i частиц i в этих фазах в условиях равновесного протекания заряда различаются на величину $z_i F \Delta\varphi$, а электрохимические потенциалы $\bar{\mu}_i$ одинаковы. Различие химических потенциалов компенсирует работу по перемещению зарядов в электрическом поле.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

В данной главе рассматриваются равновесия, устанавливающиеся между различными фазами при переходе вещества из одной фазы в другую. В общем случае любая система при заданных внешних условиях часто распадается на несколько фаз, находящихся в равновесии друг с другом. Например, над чистой жидкостью всегда имеется ее пар. Здесь речь идет о физических процессах, когда вещества остаются неизменными: плавлении и кристаллизации, испарении, сублимации и конденсации. К этому же типу процессов относятся аллотропические (полиморфные) превращения, магнитные переходы и некоторые другие процессы. Фазы могут содержать несколько компонентов, и в таких случаях речь в данной главе будет идти в основном о равновесии между жидкой и твердой фазами при плавлении и затвердевании (кристаллизации). Равновесие жидкость–пар рассматривается здесь для случая однокомпонентных систем. Вопросы испарения многокомпонентных жидких систем и их равновесий с газовой фазой будут рассмотрены в гл. 4 «Растворы».

2.1. ПРАВИЛО ФАЗ ГИБСА

Выше правило фаз было дано без вывода; приведем этот вывод. Пусть некоторая система, находящаяся в тепловом, механическом и химическом равновесиях, состоит из Φ различных фаз. Тогда химическое равновесие между этими фазами описывается ($\Phi - 1$) уравнениями типа

$$\mu_i(1) = \mu_i(2) = \mu_i(3) = \dots = \mu_i(\Phi) \quad (2.1)$$

для каждого i -го компонента. Понятно, что для двух фаз уравнение одно, а для Φ фаз получается Φ минус одно. Если таких компонентов всего имеется K , то получается $K(\Phi - 1)$ условий. С другой стороны, полное число параметров, которые нужны для однозначного определения состояния, равно $2 + \Phi(K - 1)$; действительно, этими параметрами являются температура T , давление p , а также $(K - 1)$ мольных долей веществ (т. е. всех, кроме одного — дополняющего сумму до единицы) в Φ фазах. Величина T одинакова для всей системы в силу ее теплового равновесия, а в случае систем с плоскими границами раздела фаз

везде одинаково и давление (вплоть до гл. 6 рассматриваются только такие системы).

Итак, между $2 + \Phi(K - 1)$ параметрами у нас имеется $K(\Phi - 1)$ соотношений. Разность между числом параметров и числом этих соотношений определяет суммарное число независимых переменных (*число степеней свободы* системы C). Стало быть, число степеней свободы системы равно

$$C = [2 + \Phi(K - 1)] - [K(\Phi - 1)] = K - \Phi + 2. \quad (2.2)$$

Это и есть *правило фаз Гиббса*, рассмотренное в п. 1.7.

При $p = \text{const}$ вместо двойки в правиле фаз появляется единица. Число 2 в правиле фаз обусловлено только тем, что состояние фазы данного состава мы определяли двумя параметрами, а именно T и p .

Однокомпонентные системы ($K = 1$) могут быть однофазными, двухфазными и трехфазными. Такая система с одной фазой ($\Phi = 1$), согласно правилу фаз, имеет две степени свободы (или, как говорят, является бивариантной, $C = 2$): температуру и давление можно в определенных пределах менять произвольно. Однокомпонентная система из двух фаз моновариантна (одна степень свободы, $C = 1$): произвольно можно менять либо температуру, либо давление. В случае трех фаз такая система оказывается инвариантной, или нонвариантной, т. е. не имеющей степеней свободы; здесь фиксированы и давление, и температура (так называемая *тройная точка* системы).

Двухкомпонентные (бинарные) системы ($K = 2$) характеризуются тем, что для них число степеней свободы C максимально и равно трем при $\Phi = 1$. При равновесии двух фаз остаются две степени свободы, при равновесии трех фаз — одна степень свободы. Действительно, пусть мы имеем, например, жидкий раствор одного компонента в другом. Состояние этой системы характеризуется тремя величинами: T , p и x , где x — мольная доля растворенного вещества (т. е. концентрация раствора, выраженная в мольных долях; подробнее о концентрациях см. в гл. 4). Пусть раствор находится в равновесии со своим паром ($\Phi = 2$), причем пар в общем случае содержит также оба компонента (хотя и в другом соотношении). Наличие этого равновесия накладывает определенное ограничение: произвольными остаются только две величины, например, p и T , а состав раствора (как и состав пара) должен иметь вполне определенное значение (а если заданы состав раствора и температура — то нельзя произвольно задать давление: оно будет уже однозначно определено, как и состав газовой фазы). Поэтому $C = 2$.

Добавление еще одной фазы (из тех же двух веществ), например, твердого растворителя, как и добавление равновесного пара, накладывает еще одно дополнительное условие, и тогда произвольной остается только одна переменная ($C = 1$). Легко убедиться, что все эти утверждения находятся в полном соответствии с правилом фаз.

Повторим еще раз, что многие системы удобно рассматривать при постоянном давлении (например, 10^5 Па), и тогда максимальное число степеней свободы бинарных систем по правилу фаз равно двум. Давление вообще слабо влияет на равновесие систем, не включающих газовой фазы, поэтому именно в этих случаях исключение его роли из рассмотрения оправдано. Для описания таких систем используются две переменные: температура и концентрация (относительная доля) одного из компонентов, и тогда $C = K - \Phi + 1$.

В данной главе мы несколько раз будем иметь возможность использовать правило фаз.

2.2. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

Соотношение между давлением, температурой, объемом и фазовым состоянием системы представляют трехмерной *фазовой диаграммой*. Каждая точка (ее называют *фигуративной точкой*) на такой диаграмме изображает некоторое равновесное состояние и принадлежит либо какой-то фазе, либо находится на границе фаз (т. е. соответствует их равновесию). Трехмерные диаграммы довольно громоздки, и работать с ними затруднительно; поэтому обычно рассматривают сечения таких диаграмм плоскостью p, T при $V = \text{const}$, а иногда плоскостью p, V (при $T = \text{const}$). Разберем сначала более детально первый вариант как более распространенный. В случае однокомпонентной системы фазовая диаграмма в координатах p, T имеет вид, показанный на рис. 2.1 (более конкретно, это фазовая диаграмма диоксида углерода; масштаб здесь не соблюден). Указаны области твердого состояния, пара и жидкости (*фазовые поля*) и их границы (линии), называемые линиями насыщения. На этих линиях химические потенциалы сосуществующих фаз одинаковы. Линия OK показывает давление насыщенного пара CO_2 ; ниже этой линии (т. е. при соответствующих температурах и давлениях, например, в точке 1) существует только углекислый газ (именно в виде газа). На линии OK жидкость и пар сосуществуют, и точки этой кривой можно трактовать как зависимость давления насыщенного пара CO_2 от заданной температуры, либо как зависимость температуры кипения жидкого диоксида углерода от приложенного давления. Эта кривая называется *линией равновесия жидкости и ее насыщенного пара*, или *кривой испарения*. Аналогично этому, линии OB и OC показывают условия сосуществования сухого льда (как часто называют твердый CO_2) соответственно с жидкой фазой и с паром.

Другими словами, OC есть *линия сублимации* сухого льда (давление насыщенного пара над сухим льдом), а OB показывает изменение температуры плавления сухого льда при повышении давления. Эта линия имеет положительный наклон (производная по T больше нуля), очевидно, что сухой лед плавится при более высокой температуре, если давление повышается. Так ведет себя большинство

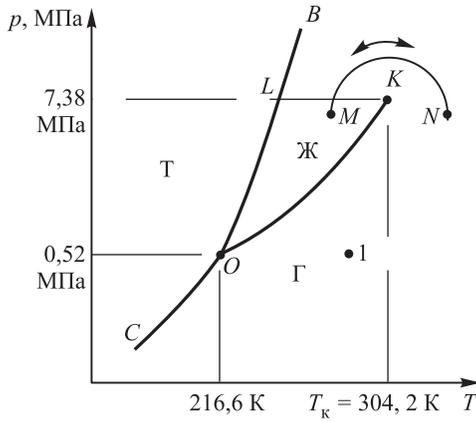


Рис. 2.1. Фазовая диаграмма CO_2 : Т — твердый CO_2 (сухой лед), Ж — жидкость, Г — газ. К — критическая точка, О — тройная точка, ОС — линия равновесия сублимации, ОВ — линия равновесия плавления, ОК — линия равновесия испарения. Показан непрерывный переход $N \rightarrow M$ из газа в жидкость

веществ. Точка О, где все кривые сходятся, это упомянутая в п. 2.1 **тройная точка**; здесь сосуществуют все три фазы.

Линия ОК обрывается при **критической температуре** T_K (которой соответствует **критическое давление** p_K). Для диоксида углерода $T_K = 304,2 \text{ К}$, $p_K = 7,38 \text{ МПа}$. (При температурах и давлениях выше критической точки различие между жидкостью и паром исчезает, и система становится однофазной, $\Phi = 1$.) Наличие критической точки демонстрирует возможность непосредственного перехода от жидкой фазы к газообразной и обратно без процесса испарения или конденсации, например, по пути MN, указанному на рисунке. Область существования жидкой фазы часто ограничивают пунктиром KL, также обозначенным на рисунке.

Очевидно, что во всех точках вне кривых имеют место равенства $K = 1$, $\Phi = 1$, и, соответственно, по правилу фаз $C = 2$; это означает, что в этих условиях можно изменять и температуру, и давление при сохранении термодинамического равновесия. На линиях ОК, ОС, ОВ $\Phi = 2$, поэтому здесь $C = 1$. Вдоль этих линий имеет место только одна степень свободы (системы моновариантны), т. е. можно в условиях сохранения равновесия изменять либо температуру, либо давление. **В тройной точке система невариантна**: и температура, и давление фиксированы. Для CO_2 это $t \approx -56,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $p \approx 5,2 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Фазовая диаграмма воды (масштаб также не соблюден) показана на рис. 2.2. Опять-таки указаны фазовые поля и их границы: ОС есть линия сублимации льда (давление насыщенного пара над льдом), а ОВ показывает изменение температуры плавления льда при повышении

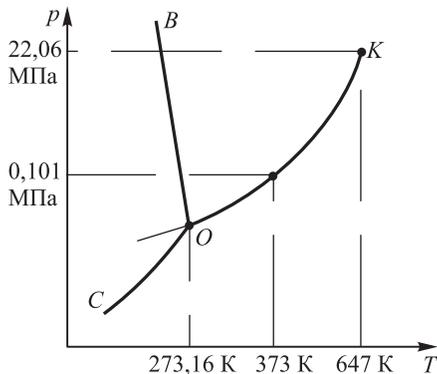


Рис. 2.2. Фазовая диаграмма H_2O . Наклон линии плавления аномален в связи с малой плотностью льда

давления. Поскольку эта последняя линия имеет отрицательный наклон (производная по T меньше нуля), очевидно, что лед плавится при более низкой температуре, если давление повышается (это аномальный случай).

Критическая точка воды K достигается при температуре $T_k = 373,9^\circ\text{C}$ и давлении 22,06 МПа. Если жидкую воду, находящуюся в равновесии с паром нагревать в замкнутом объеме, то при достижении T_k мениск между жидкой и газовой фазой исчезает, и вся система становится однородной.

Пунктирный отрезок, исходящий влево из точки O , соответствует переохлажденной воде и представляет собой метастабильное равновесие между переохлажденной водой и паром. Тройная точка воды соответствует условиям $T \approx +0,0098^\circ\text{C}$, $p = 613$ Па. Именно эта точка принята как одна из реперных при определении температурной шкалы Кельвина: тройной точке воды присвоено значение температуры 273,16 К.

В качестве еще одного примера рассмотрим аналогичную диаграмму для серы (рис. 2.3). Отметим отличия этой системы от рассмотренной выше. Во-первых, имеют место две твердые фазы — ромбическая (P) и моноклинная (M) сера (впрочем, в случае воды также имеется еще несколько форм льда в области весьма высоких давлений). Во-вторых, в случае серы температура плавления возрастает при повышении давления. В-третьих, имеется три тройных точки O , A и C , в которых система моновариантна. Строго говоря, имеется и четвертая тройная точка D . Она связана с тем, что кривые для ромбической серы можно продолжить в область, где устойчива моноклинная форма. Эти кривые соответствуют так называемым *метастабильным состояниям*, которые термодинамически неустойчивы, но в реальных условиях могут достаточно долго существовать. В данном случае метастабильными являются перегретая

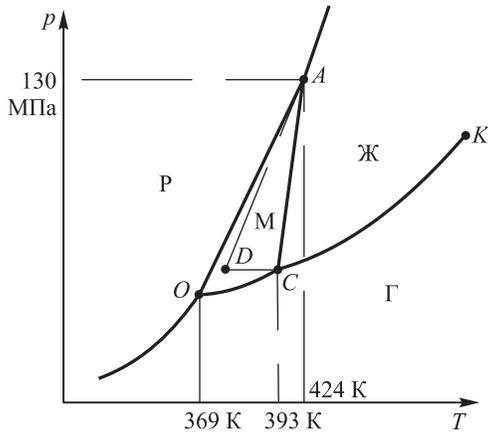


Рис. 2.3. Фазовая диаграмма серы S: P — область ромбической серы, M — область моноклинной серы, Г — газ, Ж — жидкость. Пунктиром показаны границы метастабильных состояний

ромбическая сера, переохлажденная жидкая сера и пересыщенный пар; пунктирные линии на рисунке обозначают равновесия между этими фазами. Из диаграммы видно, что ромбическая сера под давлением при нагревании будет сначала переходить в моноклинную форму, которая при дальнейшем повышении температуры будет плавиться. Если же ромбические кристаллы подвергнуть давлению выше давления тройной точки, то они будут плавиться, не переходя в моноклинную форму.

Сходным образом можно рассмотреть и другие системы с полиморфизмом (наличием нескольких кристаллических модификаций). Здесь существенно то, что, хотя тройных точек будет несколько, четверных точек в однокомпонентных системах в соответствии с правилом фаз не может быть.

Что же касается метастабильных состояний, то они существуют довольно часто как в однокомпонентных, так и особенно в многокомпонентных системах. Как уже отмечалось, на фазовой диаграмме воды (см. рис. 2.2) пунктиром показано равновесие для метастабильного состояния *переохлажденной воды*.

Рассмотрим в качестве примера также диаграмму для воды в координатах p, V (рис. 2.4). В данном случае область твердого состояния обычно не рассматривают. Область Ж соответствует жидкости, область Г — газу, область ЖГ — двухфазным смесям жидкость–газ, т. е. вода–пар. В этих координатах представляет интерес пройти вдоль какой-либо изотермы, как это изображено на рисунке. Здесь показаны реальные изотермы, а также соответствующие им изотермы с волнообразными участками, построенные по уравнению Ван-дер-Ваальса (см. рис. 1.11).

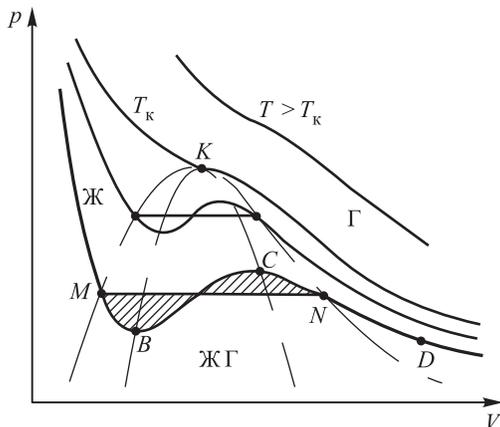


Рис. 2.4. Диаграмма состояния воды в координатах p , V . Объяснения в тексте. Пунктир BKC — спинодаль, пунктир MKN — бинодаль

Сравнение соответствующих изотерм показывает, что на изотермах Ван-дер-Ваальса имеются участки, существенно отличающиеся от реальных. Это связано с тем, что не все состояния, совместимые с этим уравнением, реализуются. Условие термодинамической устойчивости вещества состоит в том, что производная $(\partial p / \partial V)_T < 0$, т. е. при изотермическом увеличении давления объем должен уменьшаться; это значит, что в данных координатах изотермы должны монотонно снижаться слева направо. Однако на изотермах Ван-дер-Ваальса имеются возрастающие участки (например, участок BC изотермы на рис. 2.4), которые не могут быть реализованы.

Опыт показывает, что если взять разреженный газ H_2O , например, газ, соответствующий точке D , и подвергнуть его изотермическому сжатию, не нарушая равновесности условий, то фигуративная точка будет перемещаться по изотерме вверх и влево вплоть до точки C . Однако в реальных условиях еще до достижения точки C , а именно в точке N , давление перестанет повышаться, а система распадется на две фазы: наряду с газообразной образуется жидкая фаза.

При дальнейшем изотермическом сжатии этой системы давление будет оставаться неизменным, но количество вещества в жидкой фазе будет постепенно увеличиваться — вплоть до достижения точки M , когда вся вода перейдет в жидкую фазу.

Участки изотерм MB и CN и соответствуют *метастабильным состояниям*, которые могут быть реализованы только при специальных условиях. В данном случае эти участки MB и CN представляют соответственно перегретую жидкость и пересыщенный пар. Их устойчивость является относительной: они могут существовать, только если не соприкасаются с более устойчивой фазой. Так, перегретая жидкость сразу вскипает, если в нее попадает пузырек пара.

Можно доказать, что относительное расположение горизонтали MN и изотермы Ван-дер-Ваальса таково, что площади заштрихованных областей равны (правило Максвелла). Для доказательства достаточно рассмотреть циклический процесс, переходя из точки M в N по изотерме Ван-дер-Ваальса, а назад — по прямой. Для того, чтобы работа в этом цикле была равна нулю, необходимо, чтобы площади соответствующих заштрихованных областей были одинаковы.

Из рисунка можно видеть, что описанное поведение системы возможно только при температурах ниже критической: при $T > T_{\text{к}}$ аномальных участков на изотерме нет. Однако при критической температуре наблюдается перегиб на изотерме, соответствующий низкой устойчивости системы, причем этот перегиб существует и при несколько более высоких температурах. Это означает, что вся околочитическая область является относительно неустойчивой.

Геометрическое место точек на линии MKN , ограничивающей область двухфазных состояний (рис. 2.4), называется *бинодалью*, а соответственно линия типа $СКВ$ (граница, отделяющая область метастабильных от неустойчивых состояний) — *спинодалью*. Критическая точка на рисунке обозначена буквой K ; фактически эта точка соответствует равновесию между жидкой фазой, газообразной и закритической (иногда говорят и о равновесии с неустойчивой фазой, но это неверно, так как неустойчивая фаза не может находиться в равновесии с какой-либо устойчивой).

2.3. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

В случае, когда несколько фаз находятся в равновесии при некоторых заданных давлении и температуре, перенос вещества из одной фазы в другую не меняет суммарной энергии многофазной системы. Это равносильно утверждению о равенстве химического потенциала во всех фазах. Рассмотрим в качестве примера равновесие между водой и ее паром. Химический потенциал при равновесии одинаков в обеих фазах, причем он должен изменяться в них одинаковым образом при изменении температуры и давления.

Поскольку химический потенциал представляет собой парциальную молярную энергию Гиббса для данного вещества в данной фазе, можно переписать соотношения для энергии Гиббса (1.38)–(1.39) для газовой и жидкой фаз в виде

$$(\partial\mu_{\text{г}}/\partial T)_p = -S_{\text{г}}, \quad (2.3)$$

$$(\partial\mu_{\text{г}}/\partial p)_T = V_{\text{г}}, \quad (2.4)$$

$$(\partial\mu_{\text{ж}}/\partial T)_p = -S_{\text{ж}}, \quad (2.5)$$

$$(\partial\mu_{\text{ж}}/\partial p)_T = V_{\text{ж}}, \quad (2.6)$$

где в правых частях стоят парциальные величины, относящиеся к одному молю (более подробно к рассмотрению парциальных молярных величин мы вернемся в п. 2.6).

При этом молярные энтропия и объем газовой фазы существенно превышают соответствующие величины в жидкости и сильнее зависят от температуры и давления. Это видно из рис. 2.5, на котором показаны температурные зависимости энергии Гиббса (химического потенциала фаз) при различных давлениях. Для жидкости μ слабо зависит от давления, так как ее молярный объем мал; это ясно из уравнения (2.6). Поэтому для жидкости приведена только одна кривая, а для газа — две: для двух давлений p_1 и p_2 . При равновесии фаз их химические потенциалы должны быть равны; этому соответствуют точки пересечения кривых. При более высокой температуре всегда устойчив пар, но точка кипения зависит от давления. Из рисунка очевидно, что, если задать давления p_1 и p_2 , то температуры T_1 и T_2 будут однозначно определены; это и означает моновариантность системы. Во всех остальных случаях, т. е. вне линий равновесия (внутри фазовых полей) химический потенциал компонента в одной из фаз всегда ниже, чем в других.

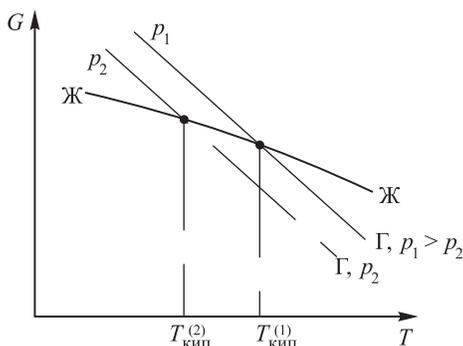


Рис. 2.5. Температурная зависимость энергии Гиббса G вещества в жидкой и газовой фазах при двух давлениях. Температура кипения соответствует равенству G жидкости и газа. Поскольку в случае газа энергия Гиббса возрастает с давлением, $T_{\text{кип}}$ также возрастает

Графики зависимости μ от состава системы и термодинамических условий довольно разнообразны, и фактически именно эти зависимости определяют, как выглядят фазовые диаграммы. Именно из концентрационных зависимостей энергии Гиббса или химического потенциала можно вывести основные виды диаграмм, опираясь на то, что при равновесии энергия Гиббса G достигает минимума (в частности, граничного).

Например, общая зависимость энергии Гиббса твердого тела и жидкости от температуры показана на рис. 2.6. Вплоть до температуры $T_{\text{пл}}$ более низкой является энергия Гиббса твердого тела, но в данной

точке кривые пересекаются, и далее ниже идет кривая для жидкости. Поэтому при более высоких температурах устойчива жидкость.

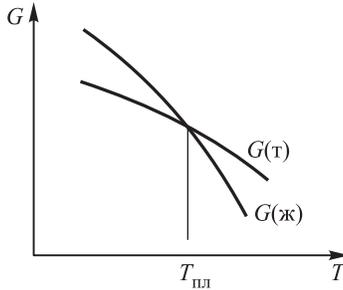


Рис. 2.6. Температурные зависимости энергии Гиббса G жидкости и твердого тела. При более высокой температуре G для жидкости ниже, поэтому твердое тело плавится

2.4. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА–КЛАУЗИУСА

Если две фазы 1 и 2 находятся в условиях механического, термического и химического равновесия, то, согласно п. 1.20, можно записать, что $p_1 = p_2$, $T_1 = T_2$ и $\mu_1 = \mu_2$. Следовательно, при некоторых заданных давлении p и температуре T (в обеих фазах)

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T). \tag{2.7}$$

Найдя полные дифференциалы левой и правой части, получаем:

$$(\partial\mu_1/\partial p)dp + (\partial\mu_1/\partial T)dT = (\partial\mu_2/\partial p)dp + (\partial\mu_2/\partial T)dT.$$

После перегруппировки:

$$dp/dT = [\partial\mu_2/\partial T - \partial\mu_1/\partial T]/[\partial\mu_1/\partial p - \partial\mu_2/\partial p]. \tag{2.8}$$

Это соотношение является общим дифференциальным уравнением для зависимости давления от температуры на линии равновесия фаз. Если учесть, что $(\partial\mu/\partial T)$ — это энтропия системы (на моль), а $\partial\mu/\partial p$ — мольный объем, то запись упрощается до

$$dp/dT = \Delta S/\Delta V.$$

Наконец, воспользовавшись тем, что $T\Delta S = \Delta H_{\text{ф.п}}$ (энтальпия фазового перехода), получаем **уравнение Клапейрона–Клаузиуса**

$$dp/dT = \Delta H_{\text{ф.п}}/T\Delta V_{\text{ф.п}}. \tag{2.9}$$

Это уравнение связывает производную от равновесного (при заданной температуре) давления по температуре с непосредственно измеряемыми величинами — изменением объема при фазовом переходе и соответствующим тепловым эффектом. В случае процесса

испарения–конденсации уравнение Клапейрона–Клаузиуса применяется для нахождения температурной зависимости давления насыщенного пара (или зависимости температуры кипения от давления), а в случае плавления–затвердевания дает зависимость температуры этого процесса от давления.

Наиболее широко уравнение Клапейрона–Клаузиуса используется для вычисления энтальпии фазового перехода (например, теплоты испарения), если известна зависимость между температурой и давлением, а также молярные объемы обеих фаз (в данном примере — жидкости и пара). Это наиболее точный способ нахождения ΔH , так как точность измерения давлений, температур и объемов довольно высока.

По своему физическому смыслу энтальпию фазового перехода (тепловой эффект испарения) $\Delta H_{\text{исп}}$ при невысоких температурах можно трактовать как работу, необходимую для разрыва связей частицы со своими соседями в конденсированной фазе, чтобы перевести ее в газовую фазу, где такое взаимодействие отсутствует или очень ослаблено. К этому добавляется работа расширения от объема жидкости до объема газа. По мере приближения к критической температуре физический смысл энтальпии испарения приближается к работе по преодолению сил поверхностного натяжения на границе жидкость–газ.

Из (2.9) следует, что если фаза 2 является более высокотемпературной (например, если фаза 1 — это жидкость, а фаза 2 — газ), то в силу положительности ΔH знак dp/dT определяется знаком величины изменения объема ΔV при данном фазовом переходе. При переходе из конденсированного состояния в пар объем всегда увеличивается, и поэтому давление насыщенного пара растет с температурой. В то же время плавление иногда (например, в случае воды, висмута, галлия и некоторых сплавов) сопровождается уменьшением объема, и тогда температура фазового перехода уменьшается с повышением давления. Эта особенность воды, как мы видели, проявляется на ее фазовой диаграмме в том, что кривая равновесия твердое тело–жидкость при повышении давления немного смещается влево (см. рис. 2.2, сравните с рис. 2.1).

В случае перехода жидкости или твердого тела в газ (при температуре много ниже критической) объемом конденсированной фазы можно пренебречь, а газ считать идеальным. Тогда его молярный объем равен RT/p , и уравнение Клапейрона–Клаузиуса принимает форму

$$(1/p)dp/dT = -\Delta H_{\text{исп}}/(RT^2),$$

или, что то же самое,

$$d(\ln p)/dT = -\Delta H_{\text{исп}}/(RT^2), \quad (2.10)$$

а после интегрирования

$$\ln p = -\Delta H_{\text{исп}}/(RT) + I. \quad (2.11)$$

Константа интегрирования I носит название *химической константы*; следует предупредить, что одни авторы вводят эту константу с натуральным логарифмом, а другие — с десятичным. Кроме того, она зависит от того, в каких единицах выражено давление. Под знаком логарифма всегда стоит безразмерная величина, т. е. отношение давления к стандартной величине, выбранной за единицу, поэтому целесообразно записать (2.11) в виде

$$\ln p = -\Delta H_{\text{исп}}/(RT) + \ln I, \quad \text{или} \quad \ln(p/I) = -\Delta H_{\text{исп}}/(RT). \quad (2.11a)$$

Задача 2.1. Определить температуру кипения алюминия при атмосферном давлении, если известно, что давление пара над жидким Al описывается приближенной формулой $\ln p = 26,8 - 3,87 \cdot 10^4/T$. Оценить величину энтальпии испарения.

Решение. 1. Температура кипения. Для $p = 10^5$ Па получаем: $\ln 10^5 = 26,8 - 3,87 \cdot 10^4/T$; $26,8 - 11,5 = 3,87 \cdot 10^4/T_{\text{кип}}$; $T_{\text{кип}} = 3,87 \cdot 10^4/15,3 = 2530$ К.

2. Энтальпия испарения. Сравнение заданной зависимости с уравнением (2.11) показывает, что $\Delta H_{\text{исп}}/R = 3,87 \cdot 10^4$. Отсюда $\Delta H_{\text{исп}} = 3,87 \cdot 10^4 \cdot 8,3145 = 321\,800$ кДж/моль.

Полученные результаты следует считать ориентировочными, так как не учитывалась зависимость теплоты испарения от температуры. Оба значения несколько завышены.

Итак, для нахождения давления пара при любой температуре необходимо знать зависимость ΔH от температуры и химическую константу. Но часто давление p_1 при какой-либо температуре T_1 известно (например, вода кипит при $372,8$ К под давлением 10^5 Па), и тогда давление p_2 при любой другой температуре T_2 можно найти по формуле

$$\ln(p_2/p_1) = -(\Delta H_{\text{исп}}/R)(1/T_1 - 1/T_2). \quad (2.12)$$

В координатах $(\ln p, 1/T)$ уравнение (2.11) дает прямую линию, из наклона которой можно найти $\Delta H_{\text{исп}}$.

Очевидно, что в следующем приближении необходимо учитывать зависимость $\Delta H_{\text{кип}}$ от температуры, связанную с различием теплоемкостей жидкости и газа ΔC_p , а также (что менее очевидно!) с изменением давления газа, получаемого испарением при другой температуре. Принимая линейную зависимость $\Delta H_{\text{кип}} = a - bT$ (что допустимо при $T < 0,7T_{\text{к}}$, т. е. не выше температуры нормального кипения), получаем уравнение следующего вида:

$$\ln p = -a/(RT) + (b/R) \ln T + \text{const}. \quad (2.13)$$

Величина b для ряда веществ (в частности, для воды) близка к $5R$.

В случае плавления точный вид зависимости $d(\Delta H_{\text{пл}})/dT$ от температуры имеет вид

$$d(\Delta H_{\text{пл}})/dT = \Delta C_p + (\Delta H_{\text{пл}}/T)[1 - \partial \ln \Delta V / (\partial \ln T)_p]. \quad (2.14)$$

В этой формуле, выведенной Планком, величина частной производной в последних квадратных скобках много меньше единицы, поэтому с достаточной точностью можно записать:

$$d(\Delta H_{\text{пл}})/dT = \Delta C_p + \Delta H_{\text{пл}}/T. \quad (2.14a)$$

При использовании уравнения Клапейрона–Клаузиуса нередко удобно применять эмпирически установленное **правило Трутона (Ф. Трутона)**, согласно которому при стандартном давлении 10^5 Па энтропия испарения любых неассоциированных жидкостей составляет примерно $10,5R$, т. е. около $88 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$:

$$\Delta S_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{н.кип}}/T_{\text{н.кип}} \approx 88 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (2.15)$$

В этом уравнении $T_{\text{н.кип}}$ представляет собой так называемую нормальную точку кипения, т. е. температуру кипения при стандартном давлении.

Задача 2.2. Оценить по правилу Трутона энтальпию испарения диэтилового эфира, если он кипит при 35°C (см. также задачу 1.2).

Решение. Точка кипения диэтилового эфира по шкале Кельвина составляет $T_{\text{н.кип}} \approx 273 + 35 = 308 \text{ К}$. Поскольку $\Delta H_{\text{н.кип}}/T_{\text{н.кип}} \approx 88 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, то $\Delta H_{\text{н.кип}} \approx 88 \cdot 308 = 27\,100 \text{ Дж}/\text{моль}$.

Сравнение со справочными данными показывает, что результат завышен всего на $1,5\%$.

Предложены уточненные варианты правила Трутона, учитывающие тот факт, что высококипящие жидкости имеют более высокую энтропию фазового перехода. Из них наиболее известно **уравнение Кистяковского**, которое мы приведем с уточненными коэффициентами, выраженными в $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$:

$$\Delta H_{\text{н.кип}}/T_{\text{н.кип}} \approx 20 + 27 \lg T_{\text{н.кип}}. \quad (2.16)$$

Первоначальный вариант: $\Delta H_{\text{н.кип}}/T_{\text{н.кип}} \approx 37 + 19 \lg T_{\text{н.кип}}$.

Предложен, кроме того, ряд эмпирических уравнений для расчета давления пара. В частности, для многих веществ

$$\ln p \approx A - B/(T - 43), \quad (2.17)$$

где A и B — эмпирические параметры, зависящие от рода вещества, 43 К — усредненная константа. Эта формула намного лучше аппроксимирует зависимость $p(T)$ для реальных систем, чем более термодинамически строгое уравнение (2.11). Для еще более точных расчетов используют **уравнение Антуана** с тремя параметрами:

$$\ln p \approx A - B/(T - C). \quad (2.18)$$

Параметры A , B , C этого уравнения табулированы для большого массива веществ. Понятно, что параметры уравнения Антуана отличаются от соответствующих значений в уравнении (2.17).

Уравнение (2.17) все же выгодно отличается от уравнения Антуана тем, что содержит только два параметра, зависящих от рода вещества (является двухпараметрическим). Большое количество параметров всегда снижает ценность уравнения; например, многочленом с пятью или шестью коэффициентами можно точно описать огромное количество разнообразных кривых, но эти коэффициенты будут просто подгоночными параметрами.

Энтропия плавления значительно сильнее изменяется при переходе от одного вещества к другому, чем энтропия испарения. Это связано с тем, что беспорядок (мерой которого и является энтропия) возрастает при переходе от твердого к жидкому состоянию не столь сильно, как при переходе в газообразное состояние. Поэтому для фазового перехода твердое тело—жидкость аналоги правила Трутона различны для разных типов веществ, причем изменения энтропии всегда значительно меньше. Для простых веществ $\Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}} \approx 10,5$ Дж/(моль·К), для неорганических соединений $\Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}} \approx 25$ Дж/(моль·К), а для органических веществ $\Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}} \approx 55$ Дж/(моль·К), причем точность этих величин не лучше 20%. Интересно отметить, что указанные величины имеют тот же порядок, что и ΔC_p при плавлении, в связи с чем ими нельзя пренебрегать при использовании уравнения 2.14 (или 2.14а).

Процессы плавления или затвердевания (кристаллизации) вообще труднее поддаются расчету и моделированию по сравнению с испарением—конденсацией. В то время как испарение требует энергии, эквивалентной работе разрыва связей с ближайшими соседями, процесс плавления сильно зависит от геометрических параметров молекул вещества и от характера межмолекулярных взаимодействий. Для простейшего случая молекул в виде твердых сфер плавление имеет место, когда плотность вещества, уменьшаясь при росте температуры, достигает примерно 0,67 от плотности плотнейшей упаковки шаров; при этом энергия Гиббса менее упорядоченного жидкого состояния оказывается ниже.

Равновесное давление при плавлении обычно возрастает с температурой примерно как $p = p_0 + bT^c$, причем показатель степени c превышает единицу, находясь в пределах от 1,25 до 4,0. Эта величина определяется характером межмолекулярных сил отталкивания: доказано, что если их приближенно описать как $F \approx \text{const} \cdot r^{-n}$ (r — межмолекулярное расстояние), то $c \approx 1 + 3/n$.

Таким образом, переход в жидкое состояние из твердого является более сложным процессом по сравнению с испарением или сублимацией. Это относится и к обратному переходу — кристаллизации.

2.5. УРАВНЕНИЕ ШРЕДЕРА

Плавление как переход в жидкую фазу во многом аналогично процессу растворения вещества в каком-либо растворителе, точно так же, как кристаллизация из пересыщенного раствора аналогична кристаллиза-

ции при понижении температуры. Действительно, если охлаждается, например, водный раствор поваренной соли, то в зависимости от условий (включая концентрацию раствора) сначала образуется твердая фаза либо соли, либо льда. В этом смысле компоненты данной системы оказываются равноправными, хотя в первом случае кристаллизация — это процесс, обратный растворению, во втором — обратный плавлению.

Поэтому неудивительно, что существует аналог уравнения Клапейрона–Клаузиуса (2.12) для процесса растворения:

$$\ln x_2 = (\Delta H_2/R)(1/T_{\text{пл}} - 1/T), \quad (2.19)$$

где x_2 — растворимость (т. е. концентрация насыщенного раствора, выражаемая обычно в мольных долях), $T_{\text{пл}}$ — температура плавления растворенного вещества, а ΔH_2 — его энтальпия растворения или энтальпия плавления. Точнее, это энтальпия плавления растворенного вещества при температуре перехода в раствор, т. е. плавления в переохлажденную жидкость. Индексом 2 принято обозначать растворенное вещество, в отличие от растворителя, обозначаемого индексом 1. При неидеальности необходимо учитывать и теплоту, выделяемую при смешении жидкого растворенного вещества с растворителем, например, теплоту сольватации (такие тепловые эффекты будут рассмотрены ниже), а также зависимость тепловых эффектов от температуры и состава системы. Уравнение (2.19) впервые было опубликовано И. Шредером в 1894 г.

В случае идеальных растворов теплота растворения жидкости в жидкости равна нулю, и поэтому процесс растворения эквивалентен плавлению (при той же температуре) — дальнейшее смешение жидкостей вклада в энтальпию суммарного процесса не дает. Если же имеет место взаимодействие компонентов в растворе, то, очевидно, переход растворяемого вещества в раствор (бесконечно разбавленный) не эквивалентен плавлению, а скорее может быть описан как сублимация с последующей ионизацией и сольватацией ионов.

Дифференциальная форма уравнения Шредера имеет вид

$$(d \ln x_2/dT)_p = \Delta H_{\text{пл}}/(RT^2), \quad (2.20)$$

где x_2 — мольная доля растворенного вещества в насыщенном растворе. Вывод этой формы основывается на выражении для химического потенциала компонента в растворе $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$. Поскольку при равновесии фаз химический потенциал твердой фазы компонента 2 равен его химическому потенциалу в жидкости, то

$$\mu_2^0(\text{ж}) + RT \ln x_2 - \mu_2(\text{т}) = 0. \quad (2.21)$$

Но разность $\mu_2^0(\text{ж}) - \mu_2(\text{т})$ есть изменение энергии Гиббса при плавлении $\Delta_{\text{пл}}G_2$. Поэтому $\Delta_{\text{пл}}G_2 = -RT \ln x_2$, а $d\Delta G_2/dT = -R \ln x_2 - RT(d \ln x_2/dT)$, так как x_2 зависит от температуры. Сочетание этих равенств с уравнением Гиббса–Гельмгольца в форме (1.45)

приводит к соотношению

$$-RT \ln x_2 = \Delta H_{\text{пл}} + T[-R \ln x_2 - RT(d \ln x_2/dT)],$$

что сразу дает дифференциальную форму уравнения Шредера (2.20), из которой можно получить и другие его формы. Например, для сильно разбавленных растворов уравнение (2.20) принимает вид

$$x_2(\text{ж}) = \Delta H_{\text{пл}(1)} \Delta T / [RT_{\text{пл}(1)}^2 (1 - x_2(\text{т})/x_2(\text{ж}))], \quad (2.22)$$

где ΔT — понижение температуры кристаллизации расплава (раствора) с концентрацией $x_2(\text{ж})$. Вывод формулы (2.22) основан на линейризации логарифмической зависимости для $x_1 = 1 - x_2$. При $x_2(\text{т}) = 0$ уравнение упрощается.

В том случае, когда оба компонента равноправны, т. е. невозможно указать, какой из них является растворителем, такие уравнения можно записать для обоих компонентов. В таких случаях мы будем именовать компоненты не цифрами 1 и 2, а буквами А и В.

В наиболее общем виде уравнение Шредера можно записать как

$$(\partial \ln x_2 / \partial T)_{p, \text{нас}} = \frac{\Delta H_2}{RT^2} \cdot \frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln x_2},$$

где x_2 — растворимость твердого вещества, ΔH_2 — энтальпия его растворения в насыщенном растворе, a_2 — термодинамическая активность компонента 2.

2.6. ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

В (2.3)–(2.6) мы пользовались понятием парциальных молярных величин — объема \bar{V} и энтропии \bar{S} как частных производных от химического потенциала по давлению и температуре. Те же величины, а также парциальную молярную энтальпию \bar{H}_i можно ввести и как производные от соответствующих величин (V, S, H) по количеству молей данного компонента:

$$\bar{V}_i = (\partial V / \partial n_i)_{p, T, n(j)}, \quad (2.23)$$

$$\bar{S}_i = (\partial S / \partial n_i)_{p, T, n(j)}, \quad (2.24)$$

$$\bar{H}_i = (\partial H / \partial n_i)_{p, T, n(j)}. \quad (2.25)$$

Оба эти определения парциальных величин тождественны, что видно из следующего рассуждения: $V = (\partial G / \partial p)$, но $\bar{V}_i = dV/dn_i$. Следовательно, $\bar{V}_i = (\partial^2 G / \partial p \partial n_i)$. С другой стороны, из (2.4), (2.6) следует, что $\bar{V} = (\partial \mu_i / \partial p)$, но $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)$, что опять-таки дает $\bar{V}_i = (\partial^2 G / \partial p \partial n_i)$.

В общем виде парциальные молярные величины \bar{L}_i формально определяются как частные производные $\bar{L}_i = (\partial L_{\text{общ}} / \partial n_i)$ при постоянных температуре, давлении и количествах остальных компонентов. Соотношения между парциальными молярными величинами компонентов определяются уравнениями Гиббса–Дюгема, которые можно

для бинарной системы записать как $L_{\text{общ}} = \bar{L}_1 x_1 + \bar{L}_2 x_2$, где \bar{L} может представлять собой объем, энтальпию, теплоемкость, энергию Гиббса. Имея зависимость любой из этих функций от состава системы, можно найти любую парциальную величину — например, графически.

Найдем теперь величину парциальной молярной энтропии. Это не что иное, как взятая с обратным знаком производная химического потенциала данного компонента по температуре, поскольку $S = -(\partial G / \partial T)_p$, а парциальная молярная энергия Гиббса $\partial G / \partial n_i$ для какого-либо компонента это и есть его химический потенциал μ_i . Поэтому можно записать, что

$$\bar{S}_i = (\partial S_{\text{общ}} / \partial n_i) = -(\partial^2 G / \partial n_i \partial T)_p = -(\partial \mu_i / \partial T)_p.$$

Вместо количества молей компонентов n_i удобно пользоваться мольными долями x_i . В случае двухкомпонентных систем мольная доля растворенного компонента x_2 достаточна для определения состава системы, так как $x_1 = 1 - x_2$. Из обобщенного уравнения Гиббса–Дюгема (1.114) следует, что

$$(1 - x_2) d\bar{V}_1 + x_2 d\bar{V}_2 = 0, \quad \text{а также} \quad (2.26)$$

$$(1 - x_2) d\bar{H}_1 + x_2 d\bar{H}_2 = 0. \quad (2.27)$$

Дифференцирование этих выражений приводит к соотношениям

$$(1 - x_2)(\partial \bar{V}_1 / \partial x_2) + x_2(\partial \bar{V}_2 / \partial x_2) = 0, \quad (2.28)$$

$$(1 - x_2)(\partial \bar{H}_1 / \partial x_2) + x_2(\partial \bar{H}_2 / \partial x_2) = 0 \quad (2.29)$$

и, следовательно, парциальные молярные величины можно найти из обычных молярных величин как

$$\bar{V}_1 = V - x_2(\partial V / \partial x_2), \quad \bar{V}_2 = V - x_1(\partial V / \partial x_1) \quad (2.30)$$

(для парциального молярного объема; для остальных величин формулы аналогичны). Это можно проиллюстрировать рис. 2.7, на котором показано нахождение парциальных молярных объемов.

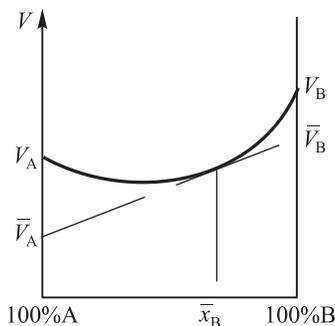


Рис. 2.7. Нахождение парциальных молярных объемов по зависимости V от состава раствора. При заданном составе проводится касательная к кривой $V(x)$, которая отсекает величины \bar{V}_A и \bar{V}_B на осях

Нужно отметить, что парциальные молярные величины отличаются по смыслу от обычных, так как это фактически скорости изменения функций при изменении состава системы.

Перечислим некоторые свойства парциальных молярных объемов.

1. Парциальные молярные объемы могут быть не только положительными, но и отрицательными (а также равными нулю и стремящимися к бесконечности). Средний молярный объем всегда положителен.

2. Парциальные молярные объемы компонентов могут иметь максимумы и минимумы по составу. Если парциальный молярный объем одного компонента имеет экстремум, на том же составе должен наблюдаться экстремум парциального молярного объема другого компонента.

3. Можно рассчитать изменение молярного объема одного компонента, зная соответствующее изменение для другого, так как $V_{\text{общ}} = V_1 x_1 + V_2 x_2$.

Найдем теперь величину изменения энергии Гиббса при смешении двух компонентов. При смешении двух идеальных газов каждый из них претерпевает изменение объема от V_i до $V_1 + V_2$, поэтому его энтропия (в пересчете на моль) возрастает на величину

$$\Delta S_i = R \ln(V_1 + V_2)/V_i = -R \ln[V_i/(V_1 + V_2)] = -R \ln x_i. \quad (2.31)$$

Если учесть, что моль смеси состоит из x_i молей каждого из компонентов, то суммарно для обоих компонентов изменение энтропии при смешении составит

$$\Delta S = -x_1 R \ln x_1 - x_2 R \ln x_2 = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (2.32)$$

Поскольку энергия Гиббса каждого компонента составляет $G = H - TS$, то изменение G при смешении равно

$$\Delta G = \Delta H + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (2.33)$$

При нулевой энтальпии смешения это соотношение можно представить как

$$\Delta G = RT[x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1)]. \quad (2.34)$$

Отсюда следуют зависимости химических потенциалов компонентов идеальной системы от ее состава:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i, \quad (2.35)$$

где звездочкой отмечен химический потенциал чистого компонента. Кроме того,

$$d\mu_i = RT d(\ln x_i). \quad (2.36)$$

Идеальными растворами (как жидкими, так и твердыми) называют такие растворы, для которых справедливо уравнение (2.35) — такое же, как для идеальных газов. Идеальные растворы имеют

нулевую энтальпию смешения, нулевое изменение объема при смешении, а также энтропию смешения, которая определяется соотношением (2.32).

Для идеальных растворов полученные выше выражения (2.26) и (2.27) переходят в соотношения

$$(1 - x_2)dV_1 + x_2dV_2 = 0, \quad (2.37)$$

$$(1 - x_2)dH_1 + x_2dH_2 = 0, \quad (2.38)$$

т. е. вместо парциальных величин в уравнение подставляются соответствующие термодинамические функции чистых компонентов.

Рассматривается еще несколько типов неидеальных растворов, имеющих некоторые черты идеальных. Это атермальные, или атермические растворы, регулярные растворы, а также бесконечно разбавленные растворы (которые не обязательно являются идеальными). Более подробно эти вопросы рассмотрены в гл. 4.

Для изменения энергии Гиббса i -го компонента многокомпонентной системы при ее плавлении можно (для произвольной температуры) записать

$$\Delta_{\text{пл}} G_i = \mu(\text{ж}) - \mu(\text{т}) = \Delta_{\text{пл}} H_i - T\Delta_{\text{пл}} S_i = \Delta_{\text{пл}} H_i (1 - T/T_{\text{пл},i}). \quad (2.39)$$

Плавление двухкомпонентной системы можно представить как сумму (точнее, последовательность) двух процессов: 1) плавления каждого из компонентов по отдельности, 2) смешения расплавов с образованием общей жидкой фазы.

Общее дифференциальное уравнение для двухфазного равновесия было получено Ван-дер-Ваальсом. Вывод его уравнения вкратце состоит в следующем. Обозначим фазы буквами А и В, а компоненты индексами 1 и 2 (если один из компонентов рассматривается как растворитель, то ему присваивают индекс 1). В качестве независимых переменных берем температуру, давление и мольную долю одного из компонентов (например, компонента 2) в фазе. Полный дифференциал изменения химического потенциала данного компонента в данной фазе есть

$$d\mu = (\partial\mu/\partial T)dT + (\partial\mu/\partial p)dp + (\partial\mu/\partial x_2)dx_2. \quad (2.40)$$

Но $(\partial\mu_i/\partial T) = -\bar{S}_i$, $(\partial\mu_i/\partial p) = \bar{V}_i$, следовательно, можно записать это уравнение для первого компонента в форме

$$d\mu_1 = -\bar{S}_1 dT + \bar{V}_1 dp + (\partial\mu_1/\partial x_2)dx_2$$

(в качестве одного из параметров состояния мы выбрали именно x_2). Но условие равновесия фаз состоит в равенстве этих дифференциалов в обеих фазах, поэтому для компонента 1 получается уравнение

$$-\bar{S}_{1A} dT + \bar{V}_{1A} dp + (\partial\mu_{1A}/\partial x_2)dx_2 = -\bar{S}_{1B} dT + \bar{V}_{1B} dp + (\partial\mu_{1B}/\partial x_2)dx_2, \quad (2.41)$$

а для компонента 2 точно так же получается уравнение

$$-\bar{S}_{2A}dT + \bar{V}_{2A}dp + (\partial\mu_{2A}/\partial x_2)dx_2 = -\bar{S}_{2B}dT + \bar{V}_{2B}dp + (\partial\mu_{2B}/\partial x_2)dx_2. \quad (2.42)$$

Теперь остается выразить производные $\partial\mu_1/\partial x_2$ и $\partial\mu_2/\partial x_2$. Поскольку энергию Гиббса системы можно представить как $G = \mu_1(1 - x_2) + \mu_2x_2$, и, кроме того, $dG = (\mu_2 - \mu_1)dx_2$, то

$$\partial^2G/\partial x_2^2 = (\partial\mu_2/\partial x_2) - (\partial\mu_1/\partial x_2). \quad (2.43)$$

С другой стороны, согласно уравнению Гиббса–Дюгема $x_1(\partial\mu_1/\partial x_2) - x_2(\partial\mu_2/\partial x_2) = 0$. Поэтому искомые производные равны соответственно

$$\begin{aligned} \partial\mu_1/\partial x_2 &= -x_2\partial^2G/\partial x_2^2, \\ \partial\mu_2/\partial x_2 &= (1 - x_2)\partial^2G/\partial x_2^2. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Следовательно, окончательно условия равновесия фаз А, В (2.41), (2.42) можно записать в виде

$$(\bar{V}_{1A} - \bar{V}_{1B})dp - (\bar{S}_{1A} - \bar{S}_{1B})dT - (x_{2A} - x_{2B})(\partial^2G/\partial x_2^2)dx_2 = 0, \quad (2.45)$$

$$(\bar{V}_{2A} - \bar{V}_{2B})dp - (\bar{S}_{2A} - \bar{S}_{2B})dT - (x_{1A} - x_{1B})(\partial^2G/\partial x_1^2)dx_1 = 0. \quad (2.45a)$$

Встречаются и другие формы записи уравнения равновесия фаз, в том числе и для многокомпонентных систем. Для однокомпонентных систем уравнение Ван-дер-Ваальса (2.45) переходит в уравнение Клапейрона–Клаузиуса (2.8), так как последнее слагаемое в левой части (2.45) обнуляется.

При $T = \text{const}$ из уравнения Ван-дер-Ваальса следует уравнение Ван-Лаара для зависимости растворимости второго компонента x_2 от давления

$$(\partial \ln x_2/\partial p)_T = -\Delta V_2(\text{пл})/(RT), \quad (2.46)$$

причем под $\Delta V_2(\text{пл})$ подразумевается изменение объема при плавлении в неравновесных условиях, т. е. при температуре ниже реальной температуры плавления.

В случае идеальных систем уравнение Ван-дер-Ваальса решается аналитически, но при неидеальности пользуются численными методами с привлечением различных моделей.

В расчетах уравнение Ван-дер-Ваальса для фазового равновесия применяют, когда имеется дополнительная информация о зависимости энергии Гиббса фазы от параметров состояния системы. Для неидеальных систем вводятся поправки, называемые избыточными термодинамическими функциями и равные разнице между термодинамической функцией идеальной и реальной систем. Например, избыточная энергия Гиббса смешения равна

$$\Delta G_{\text{изб}} = \Delta G_{\text{реал}} - RT \sum x_i \ln x_i = RT \sum x_i \ln \gamma_i, \quad (2.47)$$

причем в расчетных целях эту функцию разлагают в ряд по степеням x_i (модели Маргулеса и Редлиха–Кистера), где γ_i — коэффициент активности для неидеальной системы.

Определение избыточной энергии Гиббса является предметом многих исследований последних десятилетий. Наряду с указанными полиномиальными моделями разработан ряд термодинамических моделей, пригодных для компьютерных расчетов (модели Вильсона, Ван-Лаара и др.). В модели Флори–Хаггинса учитывается различие размеров молекул компонентов, в расчетном методе *NRTL* (*non-random two liquids model*) — коэффициент формы, от которого зависит упорядочение раствора. Весьма совершенным инструментом является «унифицированное квазихимическое уравнение» *UNIQUAC*, в котором избыточная энергия Гиббса описывается как сумма частей, зависящих как от размера и формы молекул, так и от их взаимодействий, в результате чего коэффициент активности оказывается произведением двух или нескольких частей, т. е. $\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i1} + \ln \gamma_{i2}$.

Данные методы позволяют довольно точно описать свойства сложных двухкомпонентных и многокомпонентных смесей в случае как равновесий жидкость–пар, так и жидкофазных равновесий. Для них разработаны соответствующие компьютерные программы.

2.7. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

2.7.1. Введение. Диаграммы плавкости

Рассмотрим однородную двухкомпонентную жидкость–раствор какого-либо вещества в растворителе или расплав смеси двух солей, оксидов или металлов — при постоянном давлении и в той области температур, где возможно образование твердых фаз. В связи с постоянством давления правило фаз будем использовать в виде $C = K - \Phi + 1$, откуда видно, что двухкомпонентная жидкая система имеет две степени свободы. Стало быть, у нее можно в определенных пределах менять как состав, так и температуру, и при этом система будет оставаться жидкой. Однако в результате дальнейшего охлаждения при определенной температуре из нее начнет выделяться (кристаллизоваться) твердая фаза, так как химический потенциал компонента в этой фазе ниже. Так, при охлаждении водного раствора соли в какой-то момент начинается образование льда либо выпадение твердой соли.

Итак, фаз становится две, поэтому по правилу фаз степень свободы остается одна. Это означает, что данному моновариантному равновесию соответствует линия. Вдоль этой линии произвольно изменять теперь можно либо состав, либо температуру: их изменения однозначно связаны друг с другом. Если же образуется вторая твердая фаза, то система становится невариантной: при изменении любого

параметра одна из фаз должна исчезнуть. Это некоторый аналог тройной точки на диаграмме однокомпонентной системы.

Очевидно, что в более высокотемпературной области происходит испарение и там можно рассмотреть такого же типа диаграмму равновесия жидкость–пар. Эти равновесия мы рассмотрим в гл. 4, посвященной растворам, а здесь ограничимся равновесиями жидкость–твердое тело.

Диаграмму состояния двухкомпонентной системы изображают в следующих координатах: по оси x — состав системы (обычно в мольных долях), по оси y — температура. Левая вертикаль соответствует чистому компоненту А, правая — чистому компоненту В, т. е. *доля А при движении слева направо уменьшается*.

В области достаточно высоких температур, т. е. в верхней части диаграммы, вся система является жидкой, в области достаточно низких — вся является твердой. В промежуточной области возникают линии, отделяющие фазовые поля друг от друга. Из фазовой диаграммы видно, при каких условиях (температура, давление, состав) происходят фазовые переходы, в каких областях какие фазы устойчивы, а также каков состав гетерогенных смесей в тех случаях, когда две фазы сосуществуют. Всю диаграмму в целом называют *диаграммой плавкости*.

Диаграммы плавкости являются весьма универсальными: ими описывается кристаллизация (или плавление) металлических сплавов, расплавленных солевых смесей, растворение различных веществ в растворителях, переходы жидкость–твердая фаза в смесях органических веществ.

При рассмотрении подобных диаграмм в справочных источниках или других публикациях необходимо обращать внимание на то, в каких координатах эти диаграммы построены (нередко встречаются диаграммы, построенные не в мольных, а в массовых долях).

В качестве примера на рис. 2.8 приведена диаграмма плавкости системы LiF–NaF; на ней хорошо видны области существования жидкой фазы (Ж), твердой фазы (ниже прямой s) и двух полей, в одном из которых сосуществуют жидкий раствор и кристаллы LiF, в другом — раствор и кристаллы NaF. По горизонтальной оси диаграммы отложены мольные проценты NaF в смеси; следовательно, крайняя левая точка отвечает чистому фториду лития, правая — чистому фториду натрия. Точка, обозначенная буквой E , соответствует 60 атомным процентам LiF (указанные на оси 40% относятся к NaF!). Вся линия, отделяющая область гомогенной жидкой фазы, называется *линией ликвидуса*, кривой ликвидуса, или просто одним словом — *ликвидус*.

Обратим внимание на то, что вид диаграммы целиком определяется энергиями Гиббса фаз, так как устойчивы лишь те фазы, для которых наблюдается минимум энергии Гиббса. Если провести сечение диаграммы рис. 2.8 по линии ad , соответствующей температуре T_1 , то

в пределах отрезка bc самой низкой является энергия Гиббса жидкой фазы, а в областях ab и cd — минимумом G обладают гетерогенные смеси одной из твердых солей и жидкого раствора.

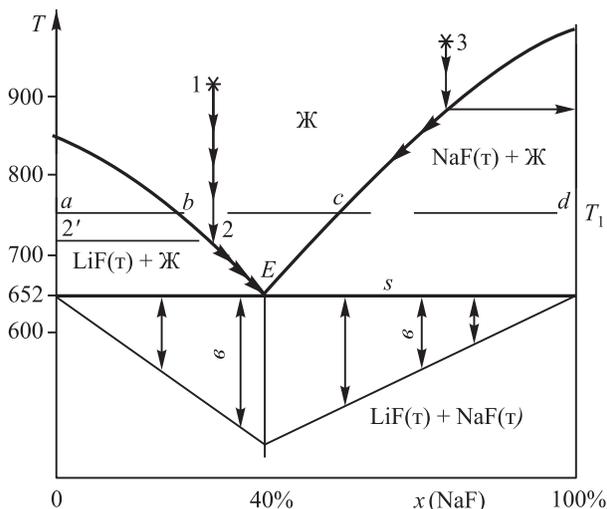


Рис. 2.8. Диаграмма плавкости системы LiF–NaF. При охлаждении системы, заданной точкой 1, в точке 2 начинается выделение кристаллов LiF, расплав обогащается NaF, и дальнейшее охлаждение идет от точки 2 до точки E (эвтектика). В точке E температура плавления минимальна. Ординаты ε треугольника Таммана пропорциональны участкам ε на кривых охлаждения (рис. 2.9)

Получают диаграммы экспериментальным путем: например, охлаждают жидкую систему заданного состава и регистрируют температуру, при которой начинается образование (выпадение) твердой фазы. Затем повторяют этот эксперимент для другого соотношения компонентов в жидкости — и так для всех составов от чистого компонента А до чистого компонента В. (При построении диаграмм двухкомпонентных систем по оси абсцисс обычно откладывают мольную долю второго компонента, в данном случае — В.) Аналогичным образом выполняют нагревание твердых фаз разного состава и регистрируют температуру, при которой появляется первая капля. Значительную информацию содержат также кривые охлаждения — экспериментально получаемые зависимости температуры от времени охлаждения системы, начиная с достаточно высокой температуры, когда система заданного состава является жидкой.

2.7.2. Системы с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и с отсутствием растворимости или химических соединений в твердой фазе

Наиболее простой вид диаграмм имеет место в том случае, когда компоненты в жидком виде неограниченно растворимы друг в друге, тогда как в твердом состоянии существуют лишь индивидуальные фазы чистых компонентов (т. е. не возникает ни твердых растворов, ни химических соединений между двумя компонентами). Именно такая диаграмма изображена на рис. 2.8. Это идеализированный случай, так как некоторая минимальная растворимость в твердом состоянии всегда существует.

Если расплав, характеризуемый фигуративной точкой 1 на диаграмме (задан состав жидкой смеси и ее температура) охлаждать, то система будет перемещаться в направлении оси составов вплоть до точки 2, при которой начнется кристаллизация чистого компонента А. При этом расплав будет обогащаться компонентом В, в результате чего температура кристаллизации будет уменьшаться вдоль ликвидуса вплоть до точки *E*. Эти перемещения указаны стрелками на диаграмме. Горизонтальные линии типа 2–2', обозначающие равновесие жидкой и твердой фаз, называются *коннодами*. Точка *E* называется *эвтектической точкой*, соответствующая температура — эвтектической температурой. Здесь расплав оказывается в равновесии не только с твердым компонентом А, но одновременно и с компонентом В. Расплав такого состава, который называется *эвтектическим*, или *эвтектикой*, затвердевает, т. е. кристаллизуется, образуя кристаллы как фазы А, так и фазы В (при затвердевании эвтектической смеси образуются наиболее мелкие кристаллы, но это уже не термодинамический эффект).

Совершенно так же ведет себя система, обозначенная точкой 3, с той лишь разницей, что при ее охлаждении сначала выпадают кристаллы чистого вещества В, а затем кристаллизуется эвтектическая смесь.

Линию *s*, отделяющую область твердой фазы от гетерогенной области (прямая *s* на рис. 2.8) иногда называют *линией солидуса*, кривой солидуса или просто — *солидусом*. Строго говоря, существует более точное определение солидуса, которое мы дадим ниже.

Зависимости от времени температуры системы при ее охлаждении (кривые охлаждения) представляют особый интерес (рис. 2.9). Кривая слева показывает, что сначала с определенной, относительно постоянной, скоростью охлаждается жидкость (участок *a*), затем по достижении температуры точки 2 охлаждение замедляется (участок *b*), так как выделяется теплота плавления. После достижения эвтектической точки *E* температура остается неизменной: система невариантна, все три фазы находятся в равновесии, и пока вся жидкость не закристаллизуется, дальнейшего снижения температуры

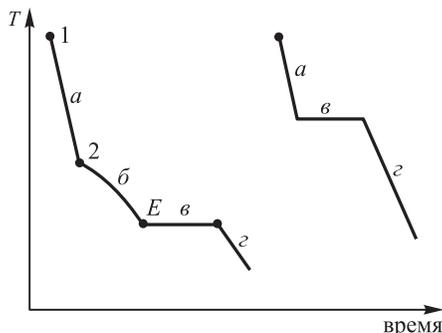


Рис. 2.9. Кривые охлаждения расплавов

нет (участок *в*). Наконец, остаются только две твердых фазы А и В, после чего продолжается охлаждение (участок *з*).

Более простой вид имеют кривые охлаждения чистых веществ А и В, а также жидкости эвтектического состава (см. рис. 2.9, правая кривая). Во всех этих случаях после охлаждения жидкости с приблизительно постоянной скоростью (участок *а*) падение температуры останавливается при температуре фазового перехода (участок *в*) вплоть до момента перехода всей жидкости в твердое состояние (участок *з*). Таким образом, если получены кривые охлаждения для ряда составов, то по ним возможно построить всю диаграмму плавкости (см. рис. 2.8).

Длина изотермического участка *в* на кривой охлаждения пропорциональна массе кристаллизующейся эвтектики, поэтому имея такие кривые для нескольких составов, можно довольно точно определить состав эвтектики (метод треугольника Таммана, сводящийся к графической экстраполяции к эвтектической точке с двух сторон, как это показано на рис. 2.8).

Анализ кривых равновесия жидкой и твердой фаз основывается на нескольких термодинамических соотношениях.

Проще всего непосредственно применить к данной системе интегральное уравнение Шредера (2.19). Его можно применить к кривой кристаллизации А, и точно так же можно описать кривую кристаллизации В, причем обе кривые пересекутся в эвтектической точке. Из уравнения Шредера видно, что, поскольку энтальпия плавления положительна (плавление всегда требует подвода тепла), то растворимость твердых веществ в жидкости увеличивается при повышении температуры, причем вещества с высокой температурой плавления растворимы в меньшей степени.

2.7.3. Системы со стабильными химическими соединениями

Если компоненты А и В образуют стабильное химическое соединение, то диаграмма состояния системы принимает форму, показанную на рис. 2.10. Химические соединения, как и эвтектики, плавятся без изменения состава (конгруэнтно) однако им соответствуют не

минимумы, а максимумы температур плавления (максимумы могут быть как острыми, так и более сглаженными в случае частичной диссоциации соединения при плавлении). Состав соединения определяется положением этого максимума на оси составов: например, при соотношении компонентов A_3B максимум имеет место при 25 молярных процентах компонента В. Для системы, показанной на рис. 2.10, соотношение $A : B = 1 : 1$.

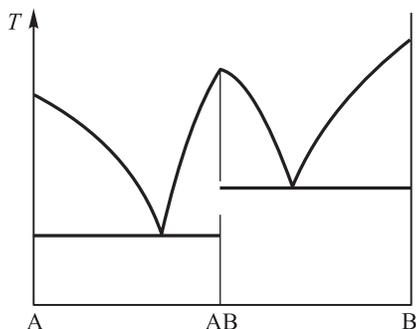


Рис. 2.10. Диаграмма плавкости системы с химическим соединением АВ

Такую диаграмму можно представить как сочетание двух диаграмм только что рассмотренного типа, только в каждой из них роль второго компонента играет химическое соединение. В результате суммарная кривая имеет два минимума (две эвтектики) и один максимум, отвечающий химическому соединению. Линии солидуса и ликвидуса, показанные на диаграмме, разделяют диаграмму на несколько областей, показанных на рисунке. Одна из областей соответствует расплаву, затем имеются 4 смешанных области и две твердых, различающихся тем, что в одной из них, наряду с кристаллами соединения находятся кристаллы А (а кристаллов В нет), а в другой, напротив, нет кристаллов А.

Имеются системы, например, $Cu-Mg$, в которых возникает несколько конгруэнтно плавящихся химических соединений; в данном случае это Cu_2Mg и $CuMg_2$. В системе $Ag-Sr$ таких соединений имеется четыре.

2.7.4. Системы с неограниченной растворимостью как в жидком, так и в твердом состоянии

Примером такой системы является солевая система $CoO-MgO$. И в жидкой фазе, и в твердой имеет место полная растворимость обоих компонентов. Однако состав находящегося в равновесии фаз различен. Горизонтальная пунктирная линия на рис. 2.11 показывает, что твердой фазе соответствует жидкая, обогащенная оксидом кобальта: точка a соответствует большему его содержанию, чем

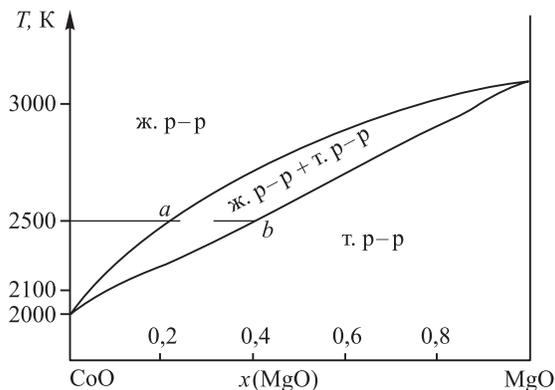


Рис. 2.11. Диаграмма плавкости системы с неограниченной растворимостью в жидкой и твердой фазах

точка b . Добавление оксида магния к оксиду кобальта повышает температуру плавления. В данном случае система по своему поведению мало отклоняется от идеальности. Примерно так же ведут себя некоторые системы из близких по свойствам металлов, например, золото–платина. На рисунке 2.12 показано, как построена диаграмма плавкости этой системы по кривым охлаждения.

При охлаждении чистой расплавленной платины температура падает вплоть до 2050 К, после чего наблюдается плато: в течение некоторого времени температура остается постоянной, и в это время платина кристаллизуется. При этом число степеней свободы равно нулю.

Введение 40 молярных процентов золота в расплав приводит к тому, что кристаллизация начинается при более низкой температуре, причем температура во время кристаллизации не остается постоянной. Спад температуры замедляется (так как при кристаллизации выделяется энергия), и на кривой охлаждения наблюдается излом при температуре T_1 . Кристаллизуется при этом не чистая платина, а твердый раствор золота в ней, причем, как это видно из рисунка, твердый раствор содержит больше платины, чем жидкий. Поэтому расплав постепенно обогащается золотом, вследствие чего и падает температура кристаллизации. Все это время сосуществуют две фазы, число компонентов тоже равно двум, следовательно, система имеет одну степень свободы (при постоянном давлении).

Когда температура снижается до T_2 , кристаллизация заканчивается, и вновь наблюдается быстрое снижение температуры системы.

Кривая охлаждения для чистого золота аналогична кривой для чистой платины, но плавление золота происходит при более низкой температуре (1340 К).

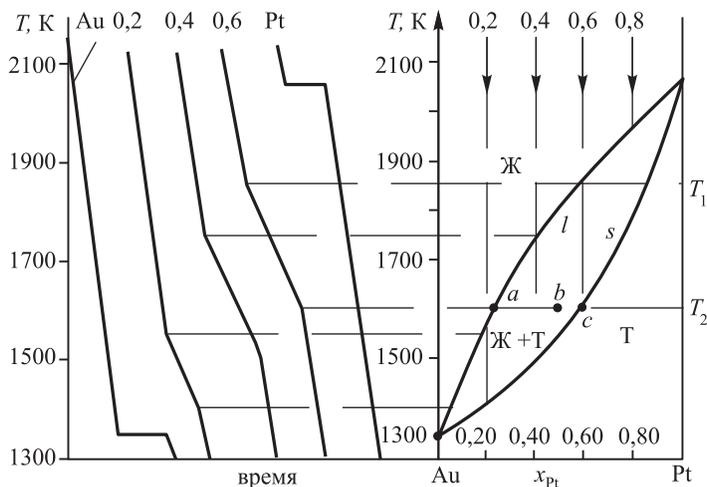


Рис. 2.12. Построение диаграммы плавкости системы Au–Pt (справа) по кривым охлаждения (слева). Например, при мольной доле платины $x = 0,4$ температура расплава при охлаждении равномерно падает вплоть до 1750 К, затем скорость спада температуры замедляется вследствие образования твердого раствора, вплоть до 1500 К, и далее охлаждается однофазный твердый раствор

На рисунке показаны линии ликвидуса l и солидуса s . Теперь мы можем дать более точное определение солидуса. **Солидус есть совокупность фигуративных точек, соответствующих равновесию твердого раствора с жидкостью.** В этом смысле солидус на ранее рассмотренной диаграмме (см. рис. 2.8) фактически совпадает с отрезками на вертикальных осях $x = 0$ и $x = 1$, а горизонталь s , отделяющая твердую фазу от смешанной системы, к солидусу не относится. Впрочем, в настоящее время используются обе трактовки солидуса.

Отметим, что фазовый состав системы, обозначенной точкой « b » (см. рис. 2.12), можно рассчитать по так называемому правилу рычага: отношение количеств жидкой фазы к количеству твердой соответствует отношению длин отрезков ab и bc . Это следует из уравнения материального баланса (понятно, что расстояние от точки b до линии ликвидуса пропорционально доле твердой фазы, а до солидуса — доле жидкой фазы).

С использованием уравнения Шредера (2.22) можно по данной диаграмме оценить энтальпию плавления какого-либо из компонентов, скажем, платины. Для этого рассмотрим, например, расплав, содержащий 10,0 мольных процентов Au и плавящийся при 1962 К. Находящаяся с ним в равновесии твердая фаза содержит 3,8 мольных процента золота. Таким образом, $x_2(т)/x_2(ж)$ в уравнении (2.22)

составляет $3,8/10 = 0,38$. При этом изменение ΔT по сравнению с температурой $T_{\text{пл}} = 2050 \text{ К}$ чистой платины составляет 88 К . Следовательно, $\Delta H_{\text{пл}}(\text{Pt}) \approx 0,1 \cdot 8,31 \cdot 2050^2(1 - 0,38)/88 = 24\,600 \text{ Дж/моль}$. Точность такой оценки сравнительно невысока.

Примером сильного отклонения от идеальности является система, диаграмма для которой показана на рис. 2.13. В данном случае имеет место минимум температуры плавления; так бывает, когда температуры плавления чистых компонентов близки, а добавление как А к В, так и В к А сильно снижает эту температуру. К этому типу относится, например, система $\text{LiCl}-\text{NaCl}$.

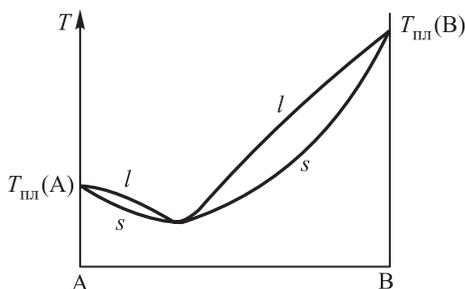


Рис. 2.13. Диаграмма плавкости системы с неограниченной растворимостью, имеющей минимум температуры плавления

2.7.5. Системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии

В данном случае кривые зависимости энергии Гиббса различных фаз от состава можно проиллюстрировать рис. 2.14, а. Начиная от состава $x = 0$ (чистое вещество А) и вплоть до пересечения кривых устойчивой является фаза 1, так как ее энергия ниже. Точно так же фаза 2 устойчива, начиная от пересечения кривых и вплоть до $x = 1$ (чистое вещество В). Общая касательная к кривым, как это можно показать, демонстрирует, что в области наиболее устойчивой является смесь фаз, имеющих составы, соответствующие точкам касания. Именно поэтому области твердых растворов разделены областью их смесей.

Если же возможно, например, образование химического соединения, то это изображается рис. 2.14, б. Можно видеть, что наряду с областями твердых растворов возникает область, где устойчиво только химическое соединение, и две области, где устойчивы его смеси с одним или другим твердым раствором.

Соответствующие диаграммы плавкости показаны на рис. 2.15 и 2.16.

Диаграмма, показанная на рис. 2.15, является сочетанием диаграмм рис. 2.8 и 2.11. Если, например, охлаждается система, обозначенная точкой a , то при температуре T_1 начинается кристаллизация

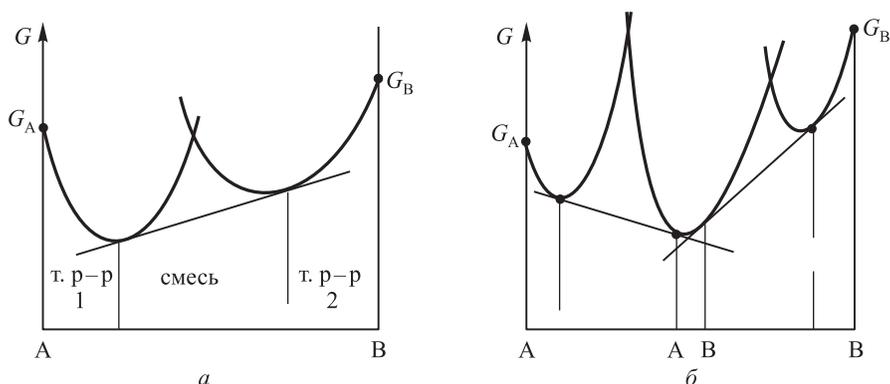


Рис. 2.14. Зависимость энергии Гиббса от состава системы с твердыми растворами (*а*) и от состава системы с твердыми растворами и химическим соединением (*б*). В области химического соединения имеется участок гомогенности

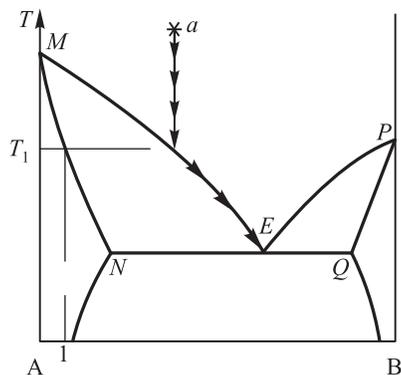


Рис. 2.15. Диаграмма плавкости системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (объяснения в тексте)

твердого раствора состава 1, как и на рис. 2.11. При дальнейшем охлаждении, однако, достигается момент, когда растворимость в твердой фазе максимальна. Это соответствует достижению эвтектической точки *E*, как в случае, показанном на рис. 2.8. В эвтектической точке при постоянной температуре кристаллизуется смесь двух твердых растворов — *A* в *B* и *B* в *A*. Линии солидуса в данном случае обозначены как *MN* и *PQ*. Горизонталь *NQ* некоторые авторы также относят к солидусу. При температурах ниже этой горизонтали имеет место частичный распад твердых растворов, поскольку, как это видно из диаграммы, растворимость при понижении температуры в обоих случаях уменьшается.

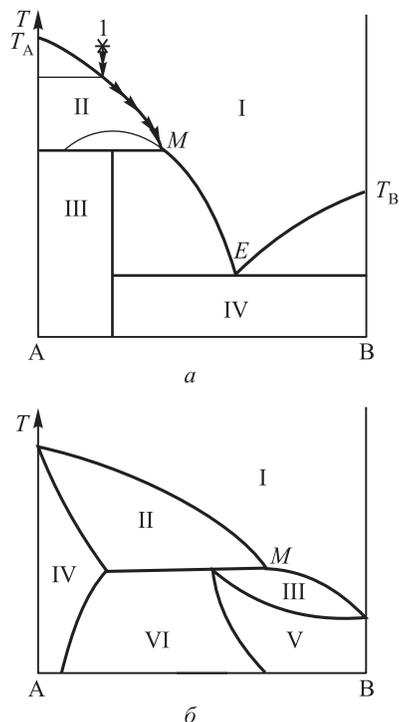


Рис. 2.16. Диаграмма плавкости системы с перитектической точкой (объяснение в тексте); химическое соединение, соответствующее правой границе области III, устойчиво только до температуры точки M (*a*); диаграмма плавкости системы с перитектической точкой M , в которой из расплава и твердого раствора образуется другой твердый раствор (*б*)

Вид диаграммы зависит не только от соотношения энергий фаз, но и от их термической устойчивости. Иногда химическое соединение оказывается устойчивым только до определенной температуры (ниже температуры плавления). Тогда диаграмма принимает вид, показанный на рис. 2.16, *a*; это случай отсутствия растворимости в твердой фазе.

Если охлаждать расплав из области I, указанный точкой 1 (в области от чистого компонента A и до точки M), то кристаллизуется чистый компонент A (при температурах выше точки M химическое соединение неустойчиво). Но по достижении точки M образуется химическое соединение из чистого твердого компонента A и расплава (*перитектическая реакция*). Жидкая фаза, имеющая место в области II, исчезает и образуются, в зависимости от состава первоначального расплава, либо смеси кристаллов A с кристаллами химического соединения (III), либо кристаллы химического соедине-

ния, к которому после достижения эвтектической точки E добавятся кристаллы фазы В (IV).

Еще один интересный тип диаграмм показан на рис. 2.16, б: это также система с перитектическим превращением. Здесь, наряду с областью жидкой фазы I, имеются область II твердого раствора на основе А, сосуществующего с жидкостью, а также область III твердого раствора на основе В, сосуществующего с жидкостью. В области IV существует только твердый раствор на основе А, в области V — только твердый раствор на основе В, а в области VI — смесь твердых растворов. Система отличается тем, что в ней при постоянной температуре точки M происходит перитектическая реакция между расплавом, соответствующим этой точке, и твердым раствором на основе А, в результате которой образуется новый твердый раствор на основе В. Постоянство температуры обусловлено правилом фаз: здесь в равновесии находятся три фазы и два компонента, следовательно, система при постоянном давлении невариантна.

Реальные системы образуют еще ряд типов диаграмм, но в основном они являются комбинациями рассмотренных в данной главе. Существенно усложняться диаграммы могут, например, при отсутствии полной смешиваемости в жидкой фазе.

2.8. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Для трехкомпонентных систем правило фаз дает $C = 5 - \Phi$, значит даже при постоянных температуре и давлении приходится вводить такую систему координат, которая бы допускала независимые изменения долей каждого из компонентов. Для этого применяются треугольные диаграммы, показанные на рис. 2.17 (треугольник Гиббса–Розебома). Каждая точка внутри треугольника однозначно определяет состав системы: для этого достаточно найти расстояния от нее до сторон треугольника. Если высота треугольника соответствует 100 мольным процентам, то содержанию каждого компонента соответствует длина отрезка до стороны, противоположной его вершине. Вершины соответствуют чистым компонентам, стороны — трем двухкомпонентным

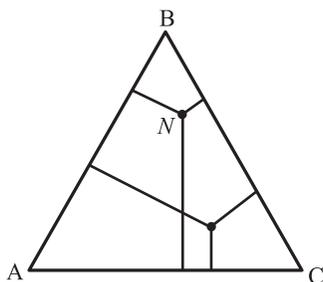


Рис. 2.17. Треугольник Гиббса–Розебома (объяснение в тексте)

системам. Например, точка N на диаграмме соответствует следующему составу смеси: 10% А, 60% В, 30% С.

Далее на этом треугольном основании строится призма со сторонами, перпендикулярными основанию (рис. 2.18). Очевидно, что диаграмма, изображенная на каждой из сторон этой призмы, представляет собой сечение общей трехмерной диаграммы состоянием данной стороной призмы. Здесь изображены три диаграммы с эвтектическими точками, причем тройная система имеет свою эвтектическую точку E при самой низкой температуре. Через эту точку проходит параллельная основанию плоскость, которая называется плоскостью солидуса. Три сходящиеся к точке E поверхности, граничащие с жидкой областью, составляют общую поверхность ликвидуса. Между ликвидусом и солидусом возникает 6 областей, в которых кристаллизуются либо чистые компоненты (всего три), либо их двухфазные смеси (также всего три).

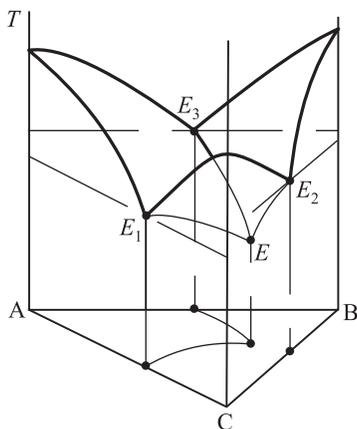


Рис. 2.18. Трехмерная диаграмма плавкости трехкомпонентной системы

С помощью треугольника Гиббса–Розебома можно изображать различные системы, даже не прибегая к построению трехмерной диаграммы. Например, на рис. 2.19 изображена диаграмма для системы, в которой компоненты А и В ограниченно растворимы в С. В области 3 находится трехфазная система, а именно: твердые компоненты А и В плюс насыщенный раствор, имеющий состав F . В областях 2 и 4 фазы А или В находятся в равновесии с насыщенным раствором F , а в области 1 — растворы А и В в С.

На рисунке 2.20 показана система с ограниченной взаимной растворимостью двух компонентов. Здесь линия MPN ограничивает область двухфазного равновесия, P называется критической точкой расслаивания. Показанные на рисунке пунктирные отрезки ab , cd , ef — ноды (конноды) — непараллельны соответствующей стороне треугольника, так как растворимости в двух фазах различны; при

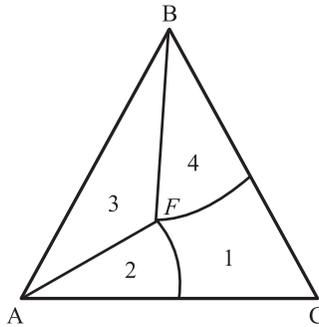


Рис. 2.19. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с ограниченной растворимостью. А и В имеют ограниченную растворимость в С. Точки в области 3 — трехфазные системы (твердые А и В + насыщенный раствор F). В области 2 твердая фаза А находится в равновесии с насыщенным раствором

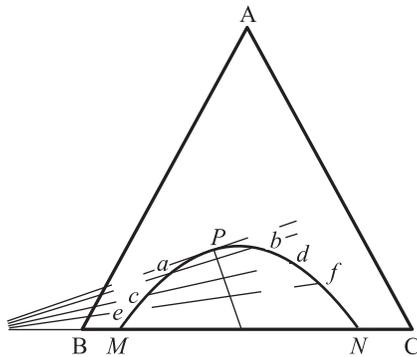


Рис. 2.20. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с ограниченной растворимостью двух компонентов А и В в С

этом продолжения нод пересекаются примерно в одной точке (правило Д. Н. Тарасенкова). Для нахождения критической точки можно воспользоваться как правилом Тарасенкова, так и правилом прямолинейного диаметра (для диаграммы, составленной для массовых долей, середины нод лежат на одной прямой).

Большое количество диаграмм разного типа, наряду с их теоретической интерпретацией, представлено в [5].

2.9. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО И ВТОРОГО РОДА

Рассмотренные в данной главе фазовые переходы — плавление и испарение — относят к *фазовым переходам первого рода*. Такие переходы при заданном давлении происходят при строго определенной температуре $T_{ф.п}$, причем энтропия, энтальпия, теплоемкость, объем

и плотность меняются при фазовом переходе скачкообразно. Можно дать определение: **фазовые превращения, при которых первые производные термодинамического потенциала по температуре терпят разрыв, называются фазовыми переходами первого рода.** К переходам первого рода относятся и переходы в твердом состоянии — из одного структурного типа к другому (например, переходы ромбической серы в моноклинную, кубического олова в тетрагональное, гексагонального кобальта в кубический). Такие переходы отличаются меньшими изменениями энтальпии и энтропии по сравнению с плавлением и испарением.

Во всех случаях таких переходов химический потенциал обеих фаз при температуре перехода одинаков, но выше этой температуры химический потенциал высокотемпературной фазы является более низким (и наоборот). Интересно, что в некоторых случаях при температурах несколько ниже $T_{ф.п}$ химические потенциалы фаз бывают очень близки, в связи с чем в реальных системах обе фазы сосуществуют и образуются смешанные структуры. Это наблюдалось, например, в образцах карбида кремния, а также кобальта.

В отличие от переходов первого рода, в случае переходов второго рода термодинамические функции (энтальпия, энтропия) в точке перехода изменяются монотонно. Это значит, что не происходит поглощения или выделения тепла, а удельный объем вещества не изменяется. Немонотонно меняются вторые производные энергии Гиббса, теплоемкость, коэффициент теплового расширения и коэффициент изотермического сжатия. К **фазовым переходам второго рода** относятся, в частности, изменения магнитного состояния веществ (переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное), диэлектрических свойств, а также переход в сверхпроводящее состояние. Очень интересным примером перехода второго рода является переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние при температуре около 2 К.

При переходах второго рода не существует метастабильных состояний (они принципиально невозможны) и не возникает границ раздела фаз: переход происходит сразу во всем объеме. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса для переходов второго рода неприменимо, так как дает неопределенность вида 0/0. Раскрывая эту неопределенность, из уравнения Клапейрона–Клаузиуса и условий непрерывности мольной энтропии и мольного объема получаем **уравнения Эренфеста.** Например, для скачка удельной теплоемкости получается уравнение

$$\Delta C_p dT/T = [(\partial V_2/\partial T)_p - (\partial V_1/\partial T)_p] dp. \quad (2.48)$$

Аналогичного характера соотношения имеются для коэффициентов теплового расширения и изотермического сжатия.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Если в смеси веществ между какими-либо двумя из них может происходить химическая реакция с образованием третьего, то при произвольных начальных количествах концентрации всех этих трех веществ меняются во времени. Это, конечно, относится и к превращению одного вещества в другое или в несколько других, а равно и ко всем другим мыслимым типам химических процессов. При этом рано или поздно наступает момент, когда все концентрации стабилизируются и в дальнейшем остаются неизменными. Такое состояние называют химическим равновесием.

В состоянии равновесия при постоянном давлении и температуре энергия Гиббса всей системы минимальна (при постоянном объеме и температуре минимальна энергия Гельмгольца); любые изменения состава системы по сравнению с равновесным (как в сторону продуктов, так и в сторону реагентов) приводят к увеличению этой энергии.

Химическое равновесие является динамическим; это означает, что химические процессы продолжают происходить, но скорости прямых и обратных реакций оказываются равными, и поэтому видимых изменений в системе не происходит. Впрочем, с точки зрения термодинамики в равновесии состояние системы остается одним и тем же, а, следовательно, термодинамические процессы отсутствуют. Если, однако, изменить какие-либо условия (температуру, давление, концентрации), то вновь начинаются процессы, которые приведут к установлению нового равновесия, смещенного относительно первоначального.

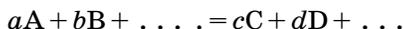
Данная глава посвящена химическим равновесиям и их зависимостям от условий протекания реакций. Сначала рассмотрим наиболее простой случай — равновесие реакций между газами.

3.1. РАВНОВЕСИЕ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ. ИЗОТЕРМА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Как уже неоднократно отмечалось, при постоянных температуре и давлении для обратимых процессов $\Delta G = 0$, или, суммируя по всем компонентам системы:

$$\Delta G(p, T) = \sum \mu_i dn_i = 0. \quad (3.1)$$

Рассмотрим теперь закрытую систему, в которой происходит химическая реакция, в общем виде записываемая как



Это означает, что когда вступают в реакцию (исчезают) $dn_i = a dn$ молей вещества А, $b dn$ молей вещества В и т. д., одновременно возникают $c dn$ и $d dn$ молей веществ С и D, и т. д. Следовательно, условие (3.1) можно записать как

$$a\mu_A dn + b\mu_B dn + \dots - c\mu_C dn - \dots = 0$$

или, сокращая на dn ,

$$a\mu_A + b\mu_B + \dots - c\mu_C - \dots = 0. \quad (3.2)$$

Таким образом, равновесное состояние системы требует определенного набора концентраций реагентов и продуктов; для его нахождения необходимо знание концентрационной зависимости химических потенциалов всех веществ.

Пусть, например, имеет место реакция в газовой фазе



причем в начальном состоянии имеются только А и В, парциальные давления которых составляют p_A и p_B . В результате реакции образуется газ D при парциальном давлении p_D и газ E при парциальном давлении p_E .

В этом случае (3.2) принимает вид

$$2\mu_D + \mu_E - \mu_A - \mu_B = 0.$$

Для идеальных газов, поскольку для них $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$, где p_i — относительные парциальные давления (безразмерные отношения давлений к стандартной величине), получается уравнение

$$2\mu_D^0 + \mu_E^0 - \mu_A^0 - \mu_B^0 + RT(2 \ln p_D + \ln p_E - \ln p_A - \ln p_B) = 0,$$

справедливое для *равновесных давлений* p_i . Для *произвольных давлений* левая часть уравнения, представляющая собой изменение энергии Гиббса системы при переходе от исходных веществ к продуктам, уже не равна нулю:

$$\Delta G = 2\mu_D^0 + \mu_E^0 - \mu_A^0 - \mu_B^0 + RT(2 \ln p_D + \ln p_E - \ln p_A - \ln p_B) \neq 0.$$

Обозначив алгебраическую сумму химических потенциалов при стандартном давлении и температуре T как ΔG_T^0 , получаем для произвольного давления и температуры T :

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_T^0 + RT(2 \ln p_D + \ln p_E - \ln p_A - \ln p_B) = \\ &= \Delta G_T^0 + RT \ln [p_D^2 p_E / (p_A p_B)]. \end{aligned}$$

Еще раз подчеркнем, что полученное уравнение справедливо не только при стандартной, но и при любой фиксированной температуре. Величина ΔG_T^0 соответствует этой температуре и может быть

вычислена из стандартной величины ΔG_{298}^0 с учетом теплоемкостей продуктов и реагентов, а также энтальпии реакции.

Обобщая это уравнение на случай произвольной реакции и реальных газов (т. е. заменяя давления фугитивностями), получаем

$$\Delta G(p, T) = \Delta G_T^0 + RT \ln \Pi(f_i^{\nu(i)}) = \Delta G_T^0 + RT \ln \Pi(p_i^{\nu(i)}) + RT \ln \Pi(\gamma_i^{\nu(i)}), \quad (3.4)$$

где Π — знак произведения, причем фугитивности реагентов берутся в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам со знаком плюс, а фугитивности продуктов — со знаком минус. В дальнейшем упростим обозначение стехиометрических коэффициентов: $\nu(i) = \nu$.

Исключительно важным является следующий — очень простой, но требующий внимания, — переход. Представим себе, что равновесие наступило, а значит все давления реагентов и продуктов достигли равновесных значений (для заданной температуры) и при этом, в соответствии с (3.1), $\Delta G(p, T) = 0$. Тогда из (3.4) сразу следует, что

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \Pi(f_i^{\nu}). \quad (3.5)$$

Давления (фугитивности) в правой части (3.5), таким образом, фиксированы (соответствуют равновесию), а температура является какой-либо заранее заданной (достигнутые равновесные давления зависят от температуры).

Величина произведения стехиометрических степеней равновесных фугитивностей $\Pi(f_i^{\nu})$ для рассматриваемой химической реакции называется ее *термодинамической константой равновесия* и обозначается как K_f . Она зависит только от температуры. Выражаемая этим соотношением связь между фугитивностями (парциальными давлениями, концентрациями, активностями) веществ, входящих в уравнение реакции, называется *законом действующих масс* (впервые его сформулировали К. Гульдберг и П. Вааге в 1864 г.; «действующими массами» они называли концентрации). Согласно этому закону в современной формулировке, величина отношения произведения фугитивностей продуктов реакции (в соответствующих стехиометрических степенях) к такому же произведению для реагентов есть величина постоянная для данной реакции при данной температуре. Это и есть константа равновесия. Термодинамический вывод закона действующих масс, вкратце воспроизведенный выше, был выполнен Я. Вант-Гоффом в 1885 г.

Нахождение констант равновесия конкретных реакций при заданных условиях является одной из центральных задач химической термодинамики.

Итак, мы можем переписать уравнение (3.5) в виде

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_f, \quad (3.5a)$$

где, например, для реакции (3.3) константа равновесия есть

$$K_f = [f_D^2 f_E / (f_A f_B)]. \quad (3.6)$$

В случае идеальных газов, поскольку $f_i = \gamma_i p_i$, а все $\gamma_i = 1$, уравнение (3.5) упрощается:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \Pi(p_i^\gamma).$$

При этом константа равновесия (3.6) принимает вид $K_f = K_p \Pi(\gamma_i^\nu)$, где

$$K_p = [p_D^2 p_E / (p_A p_B)]. \quad (3.7)$$

Уравнение (3.4) с учетом (3.6) имеет вид

$$\Delta G = RT \ln \Pi(f_i^\nu) - RT \ln K_f \quad (3.8)$$

и называется *уравнением изотермы химической реакции*, или *изотермы Вант-Гоффа*. Иногда так называют и уравнение (3.5а). В случае реакций, проходящих при постоянном объеме, вместо (3.5а) записывается изменение энергии Гельмгольца $\Delta F_T^0 = -RT \ln K_c$, где K_c — концентрационная константа равновесия (ее связь с K_p будет рассмотрена в п. 3.2).

В дальнейшем вместо ΔG_T^0 мы будем иногда писать просто ΔG^0 , имея в виду, что это стандартная энергия Гиббса при определенной температуре, в отличие от стандартной энергии ΔG_{298}^0 .

Стоящая в левой части уравнения (3.5а) величина энергии Гиббса является изменением G при переходе от реагентов к продуктам, которые (и те, и другие) все находятся при стандартных давлениях. **Но это не есть изменение G в условиях равновесия (ибо при равновесии оно равно нулю)!** Что же касается константы K_f , то она соответствует реагентам и продуктам в состоянии равновесия. Итак, правая и левая части уравнения (3.5а) соответствуют *разным* состояниям системы. Именно поэтому оказывается возможным как определение ΔG для любого набора парциальных давлений газообразных реагентов и продуктов при известном ΔG_T^0 , так и, наоборот, нахождение ΔG_T^0 по известным равновесным парциальным давлениям.

Для обратной реакции константа химического равновесия выражается числом, обратным константе прямой реакции, т. е. $K_{\text{обр}} = 1/K_{\text{пр}}$.

Для идеальной системы (3.8) переходит в

$$\Delta G = RT \ln \Pi(p_i^\nu) - RT \ln K_p = RT \ln [\Pi(p_i^\nu) / K_p]. \quad (3.8a)$$

Из уравнения (3.8a) следует, что энергия Гиббса реакции (ее знак и величина) зависит от соотношения $\Pi(p_i^\nu)$ и K_p :

- 1) при $\Pi < K_p$ $\Delta G < 0$,
- 2) при $\Pi = K_p$ $\Delta G = 0$,
- 3) при $\Pi > K_p$ $\Delta G > 0$.

В первом случае реакция идет слева направо, в третьем — справа налево, во втором достигнуто равновесие.

Если имеются только исходные реагенты, то реакция может протекать только в прямом направлении (что вполне очевидно), а если только продукты, то только в обратном. При равновесном соотношении веществ видимой реакции не протекает.

Следовательно, с помощью уравнения изотермы химической реакции можно предсказать направление этой реакции, если известно начальное содержание компонентов и величина ΔG данной реакции в данных условиях. Именно по этой причине вычисление ΔG является столь важным для химической термодинамики. Способы вычисления ΔG рассматриваются в п. 3.3.

Проанализируем, как изменяется ΔG в ходе протекания химической реакции в системе. В случае реакции (3.3) изменения молярных концентраций веществ связаны уравнениями

$$-dA = -dB = dD/2 = dE,$$

которые в общем случае принимают вид

$$dA/v_A = -dB/v_B = \dots = dD/v_D = dE/v_E = \dots,$$

где v — соответствующие стехиометрические коэффициенты. Одинаковое для всех участников реакции отношение dX/v_X обозначают как дифференциал некоторой величины ξ , которая называется **химической переменной** и определяет глубину протекания реакции. Величина энергии Гиббса G системы является функцией не только p и V , но также и ξ , причем $(\partial G/\partial \xi)_{p,T} = \sum(v_i \mu_i)$, т. е. $(\partial G)_{p,T} = \sum(v_i \mu_i) d\xi$.

Взятую с обратным знаком величину производной $(\partial G/\partial \xi)_{p,T}$ называют **химическим средством**.

Для состояния равновесия энергия Гиббса минимальна, следовательно, ее производная по ξ равна нулю:

$$(\partial G/\partial \xi)_{p,T} = \sum(v_i \mu_i) = 0.$$

В этом состоит условие химического равновесия в системе.

С использованием уравнения изотермы химической реакции решают следующие типы задач:

- а) определение равновесного состава смеси;
- б) нахождение соотношения активностей компонентов смеси, при котором реакция пойдет в нужном направлении;
- в) определение направления процесса при заданных парциальных давлениях (или активностях, фугитивностях, концентрациях) компонентов.

Рассмотрим одну из таких задач.

Задача 3.1. В справочнике указано, что при температуре 500 К константа равновесия K_p газофазной реакции $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$ равна $3,3 \text{ МПа}^{-1}$. В каком направлении будет идти реакция, если парциальные давления компонентов системы составляют соответственно 0,01, 0,15 и 0,06 МПа?

Решение. Определим сначала величину $K_p = \Pi(p_i^y)$. Она равна

$$\Pi(p_i^y) = 0,06 / (0,01 \cdot 0,15) = 40 \text{ МПа}^{-1}.$$

Остается найти величину $\Delta G(p, T)$; в соответствии с уравнением (3.8а) она равна $RT \ln(40/3,3) \approx RT \ln 12 > 0$. Таким образом, при данном соотношении концентраций (и заданной температуре!) будет иметь место разложение пентахлорида фосфора на хлор и трихлорид.

Вообще, чем больше величина константы равновесия, тем сильнее смещено равновесие реакции в сторону продуктов. Напротив, константы, много меньшие единицы, указывают на то, что в данных условиях реакция практически не происходит.

3.2. ВИДЫ КОНСТАНТ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Существует несколько равноценных способов выражения константы равновесия.

1. Сначала рассмотрим случай, когда все реагенты и продукты являются идеальными газами. Тогда можно выразить величину K_p не только через их парциальные давления, как в соотношении (3.7), а через общее давление в системе p и равновесные мольные доли компонентов (их относительные концентрации) x_i . Поскольку $x_i = p_i/p$, или $p_i = px_i$, то для реакции (3.3) получаем соотношение

$$K_p = [x_D^2 x_E / (x_A x_B)] p^{1+1-2-1} = [x_D^2 x_E / (x_A x_B)] p^{-1}.$$

В общем виде $K_p = \Pi(x_i^y) p^{\Delta v} = K_x p^{\Delta v}$, или

$$K_x = K_p p^{-\Delta v}, \quad (3.9)$$

где Δv , как и в гл. 1, имеет смысл разности между двумя суммами стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta v = \Sigma v(\text{продуктов}) - \Sigma v(\text{реагентов}).$$

Из (3.9) можно видеть, что в случае $\Delta v > 0$ K_x уменьшается при увеличении давления (так как величина K_p остается постоянной); это означает, что равновесие реакций, идущих с возрастанием числа молей газообразных продуктов, смещается при увеличении давления в сторону исходных веществ. Это соответствует принципу Ле Шателье–Брауна и может рассматриваться как его обоснование для объяснения роли давления в химических равновесиях.

2. Выразим теперь константу равновесия через абсолютные концентрации веществ c , выраженные в моль/м³. Для этого учтем, что для идеальных газов $c_i = n_i/V$, а $p_i V = n_i RT$, откуда

$$c_i = p_i / (RT),$$

что в сочетании с (3.9) приводит к соотношению

$$K_p = \Pi(c_i^y) (RT)^{\Delta v}.$$

Величина $\Pi(c_i^y)$ называется константой химического равновесия, выраженной через концентрации, и обозначается как K_c ; аналогично этому, $K_x = \Pi(x_i^y)$. Поэтому

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta v} = K_x p^{\Delta v}, \quad (3.10)$$

а если реакция в газовой фазе проходит без изменения суммарного числа молей, то $K_p = K_c = K_x$. При этом, если парциальные давления компонентов выражены в относительных единицах (т. е. в долях стандартного давления), то величина K_p совпадает со стандартной термодинамической константой равновесия, которую обычно обозначают как K^0 .

3. Для реакций, происходящих в растворах (и притом без газовой выделения), обычно пользуются константой K_c , а концентрации выражают в молях на литр, а не на кубический метр — в том числе, разумеется, и для стандартного состояния. В случае неидеального раствора переходят к активностям, получая вместо (3.8)

$$\Delta G(p, T) = RT \ln \Pi(a_i^y) - RT \ln K_a. \quad (3.11)$$

4. Выразим теперь константу равновесия через степень превращения исходного вещества в реакции α . Например, пусть для реакции (3.3) вещества А и В взяты в стехиометрическом соотношении, вещества D и E в начале процесса отсутствуют, общее давление в начале процесса равно p_0 , а доля прореагировавшего вещества А к моменту установления равновесия составляет α . Тогда в начальный момент давления для А и В составляют $p_0/2$, а при равновесии это уже $(1-\alpha)p_0/2$. Давления же D и E составляют соответственно αp_0 и $\alpha p_0/2$, что дает для константы равновесия

$$K_p = 2\alpha^3 p_0 / (1-\alpha)^2.$$

Однако в состоянии равновесия давление в системе уже не равно p_0 , а составляет $p = p_0(1 + \alpha/2)$, поэтому данное уравнение можно записать также в виде

$$K_p = 4\alpha^3 p / [(1-\alpha)^2(2+\alpha)].$$

Этот вид записи константы химического равновесия позволяет с помощью алгебраических расчетов определить равновесный состав смеси.

Задача 3.2. Имеется равновесная смесь, в которой происходит реакция $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$. Первоначальное количество димера N_2O_4 составляет 1 моль, давление в системе в момент равновесия равно p , константа равновесия K_p . Вывести формулы для состава равновесной смеси и степени диссоциации димера.

Решение. Пусть к моменту равновесия распадется X молей N_2O_4 (мы используем прописную букву X , так как строчной обозначается мольная доля). Тогда количество диоксида в равновесной смеси составит $2X$, а первоначального димера останется

$(1 - X)$ моль. Общее количество вещества, таким образом, равно $(1 - X + 2X) = (1 + X)$ моль, а давления компонентов смеси соответственно равны $p(\text{N}_2\text{O}_4) = p(1 - X)/(1 + X)$ и $p(\text{NO}_2) = 2pX/(1 + X)$, что в сумме составляет p , в соответствии с условием задачи.

По определению константы равновесия, в данном случае $K_p = p^2(\text{NO}_2)/p(\text{N}_2\text{O}_4) = [4X^2/(1 - X^2)]p$, откуда $X = [K_p/(K_p + 4p)]^{1/2}$.

Степень диссоциации димера — это отношение числа его распавшихся молекул к первоначальному количеству, т. е. в данном случае это как раз и есть X , так как был взят 1 моль N_2O_4 . Состав же равновесной смеси это, как мы обозначили, $(1 - X)$ моль N_2O_4 и $2X$ моль NO_2 .

Задача 3.3. При температуре 710 К константа равновесия K_c реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ равна 50. В реакционный сосуд внесли 1,27 г иода и 0,04 г водорода и нагрели до указанной температуры (считаем, что объем сосуда достаточен для того, чтобы иод при этом полностью испарился; возможной диссоциацией молекул иода на атомы пренебрегаем). Определить массу образовавшегося иодида водорода при установившемся равновесии.

Решение. Концентрационную константу равновесия можно записать как $K_c = c^2(\text{HI})/[c(\text{H}_2)c(\text{I}_2)]$, но, поскольку $c_i = n_i/V$, в данном случае концентрации можно заменить количествами веществ в молях (величины объемов сокращаются). Итак,

$$K_c = n^2(\text{HI})/[n(\text{H}_2)n(\text{I}_2)] = 50. \quad (3.12)$$

По формуле $n = m/M$ (m — масса, M — молярная масса) найдем исходные количества веществ в молях: $n(\text{H}_2) = 0,04/2 = 0,02$; $n(\text{I}_2) = 1,27/254 = 0,005$. Пусть к моменту установления равновесия в реакцию вступило X моль водорода и столько же моль иода. Тогда образовалось $2X$ моль иодида водорода и осталось соответственно $(0,02 - X)$ и $(0,005 - X)$ моль водорода и иода. Подставив все эти величины в уравнение (3.12), получаем

$$4X^2/[(0,02 - X)(0,005 - X)] = 50,$$

или $46X^2 - 1,25X + 0,005 = 0$. Единственный приемлемый корень этого уравнения $X \approx 0,00487$ (моль).

Этот результат вполне понятен: из водорода, находящегося в значительном избытке, будут израсходовано менее четверти, а иод израсходуется почти полностью (останется около 2,5% от первоначального количества).

Таким образом, масса получившегося продукта составит

$$0,00487 \cdot 2 \cdot 128 \approx 1,25 \text{ г.}$$

Если эту же задачу рассматривать в обратном направлении, т. е. как разложение иодида водорода, то вводят понятие *степени диссоциации* начального продукта, т. е. отношения числа прореагировавших

молекул к их общему первоначальному количеству. В данном случае это 2,5%, т. е. 0,025.

Задача 3.4. Найти константу равновесия газофазной реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ при температуре 298 К.

Решение. Из таблиц справочника, например [4], берем величины энтальпий образования $\Delta H_f(298)$ для газообразных HI и I_2 ; это соответственно 26,36 и 62,43 кДж/моль. Отсюда находим энтальпию химической реакции: $\Delta H_r(298) = 2 \cdot 26,36 - 62,43 = -9,71$ кДж (следовательно реакция экзотермическая). Отметим, что для газообразного иода энтальпия образования не равна нулю, так как в стандартном состоянии иод является твердым.

Аналогичным образом находим изменение энтропии при реакции; это дает $\Delta S_r(298) = 2 \cdot 206,5 - 130,5 - 260,6 = +21,9$ Дж/К (реакция идет с повышением энтропии). Далее вычисляем изменение энергии Гиббса: $\Delta G_r(298) = -9710 - 298 \cdot 21,9 = -16236$ Дж $\approx -16,24$ кДж.

Наконец, находим искомую константу равновесия: $\ln K_p = -16236 / (8,3145 \cdot 298) \approx 6,55$. Отсюда $K_p \approx 700$.

Сравнивая этот результат с данными предыдущей задачи (сравнение правомерно, так как в данном случае $K_c = K_p$), можно видеть, что при повышении температуры равновесие смещается в сторону исходных веществ. Это согласуется с принципом Ле Шателье–Брауна (в отношении роли температуры), согласно которому именно так должно смещаться равновесие экзотермических реакций.

В данном случае мы хотели рассмотреть по отдельности роль теплового и энтропийного слагаемых. Но эту же задачу можно решить проще, если воспользоваться готовыми таблицами величин $\Delta G_f(298)$. Дело в том, что имеются таблицы для $\Delta G_f(298)$, составленные так, что при этой стандартной температуре для простых веществ $\Delta G_f(298) = 0$. Это достигается сдвигом шкалы, компенсирующим величину энтропии веществ при 298 К. Тогда задача о константе равновесия сводится к нахождению в таблице величины $\Delta G_r(298)$ для HI, умножению ее на два в соответствии с уравнением данной реакции и вычитанием $\Delta G_f(298)$ для газообразного иода. Это дает $\ln K_p = -(2 \cdot 1580 - 19390) / (8,3145 \cdot 298) \approx 6,55$, что совпадает с тем, что полученным результатом.

Таким образом, имея данные об энтальпиях и энтропиях (а также теплоемкостях) достаточно большого массива индивидуальных веществ, оказывается возможным рассчитать равновесия всех мыслимых химических реакций, которые предположительно могут происходить при смешивании этих веществ в любых сочетаниях.

Необходимо заметить, что численное значение константы равновесия реакции зависит от того, каким образом реакция записана! Например, если реакцию $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ записать как $0,5\text{H}_2 + 0,5\text{I}_2 = \text{HI}$,

то новая константа K'_p будет равна $\sqrt{K_p}$. Если же реакцию записать в обратном порядке, т. е. как разложение иодида, то $K''_p = 1/K_p$.

3.3. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. ИЗОБАРА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Зависимость константы равновесия от давления рассмотрена в предыдущем параграфе; перейдем к зависимости от температуры. Возвращаясь к формуле (3.6), можно видеть, что эта зависимость определяется тем, как зависит от температуры энергия Гиббса реакции (или энергия Гельмгольца в случае постоянства объема).

Переписав уравнение (3.6) как

$$\Delta G^0/T = -R \ln K_f$$

и продифференцировав его, получаем $\frac{d}{dT} (\Delta G^0/T) = -R d(\ln K_f)/dT$; но, поскольку $\frac{d}{dT} (\Delta G^0/T) = -\Delta H_r^0/T^2$, это соотношение переходит в

$$d(\ln K_f)/dT = \Delta H_r^0/(RT^2). \quad (3.13)$$

Данное уравнение известно как уравнение изобары химической реакции, или изобары Вант-Гоффа. Индекс при константе равновесия зависит от конкретного вида реакции и от того, является ли система идеальной или неидеальной.

С помощью уравнения изобары можно определить температуры, при которых равновесие достаточно сильно смещается в сторону желаемых продуктов реакции.

Если можно пренебречь зависимостью энтальпии реакции от температуры (что обычно допустимо при изменениях температуры от нескольких до десятков кельвинов), то уравнение Вант-Гоффа можно проинтегрировать, вынеся $\Delta H/R$ за знак интеграла. Эта операция приводит к интегральной форме данного уравнения:

$$\ln K_p(T) = -\Delta H^0/(RT) + \text{const}. \quad (3.14)$$

Константа интегрирования в данном случае равна $\Delta S^0/R$. Откладывая в декартовых координатах экспериментально найденную величину $\ln K_p$ как функцию обратной температуры $1/T$, мы получаем прямую линию с наклоном $\Delta H^0/R$; определив этот наклон, по известной величине константы равновесия можно определить и величину изменения энтропии.

Если же нужно учесть температурную зависимость энтальпии реакции, то в результате интегрирования от нижнего предела 298,15 К (при котором даются стандартные величины энтальпий) до T , получаем

$$\ln K_p(T) = \ln K_p(298) + \int \Delta H_r^0/(RT^2) dT. \quad (3.15)$$

Итак, по величине константы равновесия для какой-либо одной температуры можно определить величину ΔG химической реакции (и наоборот), а по величинам этой константы для двух не слишком далеких друг от друга температур определяются также ΔH и ΔS .

Именно для нахождения условий равновесия химических реакций и определения их направления выполняются вычисления энергии Гиббса исходных веществ и конечных продуктов. Если соответствующие энтальпии необходимы для термодинамических расчетов, а именно, для определения выделяющегося или поглощаемого в реакции тепла, то энергии Гиббса определяют направление реакций. Ранее считалось, что должны происходить только экзотермические реакции (принцип Бергто), так как энергия систем стремится к минимуму; однако это противоречило существованию эндотермических процессов, которые довольно многочисленны. Причиной того, что существуют эндотермические процессы, является возрастание энтропии при их протекании; особенно это важно при высоких температурах. При низких температурах принцип Бергто соблюдается чаще.

Обратим внимание на сходство уравнений (3.13) и (3.14) с соответствующими формами уравнения Клапейрона–Клаузиуса (2.10) и (2.11). Нетрудно понять, что уравнение Клапейрона–Клаузиуса можно рассматривать как частный случай уравнения изобары реакции, когда константа равновесия K для процесса испарения (или возгонки) фактически совпадает с величиной давления насыщенного пара, так как конденсированные формы (твердое состояние и жидкость) не вносят вклада в общее давление.

Наличие равновесий жидкость–газ позволяет находить константы равновесия жидкофазных реакций путем расчета газовых равновесий (при той же температуре и по давлениям соответствующих насыщенных паров над чистыми компонентами).

При значительных температурных интервалах интегрирование уравнения (3.13) следует выполнять с учетом зависимости термодинамических функций веществ от температуры. Для этого, как мы рассмотрели в гл. 1, используются температурные зависимости теплоемкостей.

Рассмотрим следующую задачу.

Задача 3.5. Требуется определить температурную зависимость константы равновесия синтеза аммиака по реакции: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$.

Решение. Находим для этой реакции справочное значение ΔH_r^0 , которое равно $-91,88$ кДж/моль (понятно, что это просто удвоенная величина стандартной энтальпии образования аммиака). По справочным данным теплоемкости C_p участвующих в реакции веществ составляют (в Дж/(моль·К)): $C_p = 27,88 + 4,2710^{-3}T$ для N_2 , $C_p = 27,28 + 3,2710^{-3}T$ для H_2 , $C_p = 29,80 + 25,48 \cdot 10^{-3}T - 1,67 \cdot 10^5 T^{-2}$

для NH_3 . Отсюда

$$\Delta C_p = (2 \cdot 29,80 - 27,88 - 3 \cdot 29,28) + (2 \cdot 25,48 - 4,27 - 3 \cdot 3,27)10^{-3}T - 2 \cdot 1,67 \cdot 10^5 T^{-2} = -56,12 + 36,88 \cdot 10^{-3}T - 3,34 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Теперь с помощью уравнения Кирхгофа находим, интегрируя в пределах от 298 К до некоторой температуры T , что

$$\Delta H_r(T) - \Delta H_r^0 = -56,12(T - 298) + 18,44 \cdot 10^{-3}(T^2 - 298^2) + 6,68 \cdot 10^5(1/T - 1/298),$$

откуда, учитывая, что $\Delta H_r^0 = -91\,880$ Дж/моль, получаем общее выражение для энтальпии реакции как функцию температуры:

$$\Delta H_r(T) = -74552 - 56,12T + 18,44 \cdot 10^{-3}T^2 + 6,68 \cdot 10^5/T.$$

Окончательно, в соответствии с уравнением (3.14), получаем

$$\ln K_p = 74\,552/(RT) - (56,12/R) \ln T + (18,44 \cdot 10^{-3}/R)T - (3,34 \cdot 10^5/R)/T^2 + I, \quad (3.16)$$

где I — новая константа интегрирования.

Для нахождения этой константы нужно знать величину K_p хотя бы при одной какой-либо температуре. В данном случае можно воспользоваться опубликованными экспериментальными данными, согласно которым при 700 К $\ln K_p = -4,56$. Подстановка этой величины и температуры $T = 700$ К в выражение (3.16) дает $I = 25,4$.

Окончательно получаем

$$\ln K_p = 74\,552/(RT) - (56,12/R) \ln T + (18,44 \cdot 10^{-3}/R)T - (3,34 \cdot 10^5/R)/T^2 + 25,4.$$

Легко убедиться, что это значение близко к справочным данным.

Поскольку R является константой, то в справочных изданиях ее часто подставляют в это уравнение, и тогда общий вид температурной зависимости $\ln K_p$ (или чаще — по традиции — $\lg K_a$) выражается в форме

$$\lg K_a = a/T + b \lg T + cT + d/T^2 + e \quad (3.17)$$

(обращаем внимание, что при переходе к натуральным логарифмам умножаются на 2,3 все коэффициенты, кроме b). Данные для ряда реакций, представленные в такой форме, приведены в табл. 3.1 в соответствии с [4].

Таблица 3.1

Данные для расчета термодинамической константы равновесия K_a для некоторых газовых реакций, выраженные в форме (3.17)

Реакция	a	b	$c \cdot 10^3$	$d \cdot 10^{-5}$	e
$2\text{H} = \text{H}_2$	22545	-1,720	0,085	0,013	-0,18
$2\text{Cl} = \text{Cl}_2$	12552	-1,113	0,052	0,024	-2,43
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$	9400	-1,353	0,138	0,118	5,035
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$	24820	-3,130	0,301	0,090	4,397
$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	29791	0	0,169	-0,324	-9,495
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	10679	0,736	0,114	-0,354	-12,42
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$	4189	-6,028	0,964	-0,126	6,491
$2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$	3070	0,189	0,446	-0,022	-10,02

Итак, для получения полной зависимости константы равновесия от температуры нужно иметь следующие данные:

- температурные зависимости теплоемкостей реагентов и продуктов в интересующей нас температурной области;
- величину энтальпии реакции при какой-либо одной температуре внутри этой области;
- величину константы равновесия также при какой-либо одной (не обязательно той же самой) температуре внутри этой области.

Нередко приходится сталкиваться и с обратной задачей — найти величины ΔH_r , ΔG_r и ΔS_r по данным о константах равновесия, выраженным в форме (3.17). Для ее решения достаточно сначала воспользоваться уравнением изотермы реакции, откуда следует, что $-\Delta G_r(T) = 2,3aR + bR \lg T + 2,3cRT^2 + 2,3dR/T + 2,3eRT$. Затем с помощью уравнения изобары и проинтегрировав (3.17), получаем $\Delta H_r(T)$, и, наконец, находим $\Delta S_r(T) = [\Delta H_r(T) - \Delta G_r(T)]/T$.

Для вычисления величины ΔG_T^0 по табличным данным, необходимо сначала найти ΔG_{298}^0 точно так же, как это делали для ΔH_{298}^0 (см. п. 1.11), исходя из стандартных термодинамических величин образования компонентов, а затем вычислить ΔG_T^0 , пользуясь величинами теплоемкостей. Такие расчеты сравнительно трудоемки. Поэтому разработаны упрощенные методы, позволяющие получить нужные результаты значительно быстрее.

Метод, разработанный М. И. Тёмкиным и Л. А. Шварцманом, состоит в использовании вспомогательных таблиц. Таблицы эти основаны на интегрировании уравнений для $\Delta H_r(T)$ и $\Delta S_r(T)$, выраженных через стандартные величины и теплоемкости. Рассмотрим принцип построения таблиц Тёмкина–Шварцмана.

Из уравнения (3.5а) следует, что при любой температуре (в пределах, указанных для теплоемкостей) для идеальной газовой системы

имеем:

$$-RT \ln K_p = \Delta H_r(T) - T\Delta S_r(T) = \\ = \left(\Delta H_{r,298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \right) - T \left[\Delta S_{r,298}^0 + \int_{298}^T (\Delta C_p/T) dT \right].$$

После деления обеих сторон уравнения на T и перегруппировки слагаемых получается

$$-R \ln K_p = (\Delta H_{r,298}^0/T) - \Delta S_{r,298}^0 + \left[T^{-1} \int_{298}^T \Delta C_p dT - \int_{298}^T (\Delta C_p/T) dT \right]. \quad (3.18)$$

Таким образом, поправка, связанная с величиной ΔC_p , выделена в квадратные скобки и представляет собой разность двух интегралов. Остается выразить эту разность через табличные величины a , b , c , c' для теплоемкостей всех реагентов и продуктов.

Сначала находим величины Δa , Δb , Δc и $\Delta c'$ как разности

$$\Delta a = \sum(\nu_i a)_{\text{прод}} - \sum(\nu_i a)_{\text{исх}}$$

(аналогично для b , c и c'). После этого выражения для ΔC_p принимают форму $\Delta C_p = \Delta a + T\Delta b + T^2\Delta c + \Delta c'/T^2$. Подстановка этого выражения в квадратные скобки формулы (3.18) приводит после взятия интегралов к следующему выражению для искомой поправки (попытайтесь найти его самостоятельно):

$$T^{-1} \int_{298}^T \Delta C_p dT - \int_{298}^T (\Delta C_p/T) dT = \\ = \Delta a [\ln(T/298) + 298/T - 1] + \Delta b [T/2 + 298^2/(2T) - 298] + \\ + \Delta c [T^2/6 + 298^3/(3T) - 298^2/2] + \Delta c' [1/(2T^2) - 1/(298T) + 1/(2 \cdot 298^2)] = \\ = \Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}.$$

Здесь зависящий только от T множитель при Δa обозначен как M_0 , при Δb как M_1 , при Δc как M_2 и при $\Delta c'$ как M_{-2} . Величины этих четырех множителей вычислены в пределах от 298 К (точнее, от 298,15 К) до всех температур вплоть до 3000 К и сведены в «Таблицы для вычисления $\Delta G_r^0(T)$ по методу Тёмкина и Шварцмана». С учетом этой поправки величину искомой энергии Гиббса при нужной температуре T находят как

$$\Delta G_r^0(T) = \Delta G_{298}^0 - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}). \quad (3.19)$$

Еще проще найти энергию Гиббса, когда известны средние теплоемкости в температурном интервале от 298 до T . Тогда величина $\Delta \bar{C}$ постоянна, в силу чего $\Delta G_r^0(T) = \Delta G_{298}^0 - T\Delta \bar{C}_p M_0$.

Найдем в качестве примера величину константы равновесия уже рассмотренной реакции синтеза аммиака при 700 К. По справочным данным для этой реакции $\Delta G_{298}^0 = -32,96$ кДж (это удвоенная величина стандартной энергии Гиббса образования моля газообразного NH_3 , так как по реакции образуется два моля аммиака из простых веществ). Величина $M_0(700)$ равна 0,2794. Кроме того, для этой реакции в данном интервале температур $\Delta \bar{C}_p = -34,04$ Дж/К, откуда

$$\begin{aligned} \Delta G_r^0(T) &= \Delta G_{298}^0 - T \Delta \bar{C}_p M_0(T) = \\ &= -32960 + 700 \cdot 34,04 \cdot 0,2794 = -26302 \text{ Дж,} \\ \ln K_p(700) &= \Delta G_r^0(700)/(RT) = 26302/(8,3145 \cdot 700) = 4,52, \end{aligned}$$

что мало отличается от приведенного выше значения 4,56.

3.4. РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Гетерогенными называются системы, содержащие несколько фаз (минимум две); очевидно, что хотя бы одна из них является конденсированной (жидкой или твердой), так как газовая фаза всегда одна (мы исключаем экзотические случаи при очень высоких давлениях). Рассмотрим реакции, которые могут происходить в таких системах. Сначала приведем несколько самых простых примеров.

1. Получение водорода железо-паровым методом, т. е. путем пропускания водяного пара над раскаленным железом: $\text{Fe}(т) + \text{H}_2\text{O}(г) = \text{FeO}(т) + \text{H}_2(г)$.
2. Обжиг известняка для получения извести: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$.
3. Разложение твердого гидросульфида аммония на аммиак и сероводород: $\text{NH}_4\text{HS} = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$.

Во всех подобных реакциях энергия Гиббса веществ, находящихся в конденсированном состоянии, не зависит от давления, так как их объем изменяется чрезвычайно слабо по сравнению с объемом газа. Поэтому константа равновесия таких систем K_p зависит только от относительных парциальных давлений компонентов газовой фазы. Соответствующие расчеты ничем не отличаются от приведенных выше за исключением того, что конденсированные фазы вообще не принимаются во внимание. Так, в реакции обжига известняка константа равновесия просто равна давлению CO_2 (в относительных единицах, т. е. по отношению к стандартному давлению).

При этом существенно, чтобы взаимная растворимость твердых веществ в условиях проведения реакции была мала, иначе необходимо будет учитывать зависимость химических потенциалов твердых фаз от их относительных количеств.

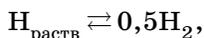
В качестве примера рассмотрим реакцию 3. Измерения показали, что при 298 К равновесное давление газов над твердой фазой составляет 66 кПа. Требуется вычислить константу равновесия.

Поскольку оба газообразных вещества образуются в эквимольных количествах, давление каждого из них составляет 33 кПа (при стандартном давлении 10^5 Па), соответственно относительные давления равны 0,33, а константа равновесия равна $K_p = 0,33^2 = 0,109$. Отсюда $\ln K_p = -2,21$ и $\Delta G^0 = 5479$ кДж.

Этот результат позволяет найти, например, величину относительного давления $p(\text{H}_2\text{S})$ в газовой фазе, если там уже первоначально находился аммиак при давлении 20 кПа. В этом случае $0,109 = p(\text{H}_2\text{S})[0,2 + p(\text{H}_2\text{S})]$, откуда $p(\text{H}_2\text{S}) = 0,245$. Абсолютная величина давления составляет 24,5 кПа.

При расчетах температурной зависимости равновесия гетерогенных реакций можно пользоваться интегральной формой уравнения изобары (3.14), так как энтальпия этих реакций, как правило, слабо зависит от температуры.

Как гетерогенную химическую реакцию можно рассматривать, в частности, процесс растворения газа в металле. При растворении водорода H_2 реакция имеет вид



где в левой части растворенный, а в правой — газообразный водород. Константа равновесия этой реакции K_p зависит только от давления водорода в газовой фазе и равна $K_p = [p(\text{H}_2)]^{1/2}$.

Из этого следует известный *закон Сивертса*: концентрация растворенного в металле водорода пропорциональна корню квадратному из его давления. В общем случае, если при переходе газа в конденсированную фазу его молярная масса уменьшается в n раз, концентрация растворенного газа пропорциональна давлению в степени $1/n$.

Расчет равновесий по спектроскопическим данным. Для многих веществ имеются спектроскопические данные, по которым можно достаточно точно вычислить термодинамические параметры (методы расчетов основываются на квантовой статистике и выходят за рамки данного учебника). Вычисленные этим способом результаты принято выражать с помощью приведенной энергии Гиббса

$$\Phi_T = [G^0(T) - H_0^0]/T. \quad (3.20)$$

В этой формуле $G^0(T)$ — стандартная энергия Гиббса при температуре T , а H_0^0 — стандартная энтальпия при абсолютном нуле (равная, согласно третьему началу термодинамики, стандартной энергии Гиббса при абсолютном нуле).

Воспользоваться формулой (3.20) для вычисления K можно с учетом того, что

$$R \ln K = -\Delta G/T = -[\Delta\Phi_T + \Delta H_0^0/T]. \quad (3.21)$$

Следовательно, для вычисления константы равновесия требуется знать величину приведенной энергии Φ_T при разных температурах

для исходных веществ и продуктов, а также величину ΔH_0^0 , т. е. энтальпию реакции при абсолютном нуле.

Задача 3.6. Выполнить расчет константы равновесия реакции $\text{C}(\text{графит}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$ при 1000 К по таблицам для $[G^0(T) - H_0^0]/T$.

Решение. Величины Φ_T для С, H_2O , СО и H_2 , приведенные в таблицах [4], составляют соответственно $-11,64$; $-196,74$; $-204,08$ и $-136,96$ Дж/(моль · К), что приводит к $\Delta\Phi_T = -132,66$ кДж/(моль · К). Аналогичный расчет для ΔH_0^0 дает $125,1$ кДж/моль. Таким образом, для данной реакции, по формуле (3.21) получаем $R \ln K_p = -[(-132\,660 + 125\,100)/1000] \approx 7,56$, откуда $K_p = \exp(7,56/8,3145) \approx 2,48$.

Величины Φ_T , как уже сказано, вычислены (весьма точно, ибо спектроскопия относится к наиболее точным методам) и табулированы, а величины ΔH_0^0 находят по стандартным энтальпиям образования ΔH_{298}^0 , с учетом теплоемкостей реагентов и продуктов от абсолютного нуля до 298 К по уравнению Кирхгофа. Эти данные уже подсчитаны и имеются в справочниках для большого массива веществ. Следует учитывать, что приводимые в таблицах данные (в том числе и по ΔH^0 при абсолютном нуле) относятся к состоянию идеального газа.

Φ_T можно вычислить и по данным о теплоемкости. Действительно, из уравнения Гиббса–Гельмгольца следует, что

$$d(G/T) = H^0 d(1/T). \quad (3.22)$$

Вычтем теперь из левой и правой сторон этого равенства соответственно левую и правую стороны вспомогательного тождества $d(H_0^0/T) = H_0^0 d(1/T)$, что дает

$$d[(G - H_0^0)/T] = (H^0 - H_0^0) d(1/T). \quad (3.23)$$

Остается проинтегрировать обе стороны этого уравнения в пределах от абсолютного нуля до T ; интеграл от левой части равен

$$[G(T) - H_0^0]/T - [(G(T) - H_0^0)/T]_{T \rightarrow 0},$$

но $[(G(T) - H_0^0)/T]_{T \rightarrow 0} = S_{T \rightarrow 0} = 0$ (согласно третьему началу термодинамики); следовательно, интеграл от левой части (3.23) равен просто $[G(T) - H_0^0]/T = \Phi_T$. Равный ему по величине интеграл от правой части равенства (3.23) составляет

$$\int (H^0 - H_0^0) d(1/T) = \int \left[\int C_p dT \right] d(1/T), \quad (3.24)$$

т. е. вычисляется по данным о теплоемкостях от 0 К до T .

При вычислении константы равновесия реакции, как обычно, находят разность $\Delta\Phi_T$ между функциями Φ_T для продуктов реакции и исходных реагентов. Чаще всего этим методом рассчитывают константы равновесий в высокотемпературной области.

В некоторых справочниках приводится несколько другой потенциал, а именно $\Phi' = [G^0(T) - H_{298}^0]/T$. Поэтому при выполнении расчетов необходимо убедиться, какая именно функция имеется в виду. Пересчет всегда легко выполнить, имея данные о теплоемкостях.

Преимуществом метода расчета с использованием приведенной энергии Гиббса является, наряду с высокой точностью данных, также сравнительно слабая зависимость этой функции от температуры, в связи с чем достаточно иметь ее значения через 100 К, а промежуточные можно находить линейной интерполяцией.

Отметим, что в методах расчета равновесий явно или неявно используется третье начало термодинамики.

В случаях, когда участником реакции является вещество, справочные данные по которому отсутствуют, пользуются многочисленными сравнительными методами расчета, которые подробно изложены в [6] и представляют, главным образом, технический интерес, хотя при разработке этих методов попутно были открыты многие важные закономерности термодинамики конкретных веществ.

Глава 4

РАСТВОРЫ

Раствором называется жидкая или твердая фаза переменного состава, состоящая из двух или более веществ (компонентов), причем соотношение между относительными долями компонентов может изменяться в определенных пределах (область гомогенности). Газообразные фазы к растворам обычно не относят (газы всегда полностью растворимы друг в друге, за исключением экзотических случаев при очень высоких давлениях). В данном разделе рассматриваются жидкие растворы, т. е. растворы твердых веществ, жидкостей и газов в жидкостях, находящиеся в состоянии термодинамического равновесия. Твердые растворы представляют собой особый случай и здесь не рассматриваются. Их образование при охлаждении жидких растворов рассмотрено в гл. 2.

4.1. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРА

Важнейшей характеристикой раствора является соотношение концентраций его компонентов. Концентрации выражают в массовых (реже — объемных) процентах, в мольных долях, в молях на 1 дм³ (литр) раствора (молярностях) и, наконец, в количестве молей на один килограмм растворителя (моляльностях). Растворителем считается компонент, находящийся в заданных условиях в жидком состоянии, а если жидких компонентов несколько, — то имеющий наибольшую концентрацию.

Общепринято концентрацию i -го компонента обозначать несколькими способами: как c_i (молярные концентрации), m_i (моляльности) и x_i (мольные доли). Раствор, содержащий одно растворенное вещество в растворителе, называют бинарным. Наиболее естественное выражение концентрации раствора — мольная доля; это соответствует относительному парциальному давлению в случае газовых смесей. Мольная доля была определена в (1.21) как отношение числа молей данного компонента к суммарному количеству молей вещества в растворе:

$$x_i = n_i / \Sigma n_j,$$

где Σn_j , общее число молей всех компонентов раствора. Очевидно, что $\Sigma x_i = 1$, а для бинарного раствора $x_1 = 1 - x_2$. Индексом 1 обычно обозначают растворитель. Если количество молей каж-

дого компонента равно его мольной доле, то в сумме получается один моль; такое количество называется одним молем раствора. Таким образом, масса моля бинарного раствора равна (в граммах) $M_1x_1 + M_2x_2 = M_1x_1 + M_2(1 - x_1)$.

Молярная концентрация (молярность) раствора c_i определяется как

$$c_i = n_i/V,$$

где V — объем раствора в дм^3 . Очевидно, что молярность одного и того же раствора при разных температурах оказывается различной, так как меняется плотность, а следовательно и общий объем раствора. Этого недостатка лишены такие способы выражения концентрации как мольная доля и моляльность.

Моляльность m_i — это количество молей растворенного вещества, отнесенное не к объему, а к массе, и не всего раствора, а только растворителя, т. е. это количество молей вещества, растворенного в одном килограмме растворителя:

$$m_i = n_i/g_1.$$

Массу растворителя мы обозначили как g_1 ; индекс «1» здесь напоминает о том, что речь идет о растворителе. Буква g обычно обозначает вес, а не массу, но буква m уже использована для моляльности.

Все эти виды концентраций нам встречались; приведем соотношения между ними. Эти соотношения между концентрациями, выраженными в различных единицах, элементарно просты; их вывод предлагается в качестве упражнения. Очевидно, что при соответствующих расчетах необходима информация о плотности ρ как растворов, так и компонентов.

В частности, для бинарных растворов

$$c_2 = 1000\rho m_2 / (1000 + m_2 M_2);$$

$$m_2 = 1000c_2 / (1000\rho - c_2 M_2);$$

$$x_2 = m_2 M_1 / (m_2 M_1 + 1000).$$

Здесь M_2 — молярная масса растворенного вещества (г/моль), ρ — плотность раствора (г/см³).

В случае разбавленных растворов эти соотношения упрощаются, причем концентрации, выраженные в различных единицах, пропорциональны друг другу. Но в общем случае, особенно для многокомпонентных растворов, лучше не пользоваться готовыми формулами, а отдельно определить: а) общий объем (или массу) всего раствора; б) количества молей (и массы) каждого из компонентов, включая растворитель. Этого достаточно для нахождения концентраций, выраженных в любой форме. При этом очень важно следить за тем, чтобы все размерности были выбраны правильно.

Иногда в технологических расчетах используют также концентрации, выраженные в граммах на литр раствора, в процентах (в граммах

на 100 г раствора), а в теоретических — в молях на кубический метр. Именно последнее выражение для концентрации соответствует системе СИ, однако в химии объем чаще выражают не в кубических метрах, а в кубических дециметрах (литрах). Не следует забывать и о том, что молярную массу обычно выражают в граммах на моль (а не в килограммах).

Задача 4.1. Имеется 1 дм³ водного раствора, содержащий $g_2 = 200$ г серной кислоты. Плотность раствора ρ составляет 1,139 г/см³. Определить его концентрацию: молярную, моляльную и в мольных долях.

Решение. Найдем количество молей H_2SO_4 в 1 дм³ раствора: $n_2 = g_2/M_2 = 200/98 = 2,041$ моль. Таким образом, $c_2 = 2,041$ моль/дм³.

Масса 1 дм³ раствора составляет 1139 г, из которых 200 г приходится на кислоту, следовательно, масса растворителя $g_1 = 1139 - 200 = 939$ г. Таким образом, моляльность раствора составляет $m_2 = n_2/g_1 = 2,041/0,939 = 2,173$ моль/кг.

Найдем теперь количество молей H_2O : $n_1 = g_1/M_1 = 939/18 = 52,17$ моль. Итак, мольная доля серной кислоты составляет $x_2 = n_2/(n_1 + n_2) = 2,173/54,34 = 0,0400$, или 4%.

Некоторые свойства растворов зависят в основном от концентраций компонентов, а не от их химической природы; такие свойства называют *коллигативными*. К таким свойствам относятся изменение температур кипения и замерзания растворов по сравнению с чистым растворителем, а также осмотическое давление. Коллигативные свойства растворов рассмотрены в п. 4.12 и 4.15.

4.2. ЭНТАЛЬПИЯ РАСТВОРЕНИЯ

Идеальные растворы образуются из своих компонентов без выделения или поглощения тепла. Но образование неидеальных растворов (за исключением так называемых атермальных растворов, см. п. 4.7) сопровождается тепловыми явлениями. Поскольку жидкие растворы образуются чаще всего при постоянном давлении, обычно определяют величину энтальпии растворения ΔH , или энтальпии смешения. Она зависит от концентраций компонентов, а также от того, вводится растворяемое вещество в чистый растворитель или в раствор с какой-то концентрацией. Энтальпия растворения может быть как положительной, так и отрицательной.

В связи с этим вводится несколько взаимосвязанных понятий.

Интегральная теплота (энтальпия) растворения ΔH_n — это теплота, выделяемая при смешении одного моля вещества с n молями чистого растворителя. Величина ΔH_n по-разному зависит от n в различных случаях и может, в частности, менять знак. Определяют ее экспериментально.

Дифференциальная теплота растворения — это, по определению, величина

$$\Delta H_2 = (d\Delta H/dn_2)_{p,T,n_1}. \quad (4.1)$$

Эта величина равносильна теплоте растворения одного моля вещества 2 в очень большом количестве раствора (не растворителя!), содержащего n_2 молей растворенного вещества на n_1 молей растворителя.

Такая же производная, как в правой части (4.1), но относящаяся к растворителю (вещество 1), т. е.

$$\Delta H_1 = (d\Delta H/dn_1)_{p,T,n_2}, \quad (4.2)$$

носит название **дифференциальной теплоты разбавления**.

Обе последние величины можно получить из экспериментальных данных об интегральной теплоте путем дифференцирования.

Дифференциальная теплота разбавления соответствует изменению интегральной теплоты растворения моля вещества 2 при бесконечно малом изменении количества растворителя 1, в пересчете на моль растворителя. Очевидно, что эта величина при бесконечном разбавлении стремится к нулю.

Дифференциальная теплота растворения ΔH_2 связана с интегральной теплотой и теплотой разбавления простым соотношением

$$\Delta H_2 = \Delta H_n - n\Delta H_1. \quad (4.3)$$

Различают **первую** и **последнюю** теплоты растворения: это соответственно теплота растворения в чистом растворе и в растворе почти насыщенном. Их величины могут сильно различаться, в том числе даже по знаку.

В справочниках обычно приводят интегральные теплоты растворения различных количеств растворенного вещества на моль или на килограмм растворителя — от чистого растворителя и вплоть до насыщенного раствора. По этим данным можно рассчитать тепловые эффекты при самых разнообразных изменениях концентраций растворов.

Задача 4.2. Найти теплоту разбавления $\Delta H_{\text{разб}}$ 24%-го раствора NaOH водой до концентрации 0,5% (в пересчете на моль щелочи).

Решение. Сначала находим количество молей воды на один моль щелочи в исходном и конечном растворах. В исходном растворе имеется 240 г щелочи на 760 г воды, т. е. $n_2 = 240/40 = 6$ моль, $n_1 = 760/18 = 42$ моль, $n_{\text{нач}} = n_1/n_2 = 7$. В конечном растворе аналогично находим $n_{\text{кон}} = n_1/n_2 = 442$.

Интегральные энтальпии растворения NaOH для вычисленных концентраций находим из справочных данных [4]: для конечного раствора это $(\Delta H_n)_{\text{кон}} = -42,34$ кДж/моль, для начального раствора

это $(\Delta H_n)_{\text{нач}} = -40,90$ кДж/моль. Таким образом, искомая величина равна их разности

$$\Delta H_{\text{разб}} = -42,34 - (-40,90) = -1,44 \text{ кДж/моль.}$$

Итак, в данном случае при разведении раствора тепло выделяется.

4.3. РАСТВОРИМОСТЬ. ЗАКОН ГЕНРИ

Концентрации реально существующих растворов могут находиться в определенных пределах. Лишь в отдельных случаях вещества неограниченно растворяются одно в другом — обычно это вещества сходного строения (старинное правило — «подобное растворяется в подобном»). Примером такой пары веществ являются этанол и вода. Но в большинстве случаев имеет место определенный предел растворимости, другими словами, это максимальная концентрация, выше которой вещество не может растворяться в данном растворителе. Такой раствор называется *насыщенным*, а концентрация насыщенного раствора называется просто *растворимостью*. Вопросы растворимости и ее зависимости от температуры отчасти обсуждались в гл. 2, где рассматривалось уравнение Шредера. Здесь мы отметим дополнительно, что взаимная растворимость жидкостей является ограниченной — как вещества 1 в веществе 2, так и наоборот — довольно часто. Подобные случаи удобно рассматривать с помощью диаграмм в координатах состав раствора—температура.

В качестве примера рисунок 4.1 иллюстрирует растворимость фенола в воде; например, при температуре T_1 точка *a* показывает предельную растворимость фенола в воде, а точка *b* — предельную растворимость воды в феноле. Если смешать равные части воды и фенола, то произойдет расслоение — возникнут две жидких фазы, каждая из которых является насыщенным раствором (фенола в воде

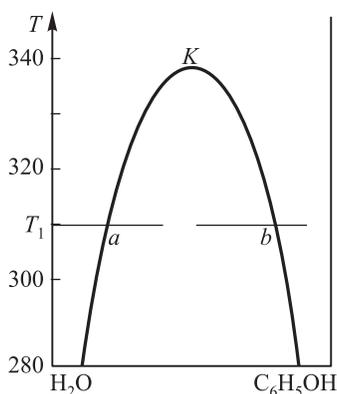


Рис. 4.1. Взаимная растворимость в системе вода—фенол

и воды в феноле). С повышением температуры в данном случае взаимные растворимости повышаются, и наконец достигается точка K , которой соответствует критическая температура смешения (около 340 К), выше которой компоненты неограниченно растворимы друг в друге.

Обратим внимание на аналогию этого случая с критической температурой в случае равновесий жидкость–газ: здесь точно так же при $T < T_k$ происходит переход системы в двухфазное состояние. Сходство этих двух ситуаций больше, чем представляется на первый взгляд, но мы не имеем возможности на этом останавливаться.

Интересным случаем является растворимость никотина в воде; для этой системы существуют как верхняя, так и нижняя критические температуры, в промежутке между которыми наблюдается ограниченная растворимость этих компонентов.

Разные типы зависимости растворимости от температуры связаны со знаком теплового эффекта растворения: при $\Delta H > 0$ (поглощение тепла), растворимость повышается с температурой, и наоборот — в соответствии с принципом Ле Шателье.

Вообще, разделение (расслоение) жидкости на две жидкие фазы происходит только тогда, когда оно приводит к уменьшению энергии Гиббса всей системы. Если, например, зависимость энергии Гиббса от состава раствора имеет вид, показанный на рис. 4.2, то в области от точки a до точки b раствор расслаивается, так как, например, в точке d он неустойчив: его энергия выше, чем энергия двухфазной системы, показанная наклонным пунктиром. Условие отсутствия расслоения раствора (т. е. неограниченной растворимости компонентов) есть

$$d^2G/dx^2 > 0. \quad (4.4)$$

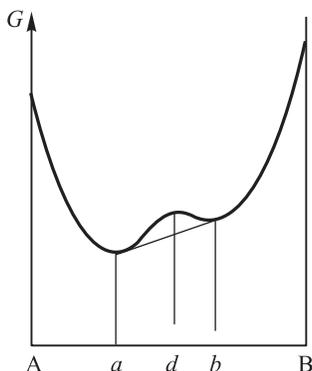


Рис. 4.2. Энергия Гиббса растворов систем А–В. Выпуклая часть кривой соответствует неустойчивой системе

Это означает, что кривая зависимости энергии Гиббса от состава в случае устойчивых систем всегда обращена выпуклостью к оси составов.

Особым случаем является растворение газов в жидкостях.

В сильно нагретых жидкостях растворимость газов почти всегда меньше, чем в холодных; поэтому нагреванием часто пользуются для удаления растворенного газа. Это означает, что растворение газов обычно происходит с выделением тепла.

Кроме того, растворение газа всегда сопровождается резким уменьшением объема системы: парциальный молярный объем растворенного газа много меньше его объема в газообразном виде. По этой причине (опять-таки в соответствии с принципом Ле Шателье) растворимость газов в жидкостях всегда возрастает при повышении давления. В сильно разбавленных растворах наблюдается пропорциональность между концентрацией насыщенного газового раствора и давлением газа над раствором. Этот экспериментально обнаруженный факт называется **законом Генри**.

Таким образом, закон Генри можно выразить как

$$p_2 = k_{\Gamma} x_2, \quad (4.5)$$

где k_{Γ} называется константой Генри.

Закон Генри можно записать и для концентраций c и m , но тогда константы k_{Γ} будут другими.

Закон Генри можно трактовать двояко: а) как пропорциональность растворимости газа его давлению над раствором; б) как пропорциональность парциального давления растворенного газа его концентрации. Обе трактовки равнозначны.

Качественное объяснение закона Генри состоит в следующем. В сильно разбавленных (в пределе — в бесконечно разбавленных) растворах каждая молекула растворенного вещества 2 окружена почти исключительно молекулами растворителя 1. Поэтому изменение энергии при переносе вещества из чистой фазы 2 в раствор для всех молекул 2 одинаково, и поэтому в сумме пропорционально количеству перенесенного вещества. Однако оно, вообще говоря, не равно нулю! Поэтому энтальпия системы при образовании такого раствора изменяется, и, следовательно, бесконечно разбавленный раствор не обязательно является идеальным (это значит, что он не соответствует определению идеального раствора, у которого $\Delta H = 0$).

Закон Генри *не* соблюдается в тех случаях, когда растворение вещества сопровождается изменением его молекулярной массы. Например, при растворении азота или водорода в металлах (жидких и твердых) происходит диссоциация двухатомных молекул на атомы. В этом случае растворимость оказывается пропорциональной корню квадратному из давления газа (закон Сивертса, см. гл. 3). Заметим, кроме того, что растворимость газов в жидкостях зависит от присутствия третьих веществ — она может как уменьшаться, так и возрастать.

В предыдущих абзацах говорилось о сильно разбавленных и (в пределе) бесконечно разбавленных растворах, для которых $x_2 \rightarrow 0$. Фактически речь обычно идет о растворах с мольной долей растворенного вещества $x_2 < 0,01$.

4.4. ЗАКОН РАУЛЯ. ИДЕАЛЬНЫЕ И РЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

Закон, экспериментально установленный в 1884 г. Ф. Раулем, как и закон Генри, связывает концентрацию компонента в бинарном растворе с давлением его насыщенного пара, но в первую очередь — с давлением насыщенного пара растворителя (в дальнейшем слово «насыщенный» будет опускаться). Выполняется этот закон в случае идеальных растворов и, более того, может быть принят в качестве определения идеального раствора. Действительно, представление об идеальном растворе должно быть связано с каким-либо измеримым свойством этого раствора; в качестве такого свойства выбран состав его насыщенного пара.

Если постоянными (заданными) являются два параметра: температура и состав двухкомпонентного раствора ($K=2$), то система, включающая газообразную фазу, равновесную с этим раствором ($\Phi=2$), является по правилу фаз невариантной. Следовательно, состав газовой фазы также однозначно определен. Об этом составе и говорит закон Рауля.

В формульном виде *закон Рауля* записывается как

$$p_i = x_i p_i^0, \quad (4.6)$$

где p_i — парциальное давление компонента в газе, x_i — его мольная доля в растворе, а p_i^0 — давление пара компонента над его чистой жидкой фазой.

Словесная формулировка: парциальное давление i -го компонента пропорционально его мольной доле в растворе, причем коэффициент пропорциональности равен давлению пара чистого компонента i . Обычно этот закон хорошо соблюдается для относительно разбавленных растворов и притом в отношении давления пара растворителя, а не растворенного вещества. Поэтому закон Рауля для двухкомпонентных систем часто формулируют так: относительное понижение давления пара чистого растворителя пропорционально мольной доле растворенного вещества:

$$(p_1^0 - p_1)/p_1^0 = x_2. \quad (4.7)$$

В таком виде закон Рауля относится к разбавленным растворам твердых веществ в летучих растворителях. При низких концентрациях он хорошо выполняется даже в сильно неидеальных системах.

Растворы, для которых закон точно выполняется во всем диапазоне концентраций, и называют *идеальными*. Идеальными чаще всего являются растворы, образованные компонентами сходной химической

природы, например, растворы хлорбензола в бромбензоле, тяжелой воды в обычной воде, толуола в бензоле. Поскольку суммарное давление над раствором аддитивно складывается из парциальных давлений компонентов (закон Дальтона), то графически закон Рауля для бинарного раствора характеризуется графиками на рис. 4.3. В случае раствора нелетучего вещества его парциальное давление над раствором во всем диапазоне мольных долей равно нулю.

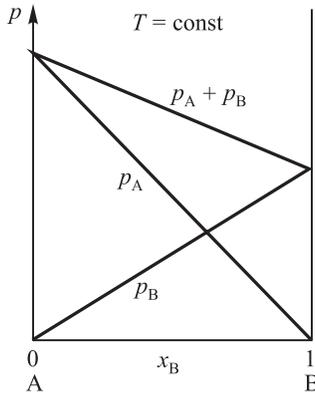


Рис. 4.3. Закон Рауля для идеального раствора: зависимости парциальных давлений компонентов А и В от их мольных долей

По этой причине общее давление пара над водным раствором, например метанола (весьма летучего), выше, чем над чистой водой (это видно непосредственно из рис. 4.3), а давление водяного пара над раствором глюкозы (нелетучей) — ниже.

Образование идеальных растворов происходит без каких-либо тепловых эффектов, т. е. без изменения энтальпии (по сравнению с суммой энтальпий компонентов), а также без изменения объема. Однако энтропия при образовании идеального раствора возрастает; это энтропия смешения, как и в случае газов; по этой причине энергия Гиббса идеального раствора меньше суммы энергий Гиббса компонентов.

Необходимо заметить, что показанная на рисунке строго линейная зависимость давления газовой фазы от состава раствора (для широкого диапазона состава растворов) соблюдается только для мольных долей; в некоторых справочниках составы смесей даются в массовых долях, и тогда линейность не соблюдается и для идеальных растворов.

В большей части реальных систем закон Рауля не выполняется, однако отклонения от этого закона позволяют сделать важные заключения о характере систем.

Задача 4.3. Раствор бензол–толуол можно считать идеальным. При температуре 363 К давления паров чистых бензола и толуола

составляют соответственно 136 кПа и 54 кПа. Вычислить состав раствора, который будет при давлении 100 кПа кипеть при 363 К, а также соответствующий состав пара.

Решение. Пусть искомая мольная доля бензола в растворе равна x_1 , а доля толуола $(1 - x_1)$. Тогда по закону Рауля

$$100 = 136x_1 + 54(1 - x_1),$$

откуда мольная доля бензола $x_1 = 0,56$, мольная доля толуола $1 - 0,56 = 0,44$.

Мольная доля бензола y_1 в газовой фазе составляет с учетом (4.6):

$$y_1 = p_1/p_{\text{общ}} = x_1 p_1^0/p_{\text{общ}} = 0,56 \cdot 136/100 = 0,76.$$

Этот результат показывает, что газовая фаза содержит более высокую долю компонента с более высоким собственным давлением пара.

Обратим внимание, что мольные доли в газовой фазе принято обозначать буквой y , а не x , как в случае жидкой фазы.

4.5. ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАКОНА РАУЛЯ

Когда парциальное давление компонента оказывается ниже, чем это следует из закона Рауля, говорят об отрицательных отклонениях от этого закона, в противном случае — о положительных отклонениях. В последнем случае средняя потенциальная энергия молекул в растворе меньше (по абсолютной величине), чем в чистых компонентах, в первом — больше.

Положительные отклонения характерны для систем, в которых одинаковые молекулы притягиваются друг к другу сильнее, чем разнородные (примеры: бензол–ацетон, вода–этанол). В таких растворах нередко образуются димеры и более крупные ассоциаты из одинаковых молекул, а процесс растворения сопровождается поглощением тепла. Напротив, в системах, где разнородные молекулы притягиваются более сильно, нежели одинаковые, наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля, а растворение сопровождается выделением тепла. Примеры таких систем: бензол–хлороформ, вода–хлороводород.

Указанные отклонения в бинарных системах изображены графически на рис. 4.4 и 4.6.

Говоря об отклонениях от закона Рауля, необходимо вспомнить о похожем на него законе Генри. По закону Рауля, для растворенного вещества $p_2 = p_2^0 x_2$, а по закону Генри $p_2 = k_T x_2$. Но k_T , вообще говоря, не равно p_2^0 . Коэффициент Генри может быть как больше, так и меньше давления насыщенного пара растворенного вещества в чистом виде.

Этот факт как раз и связан с тем, что сильно разбавленный раствор не обязательно является идеальным; если в каком-то бесконечно разбавленном растворе константа Генри равна p_i^0 , то такой раствор

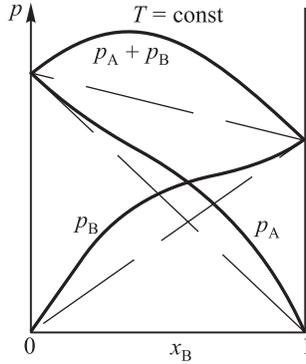


Рис. 4.4. Система с положительными отклонениями от закона Рауля. Суммарное давление в данном случае проходит через максимум

одновременно является идеальным. Другими словами, идеальным системам отвечает прямая пропорциональность парциального давления компонента в газе его мольной доле в растворе, однако при низких содержаниях растворенного компонента пропорциональность имеет место и для неидеальных систем, хотя и с другим коэффициентом пропорциональности (закон Генри).

По этой причине, если обратиться к рис. 4.5, в силу закона Генри отклонения кривых от закона Рауля для растворенного компонента начинаются уже при самых низких его концентрациях (область I) и далее распространяются на всю область составов. Отклонения могут быть как положительными, так и отрицательными, в зависимости от величины константы Генри. В то же время в области I для растворителя отклонений не наблюдается.

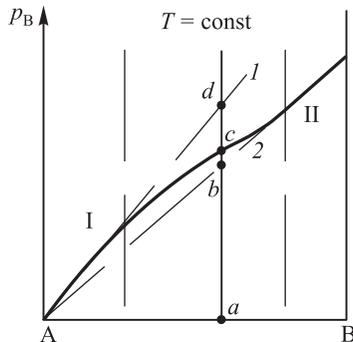


Рис. 4.5. В области концентраций I соблюдается закон Генри для компонента B, в области II — закон Рауля. При стандартизации по закону Рауля коэффициент активности B при составе, соответствующем точке a , равен отношению $\gamma = ac/ab$, при стандартизации по закону Генри $\gamma = ac/ad$

Резюмируя, можно утверждать, что в бесконечно разбавленных растворах для растворенного вещества действует закон Генри, а для растворителя — закон Рауля. В п. 4.8 это будет показано строго.

Обратим внимание еще и на то, что при достаточно сильных отклонениях от идеальности зависимость суммарного давления пара от состава раствора может проходить через максимум (см. рис. 4.4) или через минимум, как это показано на рис. 4.6 (однако не может иметь перегибов).

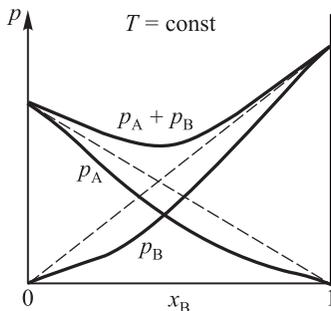


Рис. 4.6. Система с отрицательными отклонениями от закона Рауля

Задача 4.4. В системе вода–ацетон при мольной доле ацетона в растворе $x_2 = 0,32$ парциальное давление ацетона в газовой фазе при 298 К составляет 20,2 кПа, в то время как при той же температуре давление пара над чистым ацетоном 30,6 кПа. Определить знак отклонения от закона Рауля.

Решение. В соответствии с законом Рауля давление паров ацетона в растворе должно составлять $30,6 \cdot 0,32 = 9,8$ кПа, следовательно реальное давление более чем вдвое больше. Отклонения положительные.

4.6. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ

Для описания состояния частиц в растворах используется ряд связанных друг с другом величин, важнейшими из которых являются молярная и моляльная концентрация. Однако для построения термодинамики таких систем необходимо от концентрации перейти к величине химического потенциала каждого компонента раствора. Займемся этой задачей.

Как было показано в гл. 1, при равновесии химический потенциал любого компонента одинаков во всех сосуществующих фазах. Следовательно, химический потенциал компонента раствора равен его химическому потенциалу в равновесной газовой фазе. Если считать

насыщенный пар идеальным газом, то, согласно (1.119), получаем зависимость химического потенциала i -го компонента от давления

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(p_i/p_i^0) \quad (4.8)$$

(напоминаем, что под знаком логарифма стоят относительные, т. е. безразмерные величины, полученные отношением к стандартному давлению p_i^0). Фактически под p_i здесь подразумеваются активности a_i в идеальном растворе.

Но, как только что было установлено, для идеального раствора $p_i = x_i p_i^0$, и поэтому

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i. \quad (4.9)$$

Первое слагаемое здесь представляет собой химический потенциал чистого компонента, а эта величина зависит только от температуры, как установлено в гл. 2. Таким образом, формула (4.9) дает зависимость химического потенциала как от температуры, так и от состава раствора. На основе этой формулы строится термодинамика идеальных растворов.

Однако идеальными — да и то не всегда — бывают сильно разбавленные растворы. Эксперимент показывает, что отклонения от закона Рауля бывают значительными. И поэтому далеко не всегда можно пользоваться величинами, относящимися к бесконечно разбавленным растворам. Для строгих термодинамических расчетов требуются величины (например, проводимости, коэффициенты диффузии, потенциалы и т. д.), относящиеся к растворам с достаточно высокой концентрацией. Здесь чаще всего и возникают трудности, обусловленные неидеальностью растворов.

В неидеальном растворе химический потенциал компонента по формуле (4.9) находить нельзя, однако формула (4.8) остается справедливой, что позволяет определить μ_i по данным о давлении пара.

Изменение энергии Гиббса при образовании бинарного раствора (т. е. при смешении компонентов) равно

$$\Delta G_{\text{см}} = RT[x_1 \ln(p_1/p_1^0) + x_2 \ln(p_2/p_2^0)].$$

Изменение энтропии при смешении находят дифференцированием $\Delta G_{\text{см}}$ по температуре при постоянном давлении, а изменение энтальпии соответственно как

$$\Delta H_{\text{см}} = -T^2[\partial(\Delta G_{\text{см}}/T)\partial T]_p.$$

Неидеальность растворов, как уже было сказано, является следствием межмолекулярных взаимодействий. Даже в газах при достаточно высоких давлениях этими взаимодействиями нельзя пренебрегать, что выражается в использовании, например, уравнения Ван-дер-Ваальса вместо уравнения Клапейрона–Менделеева в качестве уравнения состояния реального газа. Тем более такие взаимодействия важны в случае жидких растворов.

Как уже отмечалось в гл. 1, возможны два принципиально различных подхода к решению этой проблемы. Первый аналогичен подходу Ван-дер-Ваальса и состоит в конкретном учете взаимодействий частиц и их размеров, хотя в случае жидкостей это требует значительно более сложных модельных расчетов. Второй подход, который оказывался до настоящего времени более плодотворным (в связи с трудностью расчетов по первому методу) связан с именем Г. Льюиса, который предложил учитывать неидеальность с помощью так называемых коэффициентов активности, которые находят экспериментально (или оценивают теоретически).

Активность a_i и коэффициент активности γ_i компонента связаны с его мольной долей x_i как

$$\gamma_i = a_i/x_i. \quad (4.10)$$

Таким образом, коэффициент активности показывает, во сколько раз активность данного компонента в данном растворе отличается от мольной доли.

Коэффициенты активности фактически представляют собой поправочные коэффициенты, описывающие отклонения от идеальности. Они служат для того, чтобы термодинамические соотношения для неидеальных систем сохранили простые формы, пригодные для идеальных. Находят коэффициенты активности по экспериментальным данным. **Коэффициент активности данного типа частиц определяется работой по переводу их из идеальной системы в реальную:** $W = RT \ln \gamma_i$.

Итак, согласно (4.9) и (4.10), в терминах активности химический потенциал компонента в растворе равен

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i. \quad (4.11)$$

В случае идеальных растворов $\ln \gamma_i = 0$.

Для давления пара компонента реального раствора

$$p_{\text{реал}} = \gamma x p^0. \quad (4.12)$$

Таким образом, коэффициент активности (и активность) компонента в растворе можно определить из зависимости парциального давления пара этого компонента над реальным раствором от мольной доли как

$$\gamma = p_{\text{реал}}/(x p^0), \quad (4.13)$$

а активность определяется как $a = (\mu - \mu^0)/(RT)$.

Задача 4.5. Определить коэффициент активности ацетона в водном растворе по данным предыдущей задачи.

Решение. По формуле (4.13) $\gamma = p_{\text{реал}}/(x p^0) = 20,2/9,8 = 2,06$.

4.7. СТАНДАРТНЫЕ СОСТОЯНИЯ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА. ТИПЫ РАСТВОРОВ

Уравнение (4.9) позволяет выбрать точку отсчета для химического потенциала растворителя. Действительно, поскольку система находится в равновесии, химический потенциал чистого растворителя (индекс 1) равен таковому в газовой фазе над чистым растворителем:

$$\mu_1(T) = \mu_1^0(T) + RT \ln p_1^0.$$

Оказывается удобным выбрать этот потенциал за нулевой. Тогда получается, что химический потенциал растворителя в идеальном растворе с его мольной долей x_1 равен

$$\mu_1 = RT \ln x_1, \quad (4.14)$$

а в реальном растворе

$$\mu_1 = RT \ln a_1 = RT \ln x_1 + RT \ln \gamma_1. \quad (4.15)$$

Принято говорить, что в данном случае состояние чистого растворителя принято за стандартное. Стандартным состоянием считается такое состояние, которому приписан нулевой уровень химического потенциала или, что то же самое, единичная величина активности.

В случае бинарных растворов для каждого из компонентов в качестве стандартного состояния можно выбрать состояние чистой жидкости, т. е. для второго компонента, как и для первого, $\mu_2 = RT \ln x_2 + RT \ln \gamma_2$. Такой выбор стандартных состояний называется симметричным выбором. Активность индивидуальных компонентов в чистом состоянии считается равной единице, мольные доли каждого при этом также равны единице, а коэффициенты активности γ_1 и γ_2 стремятся к единице соответственно при $x_1 \rightarrow 1$ и $x_2 \rightarrow 1$. При других концентрациях коэффициенты активности находят по уравнению (4.13).

Однако для растворенных веществ часто оказывается более удобным выбор другого стандартного состояния. Принимается, что в разбавленных растворах коэффициент активности растворенного вещества по мере разбавления стремится к единице: $\gamma_2 \rightarrow 1$ при $x_2 \rightarrow 0$. Тогда стандартное состояние уже не соответствует чистому растворенному компоненту, а является гипотетическим, несуществующим состоянием, в котором растворенное вещество при мольной доле, равной единице, имеет свойства бесконечно разбавленного раствора.

Если для растворенного вещества выбрано такое стандартное состояние, а для растворителя — состояние чистого вещества, то говорят о несимметричном выборе стандартных состояний.

Разница между двумя рассмотренными стандартными состояниями состоит еще и в следующем. Коэффициенты активности в первом случае определяются как отношение парциального давления в газовой фазе к идеальному давлению, соответствующему закону Рауля, т. е.

по уравнению (4.13), откуда $\gamma = p_{\text{реал}} / (xp^0)$. Во втором случае (для растворенного вещества) коэффициент активности равен отношению реального парциального давления (при данной концентрации) к тому давлению, которое должно наблюдаться при соблюдении закона Генри вплоть до данной концентрации, т. е. $\gamma = p_{\text{реал}} / (xk_{\text{Г}})$, как это показано на рис. 4.5. Из этого рисунка видно также, что коэффициент активности при таком выборе стандартного состояния стремится к единице по мере разбавления раствора.

Некоторые методы нахождения фугитивностей и активностей подробнее рассмотрены в приложении 4.1.

До сих пор речь шла о концентрациях, выраженных в мольных долях; но в случае растворенного вещества (особенно твердого) его концентрацию часто выражают в виде молярности. Тогда второе стандартное состояние соответствует одномолярному раствору $c = 1$ (гипотетическому, со свойствами идеального раствора, поэтому в данном состоянии $a = 1$). Очевидно, что коэффициенты активности зависят от выбора шкалы концентраций (c , m или x) и могут быть пересчитаны один в другой. В сильно разбавленных растворах коэффициенты активности, найденные в разных шкалах, т. е. γ_c , γ_m и γ_x пропорциональны друг другу.

Таким образом, при расчетах необходимо обращать внимание на то, какое в конкретном случае выбрано стандартное состояние.

Возвращаясь теперь к энергии Гиббса бинарного раствора, мы можем видеть, что в случае неидеальной системы она отличается от идеальной на $RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$. Эту величину называют **избыточной энергией Гиббса** и обозначают $G_{\text{изб}}$. В разных системах $G_{\text{изб}}$ поразному зависит от их температуры и состава, что связано с разным поведением энтропии и энтальпии при образовании раствора из компонентов. Если энтропия смешения такая же, как в идеальном растворе, но имеется ненулевая энтальпия смешения, то раствор называют **регулярным**. В противоположном случае (нулевая энтальпия смешения, но наличие избыточной энтропии) раствор называется **атермальным**.

При расчетах термодинамических функций растворов избыточную энергию Гиббса выражают в виде различных модельных функций; об этом уже было сказано в п. 2.6.

4.8. УРАВНЕНИЕ ДЮГЕМА–МАРГУЛЕСА

Представляет интерес установление связи между парциальными давлениями компонентов раствора в насыщенном паре, а также между их химическими потенциалами. Для этого будем исходить из уравнения Гиббса–Дюгема в форме

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0; \quad (p, T = \text{const}). \quad (4.16)$$

Химический потенциал компонента реального раствора, как видно из (4.15), связан с его активностью в этом растворе соотношением

$$d\mu_i = RTd(\ln a_i),$$

что после подстановки в уравнение Гиббса–Дюгема дает

$$x_1 d(\ln a_1) + x_2 d(\ln a_2) = 0,$$

откуда с учетом соотношений $\ln a_i = \ln \gamma_i + \ln x_i$, а также $x_2 = 1 - x_1$ и $dx_2 = -dx_1$ следует, что

$$x_1 d(\ln \gamma_1) - x_2 d(\ln \gamma_2) = 0. \quad (4.17)$$

В результате получаем уравнение

$$d(\ln \gamma_1) = -(x_2/x_1)d(\ln \gamma_2). \quad (4.18)$$

С использованием этого уравнения, которое фактически является одним из видов уравнения Гиббса–Дюгема, можно найти, например, величину a_2 (или γ_2), если каким-либо способом определены соответствующие величины для первого компонента.

Перейдем теперь к парциальным давлениям компонентов раствора в насыщенном паре. При постоянной температуре химический потенциал насыщенного пара выражается через его фугитивность как

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln f_i. \quad (4.19)$$

Отсюда $d\mu_i = RTd(\ln f_i)$ и, подставляя это выражение в (4.16), получаем

$$d(\ln f_2)/d(\ln f_1) = -(x_1/x_2) = -[(1 - x_2)/x_2]. \quad (4.20)$$

Уравнение (4.20) известно как уравнение Гиббса–Дюгема–Маргулеса. Оно является частным случаем уравнения Гиббса–Дюгема и применимо в данной форме к любым бинарным растворам. В случае идеальных растворов величины фугитивностей в уравнении заменяются соответствующими давлениями.

Данное уравнение очень удобно для проверки многих экспериментальных данных. Если для одного из компонентов известна зависимость парциального давления в газовой фазе от состава раствора, то для второго компонента достаточно иметь всего одну точку (давление при определенном составе), чтобы по уравнению (4.20) полностью восстановить всю зависимость f_2 от x_2 .

Уравнение (4.20) можно записать и в другой форме, а именно (для идеального газа):

$$(dp_2/dx_2)/(p_2/x_2) = (dp_1/dx_1)/(p_1/x_1). \quad (4.21)$$

Из этого уравнения следуют несколько важных выводов, касающихся формы зависимостей общего и парциального давлений от состава раствора. Приведем их без доказательства.

1. Если зависимость парциальных давлений одного компонента от состава линейна, то линейна и зависимость для второго

- компонента. Из этого, в частности, следует, что если один из компонентов подчиняется закону Рауля, то второй должен (в этой же области концентраций) подчиняться закону Генри.
2. Если зависимость суммарного давления от состава линейна, то обе зависимости для парциальных давлений будут также линейными, и раствор является идеальным.
 3. Если кривая общего давления имеет максимум или минимум, то при соответствующих составах раствора угловые коэффициенты парциальных зависимостей равны и противоположны по знаку.
 4. Кривая общего давления не может иметь точек перегиба; это следствие доказывается двукратным дифференцированием зависимости $p(x)$.
 5. Уравнение (4.21) устанавливает равенство отношения наклонов касательных к двум кривым $p(x)$ отношению наклонов p/x в любой точке кривых. Это является дополнительным критерием проверки точности экспериментальных данных по раздельному определению парциальных давлений компонентов.

4.9. ДИАГРАММЫ СОСТАВ–ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ И ДРУГИЕ ТИПЫ ДИАГРАММ ДЛЯ РАСТВОРОВ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

До сих пор мы рассматривали диаграммы зависимости парциальных давлений и суммарного давления пара над жидкими двухкомпонентными растворами. Кроме таких диаграмм, бывает удобно рассмотреть зависимости температуры кипения раствора от его состава, а также состава газообразной фазы от состава жидкой фазы. Рассмотрим сначала диаграмму состав–температура кипения.

Допустим для простоты, что система является идеальной и поэтому можно исходить из закона Рауля. Как это принято, обозначим мольные доли компонентов в равновесной с раствором газовой фазе через y_1 и y_2 , а в жидкой, как и ранее, x_1 и x_2 . Тогда для второго компонента:

$$y_2 = p_2 / (p_1 + p_2) = x_2 p_2^0 / (x_1 p_1^0 + x_2 p_2^0).$$

Выразим теперь правую часть этого равенства через x_2 :

$$y_2 = x_2 / [(1 - x_2)(p_1^0 / p_2^0) + x_2]. \quad (4.22)$$

Это уравнение показывает, что при $p_1^0 = p_2^0$ мольные доли компонентов в жидкой и газообразной фазах одинаковы. В общем случае $p_1^0 \neq p_2^0$, и тогда имеет место неравенство $x_i \neq y_i$. Кроме того, из (4.22) можно видеть, что при увеличении x_2 возрастает и y_2 . Следовательно обе парциальные кривые для давлений паров компонентов являются возрастающими функциями их концентрации в растворе: $dp_i/dx_i > 0$.

Обратимся теперь к уравнению (4.20); для простоты пренебрежем отличием коэффициентов активности от единицы. Тогда

$$d(\ln p_2) / d(\ln p_1) = -[(1 - x_2) / x_2], \quad (4.23)$$

откуда

$$d(\ln p_1) = -(x_2/x_1)d(\ln p_2)$$

(это также одна из распространенных форм уравнения Гиббса–Дюгема–Маргулеса).

Поскольку $d(\ln p) = dp/p$, то (4.23) переходит в $dp_1/p_1 = -[x_2/(1-x_2)]dp_2/p_2$.

После простых алгебраических преобразований с учетом того, что суммарное давление равно сумме парциальных давлений (закон Дальтона), получаем

$$dp/dx_2 = \{1 - [x_2(1-y_2)]/[y_2(1-x_2)]\}dp_2/dx_2. \quad (4.24)$$

Но только что было установлено, что $dp_2/dx_2 > 0$. Поэтому выражение в фигурных скобках имеет тот же знак, что и dp/dx_2 (напоминаем, что под p подразумевается суммарное давление).

Это означает, что при $dp/dx_2 > 0$

$$[x_2(1-y_2)]/[y_2(1-x_2)] < 1,$$

следовательно, $x_2 < y_2$. Наоборот, при $dp/dx_2 < 0$ $x_2 > y_2$.

Этому результату полностью соответствуют **законы Коновалова**. Заключаются они в следующем.

1. В равновесной системе газообразная фаза обогащена (по сравнению с жидкостью) тем компонентом, прибавление которого к системе повышает давление пара.
2. Если зависимость $p(x)$ имеет минимум или максимум, то при этом составы жидкой и газообразной фаз совпадают (такие составы называют **азеотропными**).
3. Как первое, так и второе правило следуют из уравнения (4.24).

Законы Коновалова можно вывести из уравнения Ван-дер-Ваальса (2.45) для двухкомпонентных систем. Предлагаем читателю попытаться это сделать самостоятельно.

На рисунке 4.7 показана соответствующая идеальной системе зависимость давления газа от состава жидкости. Прямые p_A и p_B показывают парциальные давления компонентов. Видно, что если взять состав жидкости, соответствующий точке a , то при этом суммарное давление равно p^* , а давления паров компонентов p_1 и p_2 равны друг другу: $p_1 = p_2 = p^*/2$. Поэтому, если по оси составов откладывать мольные доли не жидкости, а пара, то это же общее давление p^* будет соответствовать составу пара, обозначенному точкой b . Если аналогичное построение выполнить для всех составов, то мы получим всю диаграмму, показанную на рисунке. В то время как кривая 1 представляет собой, как на предыдущих рисунках, зависимость суммарного давления пара от состава жидкости, то кривая 2 (нижняя кривая) представляет собой зависимость давления пара от его (пара!) состава. Легко видеть, что пар во всей области обогащен тем компонентом, давление пара которого (в чистом виде) выше, в соответствии с 1-м законом Коновалова.

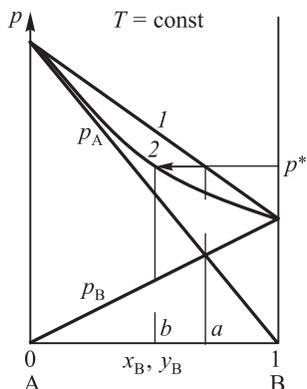


Рис. 4.7. Построение зависимости суммарного давления пара от его состава (т. е. от y_B)

В случае неидеальной системы верхняя линия уже не будет прямой, а диаграмма примет вид, показанный на рис. 4.8 (для данной системы отклонения от закона Рауля положительны).

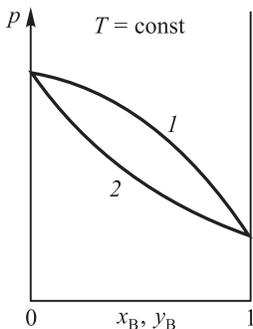


Рис. 4.8. Зависимость давления от x_B и y_B при положительных отклонениях от закона Рауля

Рисунки 4.3–4.8 построены для некоторой постоянной температуры. В случае постоянного давления такого же типа графики строят для зависимости температуры кипения раствора от состава как жидкой, так и газовой фаз (при заданном давлении). Такой график, соответствующий рис. 4.8, показан на рис. 4.9. Качественно эти рисунки являются как бы зеркальными отражениями один другого, так как компонент, имеющий более низкое давление пара, является более высококипящим (имеет более высокую температуру кипения).

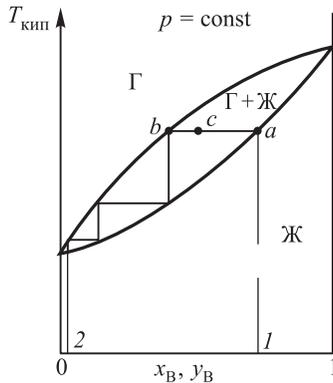


Рис. 4.9. Зависимость температуры кипения раствора от его состава, соответствующая системе на рис. 4.8. При испарении жидкости состава 1 образуется пар состава b . Переход жидкость–пар происходит изотермически по отрезку ab . После конденсации пара и двукратного повторения всей процедуры приходим к составу 2

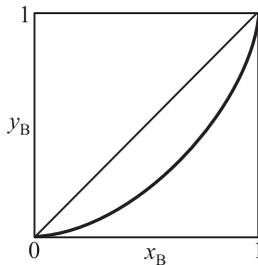


Рис. 4.10. Зависимость состава пара от состава жидкости для системы рис. 4.8. Пар обогащен низкокипящим компонентом

Кроме указанных двух видов диаграмм, на практике используются также графики, на которых строят зависимость состава газа от состава кипящей жидкости. Для системы, показанной на рис. 4.8 и 4.9, такой график представлен на рис. 4.10.

Итак, имеется три типа графиков, между которыми существует однозначная связь: зная вид одного из графиков, можно определить вид любого другого.

При этом любая фигуративная точка, находящаяся в нижней части графика рис. 4.9, соответствует жидкости, в верхней части — газу, а между линиями газа и жидкости — их смеси. Как и в случае смесей жидкой и твердой фаз (гл. 2) имеет место правило рычага: отношение количеств вещества в двух фазах равно обратному отношению отрезков от заданной фигуративной точки между линиями газа и жидкости до этих линий. Если точка ближе к линии пара, то пара больше, и наоборот. Например, в системе, соответствующей точке c на рис. 4.9,

отношение количеств жидкости и пара равно отношению отрезков bc/ac .

Более сложный вид такого рода графики приобретают, когда отклонения от закона Рауля настолько велики, что зависимость $p(x)$ проходит через максимум или минимум. Если система имеет минимум на линии давления пара, то наблюдается (при том же составе)

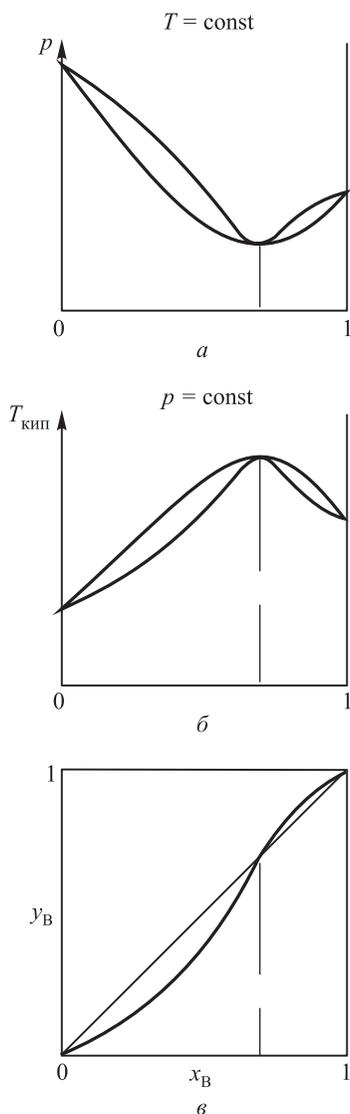


Рис. 4.11. Зависимость от состава раствора давления (а), температуры кипения (б) и состава пара (в) для системы с высококипящим азеотропом (пунктир соответствует азеотропной смеси)

максимум на линии температуры кипения, а также перегиб и пересечение с диагональю на графике зависимости $y(x)$ (рис. 4.11), что соответствует азеотропной смеси (составы жидкой и газообразных фаз совпадают). Противоположная ситуация (с другим типом перегиба) наблюдается в случае максимума на линии давления пара (рис. 4.12). Здесь также образуется азеотропная смесь (азеотроп), но другого типа.

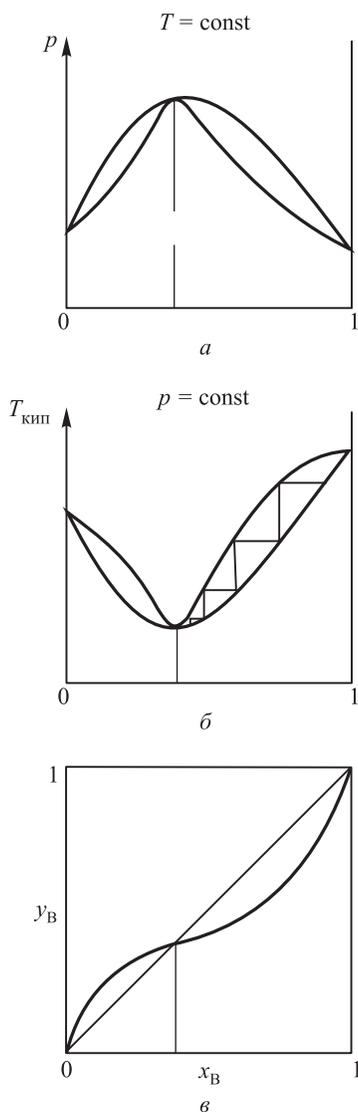


Рис. 4.12. Зависимость давления (а), температуры кипения (б) и состава пара (в) для системы с низкокипящим азеотропом. При неоднократной перегонке жидкости с составом, близким к В, состав постепенно приближается к азеотропному составу (пунктир)

Свойства азеотропных растворов описываются правилами М. Вревского, которые вытекают из уравнения (4.27): при увеличении температуры азеотроп с максимумом на линии давления обогащается тем компонентом, парциальная молярная энтальпия испарения которого выше. Азеотроп с минимумом на линии давления, напротив, обогащается при росте температуры легкокипящим компонентом. Таким образом, состав азеотропных смесей не является строго постоянным.

Наиболее известными азеотропными смесями являются: смесь вода–этанол, содержащая 4,4% воды ($T_{\text{н.кип}} = 351,3 \text{ К}$), и вода–хлороводород, содержащая 20,3% HCl ($T_{\text{н.кип}} = 383,1 \text{ К}$). Отметим также системы вода–азотная кислота, бензол–циклогексан и этанол–четырёххлористый углерод.

4.10. ПЕРЕГОНКА РАСТВОРОВ

Хорошо известно, что с помощью перевода раствора в газообразное состояние с последующей конденсацией возможно разделение его компонентов. Пар над раствором обогащен компонентом, повышающим давление, и в качестве меры этого обогащения используется коэффициент разделения $\alpha_2 = (x_1 y_2)/(x_2 y_1)$. В случае идеального раствора это отношение равно отношению давлений насыщенных паров p_2/p_1 .

Обратимся к рисунку 4.9. Если испарять раствор с составом, соответствующим точке a , то образуется пар, состав которого соответствует точке b . Поэтому после конденсации этого пара образуется жидкость такого же состава, т. е. обогащенная низкокипящим компонентом.

Таков будет результат однократной перегонки. Однако перегонку можно повторить много раз, чередуя процессы испарения и конденсации, постепенно (по ступенчатой фигуре, показанной на рисунке) приближаясь к чистому компоненту. Такой способ разделения смеси на компоненты называется дробной (или фракционной) перегонкой. Этот же принцип разделения осуществляется в специальных аппаратах — ректификационных колоннах и называется *ректификацией*.

Ректификационная колонна представляет собой вертикально стоящий аппарат, разделенный по высоте горизонтальными перегородками («тарелками»), причем каждый из частных процессов испарения–конденсации происходит на одной тарелке. Поэтому теоретическое (минимальное) количество «тарелок», необходимых для перевода системы от состава 1 до состава 2, равно числу ступеней на фигуре рис. 4.9 (в данном случае 3). На практике колонны создаются так, чтобы обеспечить наилучший контакт между жидкой фазой, стекающей вниз по колонне, и паром, поднимающимся вверх. Это достигается в тарельчатых и особенно в насадочных колоннах; последние заполнены так называемой насадкой, представляющей собой небольшие керамические или металлические тела различной формы, на поверхности которых и осуществляется контакт фаз. При

работе колонны разделяемая жидкость подается в ее нижнюю часть, и возникает поток испаряющегося газа вверх; по пути в верхнюю часть колонны часть газа конденсируется и стекает вниз, постоянно контактируя на тарелках или насадке с жидкой фазой. Отбор дистиллята производится в верхней части колонны.

Вместо понятия «теоретическая тарелка» в настоящее время для насадочных колонн используют понятие высоты эквивалентной теоретической ступени (ВЭТС).

В случае, когда можно считать $\alpha_2 \approx \text{const}$ для n -кратного повторения процесса

$$y_2^n / y_1^n \approx \alpha_2^n (x_2^0 / x_1^0). \quad (4.25)$$

Таким образом, задав необходимую степень разделения, можно оценить теоретическое количество тарелок n . При практических расчетах такого типа необходимо учитывать, что реальные процессы неравновесны, их скорость зависит от условий массопереноса и т. д.

Однако в растворах, образующих азеотропные смеси, полного разделения подобным способом получить не удается. Действительно, если обратиться к рис. 4.12, то видно, что аналогичное построение ступенчатой линии приводит не к чистому компоненту, а к азеотропной смеси. Это относится к азеотропам как с максимумом температуры, так и с минимумом, только в первом случае к составу азеотропа постепенно приходит жидкость, а во втором — пар. Пар в первом случае и жидкость во втором приходит к соответствующим чистым компонентам, зависящим от того, какой состав имела первоначальная смесь.

Если нагревать жидкость, состав которой соответствует азеотропу, то она будет кипеть без изменения состава.

4.11. РАВНОВЕСИЕ БИНАРНОГО ЖИДКОГО РАСТВОРА С ТВЕРДОЙ ФАЗОЙ

Если твердая фаза растворима в жидкости (обратный случай мы не рассматриваем), то равновесный раствор является насыщенным (это синонимы). Концентрация такого раствора x_2 — это, по определению, растворимость твердого вещества в жидком растворителе.

В силу равновесия между жидкой и твердой фазами, химический потенциал твердого компонента равен его химическому потенциалу в насыщенном растворе:

$$\mu_2 = \mu_T. \quad (4.26)$$

Запишем в общей дифференциальной форме температурную зависимость μ_2 (при постоянном давлении):

$$d\mu_2/dT = (\partial\mu_2/\partial T)_{p,x_2} + (\partial\mu_2/\partial x_2)_{p,T} (dx_2/\partial T)_p.$$

Учитывая (4.26), это выражение можно записать как

$$d\mu_T/dT = (\partial\mu_2/\partial T)_{x_2} + (\partial\mu_2/\partial x_2)_T(dx_2/\partial T)_p. \quad (4.27)$$

Но из (4.18) следует, что $(\partial\mu_2/\partial x_2)_T = RT(\partial \ln a_2/\partial x_2)_T$; кроме того, величины $(\partial\mu_2/\partial T)$ представляют собой, как это было показано в п. 4.8, парциальные молярные энтропии \bar{S}_i , взятые со знаком минус. Следовательно, (4.27) переходит в уравнение

$$\bar{S}_{\text{ТВ}} = -\bar{S}_2 + (\partial\mu_2/\partial x_2)_{T,p}(dx_2/\partial T)_p = -\bar{S}_2 + RT(\partial \ln a_2/\partial x_2)_{T,p}(dx_2/\partial T)_p.$$

Обозначив $\bar{S}_2 - \bar{S}_{\text{ТВ}} = \Delta\bar{S} = RT(\partial \ln a_2/\partial x_2)_{T,p}(dx_2/\partial T)_p$ и учитывая, что $\Delta\bar{S} = \Delta H_2/T$ (ΔH_2 представляет собой разницу энтальпий чистого твердого вещества и его насыщенного раствора, т. е. дифференциальную энтальпию растворения вещества 2 в насыщенном растворе), окончательно получаем после перегруппировки сомножителей:

$$(\partial x_2/\partial T)_p = \Delta H_2/[RT^2(\partial \ln a_2/\partial x_2)_{T,p}]. \quad (4.28)$$

Эта формула пригодна для любых растворов, а в случае идеальных растворов $a_2 = x_2$, и $(\partial \ln a_2/\partial x_2)_T = 1/x_2$, откуда следует

$$(\partial \ln x_2/\partial T)_p = \Delta H_2/(RT^2). \quad (4.29)$$

Итак, мы получили *уравнение Шредера*, которое было введено в гл. 2 как аналог уравнения Клапейрона–Клаузиуса. Фактически это еще одна форма уравнения изобары Вант-Гоффа, выведенного в гл. 3, но в данном случае речь идет о равновесии между твердым и растворенным веществом.

Под величиной ΔH_2 ранее понималась теплота плавления твердого вещества, однако в случае идеальных растворов теплота растворения равна теплоте плавления при той же температуре (т. е. теплоте превращения твердого вещества в метастабильную переохлажденную жидкость). Действительно, растворение можно представить как двухстадийный процесс: плавление с последующим смешением жидкостей; но идеальный раствор жидкости в жидкости образуется без выделения или поглощения тепла. Уравнение (4.29) справедливо и для растворителя (с заменой x_2 на x_1 и ΔH_2 на ΔH_1).

В реальных растворах, как мы видели в п. 4.2, наблюдается ненулевая теплота растворения, которая, в отличие от теплоты плавления, может быть как положительной, так и отрицательной. Поэтому растворимость твердых веществ, в зависимости от знака этого теплового эффекта, может при нагревании раствора как возрастать, так и понижаться.

Напомним, что растворимость газов при повышении температуры уменьшается.

4.12. КРИОСКОПИЯ И ЭБУЛИОСКОПИЯ

Рассмотрим качественно, как влияет образование раствора на температуры кипения и затвердевания растворителя. Это хорошо видно из диаграммы состояния однокомпонентной системы, например, чистой воды (рис. 4.13). Напоминаем, что O — это тройная точка, K — критическая точка, линии OB , OC и OK — линии равновесия соответственно между твердой фазой и жидкостью, твердой фазой и газом, жидкостью и газом. Горизонтальная линия, проведенная при давлении $0,1$ МПа, пересекает первую из этих линий в точке 1 — это соответствует температуре плавления льда ($T = 273$ К) при этом давлении, а линию OK — в точке 2 , которая соответствует температуре кипения воды (373 К) при этом давлении. Такая же горизонталь, проведенная при давлении ниже тройной точки, линию OB не пересекает: это значит, что лед непосредственно испаряется, не плавясь (возгонка).

В соответствии с законом Рауля давление пара чистого растворителя над раствором понижается пропорционально мольной доле растворенного вещества z . На рисунке 4.13 это выражается в том, что линия равновесия жидкость–газ смещается вниз. Следовательно, она пересекает горизонталь, соответствующую любому заданному давлению (в пределах от тройной до критической точки) при более высокой температуре. Аналогично, эта новая линия давления пара пересекает линию OC равновесия твердое состояние–пар при более

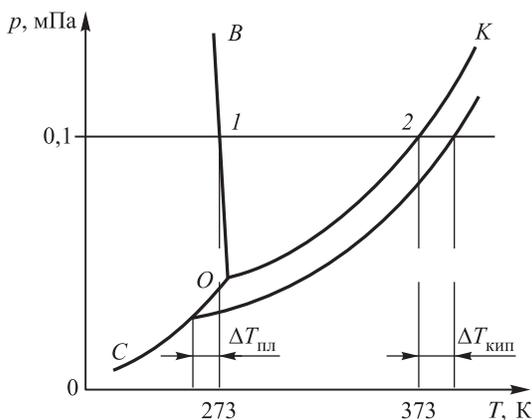


Рис. 4.13. Понижение давления пара растворителя над раствором (по сравнению с чистым растворителем) приводит к понижению температуры плавления на $\Delta T_{\text{пл}}$ и к повышению температуры кипения на $\Delta T_{\text{кип}}$

низкой температуре. Это означает, что раствор кипит при более высокой температуре по сравнению с чистым растворителем, а замерзает при более низкой.

Говоря иначе, загрязнение растворителя нелетучими примесями приводит к расширению области существования жидкой фазы.

В случае разбавленных растворов можно считать, что указанные изменения температур прямо пропорциональны концентрации растворенного компонента (при малых смещениях все изменения линейны):

$$|\Delta T_{\text{кип}}| = K_{\text{эбул}} m_2, \quad (4.30)$$

$$|\Delta T_{\text{пл}}| = K_{\text{крио}} m_2. \quad (4.31)$$

Коэффициент пропорциональности $K_{\text{эбул}}$ называется эбулиоскопической константой и характеризует повышение точки кипения, а $K_{\text{крио}}$ — это криоскопическая константа, характеризующая понижение точки замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем. Концентрацию растворенного вещества 2 в данном случае принято выражать в моляльностях (m_2).

Найдем сначала величину криоскопической константы. Будем исходить из уравнения Шредера (4.29), которое запишем для растворителя (т. е. для x_1) и после разделения переменных проинтегрируем по x_1 от единицы (от чистого растворителя) до некоторой концентрации x_1 (ненамного меньшей единицы), а по температуре — от T_0 до T_1 (T_1 — точка кипения при концентрации растворителя x_1).

Интегрирование (которое рекомендуется выполнить самостоятельно) приводит к выражению

$$\ln x_1 = (\Delta H_1/R)(T_1 - T_0)/(T_0 T_1). \quad (4.32)$$

Пользуясь малостью величины $\ln x_1$ и разности $(T_0 - T_1)$, мы можем сделать несколько упрощений, а именно считать, что $\ln x_1 \approx (x_1 - 1) = -x_2$, $T_0 T_1 \approx T_0^2$; кроме того, обозначим $(T_0 - T_1) = \Delta T_{\text{пл}}$ — это величина понижения температуры затвердевания (или плавления, или замерзания — это одна и та же температура!). При этом (4.32) примет форму

$$x_2 = \Delta H_1 \Delta T_{\text{пл}} / (RT_0^2);$$

напоминаем, что ΔH_1 — энтальпия плавления чистого растворителя при температуре T_0 .

Теперь остается перейти от мольных долей x к моляльностям m : при малых концентрациях получаем $x_2 \approx M_1 m_2 / 1000$, где x_2 — мольная доля растворенного вещества, M_1 — молярная масса растворителя, m_2 — моляльность растворенного вещества. После несложной

перегруппировки получается

$$\Delta T_{\text{пл}} = RT_0^2 M_1 m_2 / (1000 \Delta H_1). \quad (4.33)$$

Эта формула замечательна тем, что она раскрывает значение коэффициента $K_{\text{крио}}$ в формуле (4.31), а именно:

$$K_{\text{крио}} = RT_0^2 M_1 / (1000 \Delta H_1). \quad (4.34)$$

Как мы видим, эта величина содержит только свойства чистого растворителя — его молярную массу, энтальпию и температуру плавления.

Следовательно, для любого растворителя криоскопическая константа известна, и поэтому, измерив величину снижения температуры замерзания раствора после растворения определенной массы (навески) неизвестного вещества, можно определить его моляльность, а зная массу навески — и молярную массу вещества. Теоретическая величина $K_{\text{крио}}$ для воды составляет 1,859, найденная опытным путем величина равна 1,853. Более высокую величину имеют $K_{\text{крио}}$ органических веществ, например, для камфоры ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) $K_{\text{крио}} = 40$.

Совершенно аналогичным образом теоретически вычисляют величину эбулиоскопической константы. Она также равна

$$K_{\text{эбул}} = RT_0^2 M_1 / (1000 \Delta H_1),$$

только в ней T_0 и ΔH_1 температура и энтальпия кипения растворителя соответственно. Экспериментально найденные криоскопическая и эбулиоскопическая константы для большинства растворителей лишь незначительно отличаются от теоретических величин, но из-за неидеальности растворов приведенные уравнения являются точными только в случае разбавленных систем.

Задача 4.6. 4 г неизвестного органического вещества растворили в 100 г воды. Температура замерзания чистого растворителя составила $-0,001^\circ\text{C}$, температура затвердевания раствора равна $-1,208^\circ\text{C}$. Найти молярную массу неизвестного вещества M_2 .

Решение. Достаточно воспользоваться формулой (4.33), которая в данном случае принимает вид $\Delta T_{\text{пл}} = 1,853 m_2$, откуда моляльность раствора составляет $m_2 = \Delta T_{\text{пл}} / 1,853 = 1,207 / 1,853 = 0,651$. Но, с другой стороны, по условию задачи на 1 кг растворителя приходится 40 г растворенного вещества, откуда $M_2 = 40 / 0,651 = 61,4$.

Химический анализ показал, что истинная молярная масса данного вещества равна 60,0. Таким образом, отклонение от идеальности раствора привело к погрешности свыше 2%. Погрешность при измерении температуры точным термометром или термопарой намного ниже.

4.13. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Пусть существует область составов бинарной жидкой системы, где две жидкости не смешиваются (расслаиваются на два насыщенных раствора: компонента 1 — в 2 и компонента 2 — в 1; один из этих растворов имеет бóльшую плотность и поэтому оказывается внизу). При введении в такую систему третьего растворимого компонента последний каким-то образом распределяется между двумя фазами.

Равновесное распределение должно быть таким, чтобы обеспечить равенство химических потенциалов третьего компонента в обоих растворах. При переходе этого компонента в реальный раствор изменение его химического потенциала составляет

$$\Delta\mu_3 = RT \ln a_3 = RT \ln(\gamma_3 x_3).$$

Следовательно, условие равенства химических потенциалов в двух растворах состоит в равенстве произведений $(\gamma_3 x_3)_1 = (\gamma_3 x_3)_2$, а значит в обоих растворах должны быть равны друг другу отношения

$$x_{3(1)}/x_{3(2)} = \gamma_{3(2)}/\gamma_{3(1)} = K_{\text{распр}}. \quad (4.35)$$

Это отношение концентраций в двух фазах называется *коэффициентом распределения*. Он обычно слабо зависит от концентрации.

Практически распределение одного компонента в двух растворителях используется, если коэффициент $K_{\text{распр}}$ достаточно велик, и тогда можно с довольно высокой степенью извлечения перевести этот компонент в раствор с более высокой растворимостью. Так можно, например, извлечь бром из водного раствора, добавляя небольшими порциями диэтиловый эфир.

Такой процесс называется *экстракцией*, а используемый извлекающий раствор — *экстрагентом*.

Интересной особенностью экстракции является тот факт, что более высокая полнота извлечения достигается, если одно и то же количество экстрагента использовать не целиком, а именно порциями, каждый раз дожидаясь установления равновесия. Это можно доказать математически.

4.14. ПЕРЕГОНКА С ПАРОМ

Когда две жидкости не смешиваются (взаимно нерастворимы) то в газовой фазе их парциальные давления независимы. Это используется при перегонке с водяным паром высококипящих органических жидкостей; дело в том, что перегонка происходит при температуре, когда суммарное давление пара равно внешнему (атмосферному). Поскольку давления паров пропорциональны мольным долям, то для веществ 1 и 2 имеем

$$p_1/p_2 = x_1/x_2 = (g_1/M_1)/(g_2/M_2) = (g_1 M_2)/(g_2 M_1), \quad (4.36)$$

где $g_{1,2}$ — массы веществ, $M_{1,2}$ — их молярные массы. Эта формула позволяет вычислить массу пара вещества 1 (воды), необходимое для перегонки килограмма вещества 2. Из уравнения (4.36) видно, что пара нужно больше в случае низкой молярной массы перегоняемой органики и низкого же давления ее пара.

Данное соотношение можно использовать и для определения молярной массы вещества 2. Пусть, например, перегоняется смесь воды и бромбензола. Найдено, что дистиллят содержал 29 г воды и 50 г бромбензола. При этом известно, что давления паров воды и бромбензола при температуре перегонки составляют 16 кПа и 81,5 кПа. Молярную массу бромбензола M_2 находим из соотношения

$$81,5/16 = (29/18)/(50/M_2),$$

откуда $M_2 = 158$ г/моль.

4.15. ОСМОС. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Понижение химического потенциала вещества в растворе по сравнению с его чистой фазой (и, в частности, понижение химического потенциала растворителя) приводит к ряду явлений, в числе которых, как мы видели, изменения давлений пара, температур кипения и плавления, а также осмотические явления, к рассмотрению которых мы и переходим.

Осмос заключается в самопроизвольном переходе вещества (обычно растворителя) через так называемые полупроницаемые перегородки (мембраны). Такие мембраны — растительного, животного или искусственного происхождения — обладают свойством пропускать через себя молекулы определенного сорта, не пропуская других. Это обусловлено, конечно, не механическими или геометрическими причинами, а особенностями процессов как входа–выхода на границах мембраны, так и транспортных процессов внутри нее. Современные мембраны для осмоса обычно выполняются из полимерных материалов.

Собственно осмосом и называются явление и процесс переноса вещества через такую перегородку. Если химические потенциалы пропускаемого мембраной вещества с двух ее сторон различны, то внутри мембраны возникает градиент химического потенциала (независимо от того равновесны или нет процессы входа и выхода в мембрану — неравновесность лишь уменьшает этот градиент). Следовательно, возникает поток вещества через мембрану. Чаще всего рассматривается осмос растворителя из его чистой фазы в раствор, содержащий растворенное вещество, либо из менее концентрированного раствора в более концентрированный.

Осмотический поток можно регулировать, меняя химический потенциал растворителя. Проще всего это делать, меняя гидростатическое давление. Избыточное давление, приложенное со стороны более концентрированного раствора, может полностью подавить осмос.

Если по одну сторону мембраны находится чистый растворитель, то приложенное к раствору по другую сторону давление, полностью уравновешивающее осмос, называется *осмотическим давлением* этого раствора и обозначается π . Другими словами, осмотическое давление есть избыточное давление, при котором прекращается осмос в данный раствор из чистого растворителя.

Таким образом, осмотическое давление — это показатель тенденции растворителя переходить в раствор. Если некоторый раствор является заданным, то другой раствор с таким же осмотическим давлением, называется изотоническим по отношению к первому. Раствор с большим π называют гипертоническим, с меньшим — гипотоническим. Осмос относится к числу физико-химических явлений, имеющих особую важность для растительных и животных организмов (приложение 4.2).

Если внешнее гидростатическое давление превышает осмотическое, то происходит обратный переход растворителя из раствора в чистую фазу (обратный осмос); этим пользуются в мембранных методах очистки и разделения веществ, в частности, при опреснении морской воды. Проблема обратного осмоса через мембрану не является вполне термодинамической, поскольку процесс происходит в неравновесных условиях.

Движущей силой процесса является разность давлений $\Delta p - \pi$, т. е. превышение заданного давления над осмотическим. Поэтому поток растворителя записывается как $j_1 = k_1(\Delta p - \pi)$, где k_1 — это коэффициент проницаемости мембраны. Для растворенного вещества $j_2 = k_2 c$ (так как его концентрация по одну из сторон мембраны практически равна нулю). При расчетах необходимо принимать во внимание и характер доставки веществ к поверхности мембраны — конвективный или диффузионный.

К методам, основанным на осмосе, относятся также диализ и ультрафильтрация. Осмометрия применяется в лабораторных методах определения молекулярной массы полимеров и других веществ, а также для определения термодинамических свойств растворов.

Для вычисления величины π воспользуемся тем, что, согласно уравнению (2.4), производная от химического потенциала компонента по давлению есть парциальный молярный объем:

$$(d\mu_i/dp)_T = \bar{V}_i.$$

Разделив переменные, проинтегрируем это уравнение для растворителя ($i = 1$) по μ от его значения $\mu_1(p^0) + RT \ln a_1$ при давлении насыщенного пара p^0 (и активности растворителя a_1) до значения $\mu_1(p)$ при произвольном давлении p . Будем при этом считать жидкость несжимаемой, т. е. $\bar{V}_1 = \text{const}$. Интегрирование дает

$$\mu_1(p) = \mu_1(p^0) + \bar{V}_1(p - p^0) + RT \ln a_1. \quad (4.37)$$

Таков химический потенциал растворителя, находящегося в разбавленном растворе под внешним гидростатическим давлением.

Когда это давление равно осмотическому т. е. $\pi = p - p^0$, то растворитель находится в равновесии с его чистой фазой, химический потенциал которой составляет $\mu_1(p^0)$. Два химических потенциала равны, т. е. $\mu_1(p^0) = \mu_1(p^0) + RT \ln a_1 + \bar{V}_1 \pi$, или

$$\pi = -(RT/\bar{V}_1) \ln a_1 = -(RT/\bar{V}_1) \ln(\gamma_1 x_1). \quad (4.38)$$

Для идеального раствора $\gamma_1 = 1$; учитывая, что $x_1 = 1 - x_2$, получаем

$$\pi = -(RT/\bar{V}_1) \ln(1 - x_2). \quad (4.39)$$

Две последних формулы дают величину осмотического давления соответственно для реальных и идеальных растворов. Формула (4.39) может быть переписана как

$$\pi = -(RT/\bar{V}_1) \ln(p_1/p_1^0), \quad (4.40)$$

а в случае разбавленных растворов, для которых $x_2 \rightarrow 0$, $\ln(1 - x_2) \approx -x_2$, она переходит в

$$\pi = RTx_2/\bar{V}_1.$$

Поскольку раствор является разбавленным, то \bar{V}_1 можно считать обычным объемом одного моля растворителя, а x_2 — это количество молей растворенного в этом объеме вещества. Следовательно, отношение x_2/\bar{V}_1 — это концентрация раствора c (в молях на кубический метр). Поэтому окончательно

$$\pi = cRT. \quad (4.41)$$

Это уравнение (впервые полученное Вант-Гоффом по экспериментальным данным) формально совпадает с уравнением состояния идеального газа. Оно справедливо для очень разбавленных (менее 0,01М) растворов неэлектролитов. В других случаях π может сильно отклоняться от этого значения.

Причины таких отклонений состоят в отклонении от идеальности раствора, а также в диссоциации или ассоциации частиц в растворе. Для учета неидеальности введено понятие **осмотического коэффициента** $g(x_2) = \pi/\pi_{ид} = \ln(p/p^0)/\ln(1 - x_2)$. Эта функция концентрации раствора обычно близка к линейной: $g = 1 + kx_2$, причем k находят из опыта. Например, для водного раствора сахарозы $g = 1 + 7,2x_2$, молярный объем воды $\bar{V} = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. Поэтому, скажем, при $x_2 = 0,05$ $g = 1,36$, откуда по формуле (4.40) $\pi = -1,36RT \cdot \ln 0,95/\bar{V} = -1,36 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot (-0,0513)/18 \cdot 10^{-6} = 9,6 \text{ МПа}$ (при стандартной температуре).

Осмотический коэффициент, как и коэффициент активности, учитывает неидеальность раствора. Он связан с коэффициентом активности γ как

$$\ln(\gamma x_2) = g \ln x_2.$$

Наряду с g , который называют «практическим» осмотическим коэффициентом, иногда пользуются также «рациональным» коэффициентом $\Phi(x) = [(1-x)/x] \ln(p/p^0)$. В ряде случаев осмотическим коэффициентом пользоваться удобнее, чем коэффициентом активности. Например, понижение температуры замерзания неидеального раствора $\Delta T_{\text{неид}}$ выражается через идеальную величину $\Delta T_{\text{ид}}$ как $\Delta T_{\text{неид}} = g\Delta T_{\text{ид}}$.

Как и коэффициент активности, осмотический коэффициент можно выразить через избыточную энергию Гиббса (см. гл. 2).

Из уравнения (4.41) ясно, что по измерениям осмотического давления, так же, как по измерениям понижения давления пара, изменениям точек кипения и замерзания, можно определить молярную массу неизвестного вещества. Особенно широко метод осмотического давления применяется для определения молярной массы полимеров. В этом случае в уравнение (4.41) вносят поправку, пропорциональную квадрату концентрации, и записывают его как

$$\pi = cRT/M + bc^2,$$

где буквой c обозначена известная экспериментатору концентрация, выраженная в граммах на дм^3 (так как известна величина навески). Затем определяют π при нескольких разных c и строят зависимость π/c от c . Экстраполяция этой прямой дает на оси ординат отрезок, равный RT/M , что дает возможность вычислить молярную массу M .

Все перечисленные выше методы — криоскопия, эбулиоскопия и осмометрия — тесно связаны друг с другом и основаны на таких свойствах растворов, которые не зависят от индивидуальности растворенных молекул, а зависят только от их концентрации. Напоминаем, что эти свойства называют коллигативными.

Во многих случаях методы, основанные на использовании коллигативных свойств, дают неверные результаты. Это чаще всего связано с диссоциацией (иногда с ассоциацией) молекул, в результате чего реальное количество частиц в растворе оказывается большим в i раз по сравнению с предполагаемым (или меньшим). Эта величина называется **изотоническим коэффициентом**. Его учет приводит к простому умножению уравнений (4.33), (4.41) и им подобных на i . Так, уравнение (4.41) принимает вид

$$\pi = icRT. \quad (4.42)$$

Особенно часто учет изотонического коэффициента бывает необходим при изучении растворов электролитов. Так, если молекула диссоциирует в растворе с образованием ν ионов, то при степени диссоциации (доле распавшихся молекул) α справедливо равенство $i = 1 + \alpha(\nu - 1)$.

Эти вопросы рассматриваются в следующей главе.

5.1. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Многие растворы являются проводниками электрического тока, так как в них содержатся подвижные носители заряда — ионы. Такие растворы называются проводниками второго рода (в отличие от проводников первого рода, в которых переносчиками тока являются электроны), или электролитами. Электролитами часто называют и сами вещества, в растворах которых имеются ионы.

Ионы в растворах электролитов образуются и стабилизируются в результате *электролитической диссоциации*, т. е. расщепления молекул растворенного вещества под действием растворителя с последующей сольватацией образовавшихся при этом ионов (либо вследствие непосредственной сольватации ионов, уже имеющихся в кристаллической решетке). Сольватацией в общем случае называется взаимодействие молекул или ионов растворенного вещества с молекулами растворителя, чаще всего воды. В последнем случае говорят о гидратации. Среднее число молекул воды, связанных с данным ионом (и перемещающихся вместе с ним при диффузии или электропереносе), называют его числом гидратации; оно может достигать нескольких единиц, а для многозарядных ионов и более.

Ионы образуются при растворении электролита, независимо от прохождения через раствор электрического тока. Ионы могут представлять собой как отдельные атомы, так и группы атомов (с недостающими или избыточными электронами). Например, соли диссоциируют как: $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, $\text{CH}_3\text{COONa} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$.

В общем случае только некоторая часть молекул растворенного вещества распадается на ионы, т. е. диссоциация, вообще говоря, является неполной. Поэтому для количественной оценки диссоциации введено понятие *степени диссоциации* α . Под степенью диссоциации понимают отношение числа распавшихся (диссоциированных) молекул $N_{\text{д}}$ к общему их количеству $N_{\text{общ}}$: $\alpha = N_{\text{д}}/N_{\text{общ}}$. Величины $N_{\text{д}}$ и $N_{\text{общ}}$ можно заменить соответствующими концентрациями, поэтому α зависит от концентрации раствора.

По способности к диссоциации вещества классифицируют согласно С. Аррениусу следующим образом.

1. Неэлектролиты — вещества, растворы которых не содержат ионов и, следовательно, не проводят электрического тока. Примеры — глюкоза, этанол.

2. Слабые электролиты — вещества, имеющие в обычных условиях $\alpha \ll 1$. Типичной является величина $\alpha < 0,05$, а к единице степень диссоциации приближается только при очень сильном разбавлении раствора. Слабыми электролитами являются многие органические кислоты, некоторые неорганические кислоты (борная, угольная, синильная), раствор аммиака (слабое основание), органические основания, а также некоторые соли.

3. Сильные электролиты — вещества, которые имеют $\alpha \approx 1$, т. е. они диссоциированы практически полностью вплоть до весьма высоких концентраций раствора. Сильными электролитами являются очень многие соли, неорганические кислоты и щелочи. Концентрацию, при которой степень диссоциации сильных электролитов уменьшается, проще всего оценить по измерениям удельной электропроводности растворов σ : выше такой концентрации σ начинает падать из-за уменьшения количества носителей заряда и в результате межйонных взаимодействий.

Некоторые вещества не вполне соответствуют данной классификации: в частности, есть немногочисленные электролиты средней силы. Кроме того, степень диссоциации электролита (его «сила») зависит от растворителя.

Важно отметить, что степень диссоциации электролита зависит именно от сочетания ионов, которые в него входят. Каждый тип ионов сам по себе может входить в состав как слабых, так и сильных электролитов.

Диссоциация слабых электролитов подчиняется закону действующих масс, т. е. этот процесс ведет себя как обратимая химическая реакция. Это позволяет характеризовать равновесие диссоциации при помощи концентрационной константы равновесия K_d , называемой константой диссоциации. При диссоциации молекул слабого электролита $MA = M^+ + A^-$, при которой получается один катион M^+ и один анион A^- , по закону действующих масс получается уравнение

$$K_d = [M^+][A^-]/[MA]. \quad (5.1)$$

Равновесные концентрации ионов $[M^+]$ и $[A^-]$ здесь равны αm , где m — исходная молярная концентрация вещества MA . Равновесная концентрация недиссоциированной части молекул $[MA]$ равна $m(1 - \alpha)$. Поэтому для константы диссоциации K_d получается следующее выражение, которое впервые было получено В. Оствальдом:

$$K_d = \alpha^2 m / (1 - \alpha). \quad (5.2)$$

Величину, обратную молярной концентрации, называют разведением, а данное уравнение — *законом разведения Оствальда*.

Константа диссоциации, как и другие константы равновесия, связана с величиной энергии Гиббса этого процесса уравнением (3.5): $\Delta G_d^0 = RT \ln K_d$. Ее температурная зависимость описывается уравнением изобары (3.13): $d(\ln K_d)/dT = \Delta H_d/(RT^2)$. Это значит, что если процесс диссоциации является эндотермическим, то при повышении температуры диссоциация усиливается.

Используя закон разведения, можно найти зависимость степени диссоциации α от исходной концентрации электролита m . По своему физическому смыслу величина K_d постоянна для данного электролита (при $T = \text{const}$), и поэтому, решая уравнение относительно α , можно рассчитать степень диссоциации в зависимости от исходной концентрации раствора и, следовательно, найти концентрации ионов.

Экспериментально степень диссоциации находят по измерениям электропроводности растворов, их осмотического давления или по изменению температуры замерзания (кипения). Использование коллигативных свойств основано на том, что степень диссоциации, как легко показать, связана с изотоническим коэффициентом i . Напомним, что этот коэффициент показывает, во сколько раз возрастает общее число частиц после диссоциации по сравнению с первоначальным. В рассмотренном выше случае

$$i = (1 - \alpha) + 2\alpha = 1 + \alpha. \quad (5.3)$$

Применение закона Оствальда создает основу для количественных расчетов равновесий в слабых электролитах. В частности, из него следует, что с увеличением разведения ($c \rightarrow 0$) $\alpha \rightarrow 1$. Значит, теоретически *при бесконечном разведении слабый электролит становится полностью диссоциированным*. Напротив, в сравнительно концентрированных растворах, т. е. при невысокой степени диссоциации $K_d \approx \alpha^2 m$, откуда следует, что $\alpha \approx (K_d/m)^{1/2}$.

В случае сильных электролитов закон действующих масс неприменим.

5.2. ЭНЕРГИЯ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ

Сольватация сопровождается значительными тепловыми эффектами. Поэтому вводится понятие *энергии сольватации (гидратации)*. Энергией сольватации называется изменение энергии Гиббса ΔG_s при переходе ионов из состояния идеального ионного газа (газа невзаимодействующих ионов) в реальный растворитель. (Часто так же называют и изменение энтальпии ΔH_s .)

Энтальпию сольватации молекул определяют непосредственно по измерениям тепловых эффектов при растворении веществ. Для этого калориметрически находят тепловой эффект ΔH_{sol} растворения вещества, например, соли, при различных концентрациях и путем

экстраполяции определяют энтальпию растворения ΔH_{sol}^0 для бесконечно разбавленного раствора. Затем вычисляют энергию кристаллической решетки ΔH_{lat} по уравнениям Борна или Капустинского (приложение 5.1). Расчеты энергии решеток являются довольно точными и могут быть проверены по данным об энергиях сублимации и ионизации отдельных элементов; погрешности нахождения ΔH_{sol}^0 также сравнительно невелики.

Энергия ионной кристаллической решетки представляет собой работу по переносу ионов решетки из твердой фазы в вакуум (точнее, в идеальный ионный газ), а энергия сольватации — работу по переносу ионов из вакуума в чистый растворитель (не в раствор). Поэтому очевидно, что величина энергии сольватации ΔH_s равна энтальпии растворения за вычетом энергии кристаллической решетки:

$$\Delta H_s = \Delta H_{sol}^0 - \Delta H_{lat}. \quad (5.4)$$

Для большинства солей результирующая величина энергии их сольватации составляет несколько сот килоджоулей на моль, причем относительное значение теплоты растворения сравнительно невелико.

Определение энергии сольватации отдельных ионов, в отличие от молекул, оказывается невозможным, и здесь приходится делать некоторые допущения. Так, если предположить, что некоторая пара ионов с одинаковым зарядом имеет одинаковые энергии сольватации, то для нахождения энергии сольватации иона достаточно поделить пополам энергию сольватации соответствующей соли. В качестве такой пары можно взять ионы цезия и иода (выбор той или иной пары определяется близостью размеров ионов, и, следовательно, близкими по характеру сольватными оболочками).

Следующим этапом расчета является экспериментальное определение энергии сольватации какой-либо соли (а также кислоты или щелочи) с таким же ионом, например, хлорида цезия, что дает возможность найти ΔH_s иона хлорида, и т. д. по цепочке. Полученные таким способом результаты представлены в табл. 5.1.

Необходимо обратить внимание на два момента.

Во-первых, очевидно, что по непосредственным измерениям тепловых эффектов при постоянном давлении определяется не изменение энергии Гиббса при сольватации ΔG_s , а величина изменения энтальпии ΔH_s , которая отличается на величину $T\Delta S_s$. Энтропийная составляющая $T\Delta S_s$, хотя и относительно невелика, все же при температурах существования водных растворов составляет около 10% от всей величины ΔG_s , причем изменение энтропии при гидратации отрицательно. Этот факт указывает на возрастание упорядоченности структуры воды после гидратации ионов вследствие их ориентирующего действия на диполи воды. Таким образом, энтропийный член отрицателен, энергия Гиббса также отрицательна (иначе бы гидратация не имела места) и, так как $\Delta H_s = \Delta G_s + T\Delta S_s$, то энтальпия

Таблица 5.1

Химические энтальпии гидратации ионов, по CsI

Катион	$-\Delta H$, кДж/моль	Анион	$-\Delta H$, кДж/моль
Ag ⁺	490	Br ⁻	318
Ba ²⁺	1339	CO ₃ ⁻	1389
Ca ²⁺	1615	Cl ⁻	351
Cu ²⁺	2130	ClO ₄ ⁻	226
H ⁺	1109	CN ⁻	347
H ₃ O ⁺	460	F ⁻	485
K ⁺	339	I ⁻	280
Li ⁺	531	MnO ₄ ⁻	247
Mg ²⁺	1954	NO ₃ ⁻	310
Na ⁺	423	OH ⁻	510
NH ₄ ⁺	326	SCN ⁻	310
Ni ²⁺	2138	SO ₄ ²⁻	1109
Zn ²⁺	2075		

гидратации по абсолютной величине выше, чем соответствующая энергия Гиббса.

Во-вторых, в случае отдельных ионов следует учитывать энергию, необходимую для преодоления скачка потенциала в поверхностном слое воды (это поверхностный потенциал χ , вызванный ориентацией диполей воды на поверхности), так как ион вносится из вакуума в глубину раствора, а не на поверхность. Это слагаемое в несколько раз меньше энтропийного, а его знак зависит от знака заряда иона.

Теоретический расчет энтальпии сольватации основывается на уравнении Борна-Бьеррума

$$\Delta H = [z^2 e^2 N_A / (8\pi \epsilon_0 r)] [1 - \epsilon^{-1} - T \epsilon^{-2} (d\epsilon/dT)_p], \quad (5.5)$$

в котором ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя, r — радиус иона.

Если в вакууме $\epsilon = 1$, то в растворителе диэлектрическая постоянная имеет некоторую величину, большую единицы (нередко десятки, а в воде около 80, см. табл. 5.2).

Для вывода этого уравнения из закона Кулона $F = q^2 / (4\pi \epsilon_0 \epsilon r^2)$ находят потенциал взаимодействия ионов $\varphi = q / (4\pi \epsilon_0 \epsilon r)$ на расстоянии ионного радиуса r . Для шарика такого радиуса r работа его зарядки $\int \varphi dq$ от нуля до заряда q в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ составляет

$$W = q^2 / (8\pi \epsilon_0 \epsilon r) = z^2 e^2 / (4\pi \epsilon_0 \epsilon r).$$

Таблица 5.2

Некоторые свойства растворителей при 298 К

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость	Вязкость, мПа·с	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
Вода	78,3	0,89	0,997	0,00	100,00
Аммиак (−0 °С)	20,0	0,26	0,670	−78	−33
Ацетон	20,7	0,31	0,785	−95,3	56,2
Ацетонитрил	36,0	0,34	0,786	−45,7	81,6
γ-бутиролактон	39,1	1,75	1,125	−43,5	204
Диметилсульфоксид	46,6	1,96	1,096	18,4	189
Диметилформамид	36,7	0,80	0,944	−61	152,5
Метанол	32,6	0,55	0,787	−97,9	64,5
Пропиленкарбонат	65,1	2,48	1,199	−49,2	242
Тетрагидрофуран	7,7	2,21	0,883	−65	65
Уксусная кислота	6,2	1,13	1,044	16,7	118,1
Этанол	24,3	1,10	0,785	−114,5	78,3

Аналогичная работа в вакууме составляет $W = z^2 e^2 / (4\pi\epsilon_0 r)$, и, следовательно, разница работ в вакууме и в растворе, или энергия Гиббса сольватации, равна

$$\Delta G = [z^2 e^2 N_A / (8\pi\epsilon_0 r)](1 - \epsilon^{-1}), \quad (5.6)$$

что дает первые два слагаемых в формуле Борна–Бьеррума. Далее пользуемся уравнением Гиббса–Гельмгольца (1.45), с учетом которого формула Борна–Бьеррума для энтальпии сольватации принимает свой указанный выше вид.

Рассчитанные по этой формуле значения довольно сильно завышены по сравнению с экспериментально найденными (см. табл. 5.1). Это связано с тем, что не учитывается ряд факторов, например, структура сольватов. Этот эффект можно учесть, если ввести в формулу (5.5) дополнительное слагаемое s , величина которого зависит от растворителя и в водных растворах составляет около 0,05 нм. С учетом этого получаем окончательно:

$$\Delta H = [z^2 e^2 N_A / (8\pi\epsilon_0)] \left[1 - \epsilon^{-1} - T\epsilon^{-2} (d\epsilon/dT)_p \right] (r + s)^{-1}. \quad (5.7)$$

5.3. КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ

В результате ион-ионного и ион-дипольного взаимодействия в растворах электролитов нарушается идеальность растворов (неидеальность растворов вообще является следствием межчастичных взаимодействий). Такие взаимодействия довольно велики в случае растворов

электролитов, где наблюдаются более значительные отклонения от идеальности, чем в растворах неэлектролитов той же концентрации, не говоря уже о газах.

Как и в растворах неэлектролитов, учет неидеальности производится с помощью коэффициентов активности, которые находят для каждого типа частиц. Коэффициент активности γ , как обычно, определяется работой по переводу частиц из идеальной системы в реальную. Поскольку для реальной системы

$$\begin{aligned}\mu^{\text{реал}} &= \mu^\circ + RT \ln a = \mu^\circ + RT \ln(\gamma m) = (\mu^\circ + RT \ln m) + RT \ln \gamma = \\ &= \mu^{\text{ид}} + RT \ln \gamma\end{aligned}\quad (5.8)$$

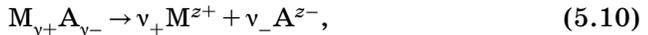
(m — моляльная концентрация раствора), очевидно, что

$$\ln \gamma = (\mu^{\text{реал}} - \mu^{\text{ид}})/(RT) = \Delta G/(RT).\quad (5.9)$$

В данном случае ΔG — это изменение энергии Гиббса при переносе частицы из идеальной системы в реальную.

Символом μ° обозначен химический потенциал в стандартном состоянии. В случае растворов электролитов общепринят рассмотренный выше несимметричный выбор стандартных состояний: за стандартное состояние растворенного вещества принимается гипотетическое (реально не существующее) состояние в растворе с концентрацией, равной единице, но со свойствами предельно разбавленного раствора. В то же время для растворителя более естественно за стандартное состояние принимать состояние чистого вещества.

Если электролит MA , концентрация которого равна m_2 , распадается на ионы M^{z+} и A^{z-} по уравнению



то для концентраций ионов можно записать: $m_+ = \nu_+ m_2$, $m_- = \nu_- m_2$. Напоминаем, что индексом «2» обозначается растворенное вещество.

Поскольку недиссоциированные растворенные молекулы находятся в термодинамическом равновесии со своей диссоциированной формой, т. е. с ионами, их химический потенциал должен быть равен сумме химических потенциалов ионов:

$$\mu_2 = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-.\quad (5.11)$$

Выражения для химических потенциалов молекул и ионов имеют вид соответственно:

$$\begin{aligned}\mu_2 &= \mu_2^\circ + RT \ln a_2, \\ \mu_+ &= \mu_+^\circ + RT \ln a_+, \\ \mu_- &= \mu_-^\circ + RT \ln a_-.\end{aligned}\quad (5.12)$$

Подстановка этих выражений в (5.11) приводит к соотношению

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln a_2 = \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ + RT(\nu_+ \ln a_+ + \nu_- \ln a_-).$$

Поскольку в стандартном состоянии $\mu_2^\circ = \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ$, то отсюда сразу следует

$$\ln a_2 = \nu_+ \ln a_+ + \nu_- \ln a_-, \quad \text{или} \quad a_2 = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}. \quad (5.13)$$

Для одно-одновалентного электролита его активность равна просто произведению активностей ионов.

Теоретический анализ возможности нахождения индивидуальных активностей катионов и анионов наталкивается на значительные трудности, в связи с чем условно вводится величина средней ионной активности, обозначаемая как a_\pm и определяемая из уравнения

$$a_2 = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_\pm^{(\nu_+)+(\nu_-)} = a_\pm^\nu$$

как

$$a_\pm = (a_2)^{1/\nu}, \quad (5.14)$$

где $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

При расчетах индивидуальные ионные активности заменяют средними. Это, естественно, относится и к коэффициентам активности: $\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_\pm$.

Следовательно, для активностей ионов можно записать соотношение

$$a_+ = \gamma_\pm^{\nu_+} m_+, \quad a_- = \gamma_\pm^{\nu_-} m_-, \quad (5.15)$$

а выражение (5.14) для a_\pm переходит в

$$a_\pm = \gamma_\pm m_\pm, \quad (5.16)$$

где средняя ионная моляльность равна

$$m_\pm \equiv (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu} \equiv m(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}. \quad (5.17)$$

Величины $(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}$, входящие в это соотношение, для электролитов разного валентного типа различны и приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3
Величины коэффициентов для перевода m в m_\pm

Валентный тип электролита, $\nu_+ - \nu_-$	Величина $(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}$
1-1, 2-2, 3-3	1,00
1-2, 2-1	$4^{1/3} = 1,59$
1-3, 3-1	$27^{1/4} = 2,28$
2-3, 3-2	$108^{1/5} = 2,55$
1-4, 4-1	$256^{1/5} = 3,03$

Задача 5.1. Выразить активность электролита K_2SO_4 через его концентрацию m и средний ионный коэффициент активности γ_\pm .

Решение. Из (5.14) следует, что $a_2 = a_{\pm}^v$, а из (5.16) и (5.17), что $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m(v_+^{v+} v_-^{v-})^{1/v}$. Поэтому $a_2 = \gamma_{\pm}^v m^v (v_+^{v+} v_-^{v-}) = 4\gamma_{\pm}^3 m^3$.

Величину a_2 определяют экспериментально — путем электрохимических или иных измерений, отсюда находят a_{\pm} по формуле (5.16), и, наконец, коэффициент активности. Экспериментально найденные величины γ_{\pm} для многих веществ табулированы (табл. 5.4).

Таблица 5.4

Средние ионные коэффициенты активности γ_{\pm} различных электролитов в водных растворах при 298 К

Концентрация, моль/кг воды	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	5
Электролит										
AgNO ₃		0,925	0,897	0,793	0,734	0,657	0,536	0,429	0,316	0,181
Al(NO ₃) ₃					0,197	0,156	0,141	0,186	0,430	>1
BaCl ₂	0,881	0,774	0,716	0,564	0,500	0,444	0,397	0,395		
BaBr ₂					0,517	0,469	0,438	0,473	0,661	>1
Ba(OH) ₂		0,773	0,712	0,526	0,443	0,370				
CaCl ₂	0,889	0,789	0,731	0,583	0,518	0,472	0,448	0,500	0,792	5,89
CdSO ₄	0,726	0,505	0,399	0,206	0,150	0,102	0,061	0,041	0,032	>0,033
CuSO ₄	0,74	0,573	0,438	0,217	0,154	0,104	0,062	0,043		
CrCl ₃					0,331	0,298	0,314	0,481		
FeCl ₂	0,89	0,80	0,75	0,62	0,52	0,47	0,45	0,51	0,79	
HBr	0,966	0,930	0,906	0,838	0,805	0,782	0,789	0,871	1,183	
HCl	0,965	0,928	0,904	0,830	0,796	0,767	0,757	0,809	1,009	2,38
HF	0,544	0,300	0,224	0,106	0,077	0,031		0,024		
HNO ₃	0,965	0,927	0,902	0,823	0,791	0,754	0,720	0,724	0,793	1,054
H ₂ SO ₄	0,830	0,639	0,544	0,340	0,265	0,209	0,15	0,132	0,128	0,208
KBr	0,965	0,927	0,903	0,822	0,772	0,722	0,657	0,617	0,593	0,626
KCl	0,965	0,927	0,902	0,816	0,770	0,718	0,649	0,604	0,573	
KNO ₃	0,965	0,926	0,898	0,799	0,739	0,663	0,545	0,443	0,333	
K ₂ CO ₃					0,497	0,397	0,315	0,289	0,300	0,488
KOH				0,824	0,778	0,760	0,732	0,756	0,888	1,72
LiCl	0,963	0,921	0,895	0,819	0,793	0,761	0,741	0,773	0,921	1,995
MgCl ₂					0,529	0,489	0,481	0,570	1,053	
NaCl	0,965	0,927	0,902	0,820	0,778	0,735	0,681	0,657	0,668	0,874
NH ₄ Cl		0,924	0,896	0,808	0,770	0,718	0,649	0,603	0,570	0,562
NH ₄ NO ₃	0,966	0,925	0,897	0,799	0,740	0,677	0,582	0,504	0,419	0,302
NaNO ₃	0,965	0,929	0,905	0,821	0,762	0,703	0,617	0,548	0,478	0,386
NaClO ₃		0,928	0,904	0,822	0,775	0,720	0,645	0,589	0,538	0,488
NiSO ₄	0,809				0,150	0,105	0,063	0,043	0,034	
SnCl ₂	0,88	0,624	0,512	0,283	0,233					
ZnCl ₂		0,77	0,71	0,56	0,515	0,462	0,394	0,339	0,289	0,354

По этим данным установлено несколько важных правил. В частности, коэффициент активности в разбавленных растворах не зависит от природы электролита, а зависит только от его валентного типа и концентрации. Действительно, из табл. 5.4 можно видеть, что, например, при концентрации 0,005М коэффициенты активности BaCl_2 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ практически одинаковы.

Кроме того, как показал Г. Льюис (1921), если имеется раствор нескольких электролитов, то коэффициенты активности также не зависят от их природы, а определяются только *ионной силой раствора*. *Ионной силой I* называется величина

$$I = 0,5 \sum m_i z_i^2, \quad (5.18)$$

т. е. полусумма произведений концентраций всех находящихся в растворе ионов на квадраты соответствующих зарядов. Для одновалентных электролитов ионная сила совпадает с молярностью или моляльностью.

Задача 5.2. Определить ионную силу раствора, содержащего на 1 кг воды 0,002 моль H_2SO_4 и 0,001 моль MgSO_4 .

Решение. Данный раствор содержит 0,004 моля ионов H^+ ($z = 1$), 0,001 моля ионов Mg^{2+} ($z = 2$) и 0,003 моля ионов SO_4 ($z = 2$). Поэтому $I = 0,5 \sum c_i z_i^2 = 0,5(0,004 + 4 \cdot 0,001 + 4 \cdot 0,003) = 0,01$. Эта ионная сила соответствует 0,01-моляльному раствору KCl .

При ионной силе раствора не выше 0,01 средний ионный коэффициент активности можно найти по уравнению, полученному П. Дебаем и Э. Хюккелем; оно называется предельным уравнением (или первым приближением) Дебая–Хюккеля и имеет вид:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| I^{1/2}. \quad (5.19)$$

При температуре 298 К в водных растворах $A \approx 0,51$.

При более высоких концентрациях (т. е. при большей ионной силе, вплоть до 0,1) для расчетов иногда используется второе приближение Дебая–Хюккеля, в котором учитывается размер ионов. Наиболее простой его вариант (уравнение Гюнтельберга) имеет вид:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| I^{1/2} / (1 + I^{1/2}). \quad (5.20)$$

В еще более концентрированных электролитах чаще применяют различные полуэмпирические уравнения, отражающие возрастание коэффициента активности в этих условиях; обычно к правой части (5.20) добавляется слагаемое CI . Физический смысл константы C до сих пор не вполне ясен; видимо, в основном ее величина связана с процессами гидратации, т. е. с ион-дипольными, а не с ион-ионными взаимодействиями. Наиболее удачным можно считать уравнение Дэвиса: $\lg \gamma_{\pm} = -A z_+ z_- [I^{1/2} / (1 + I^{1/2}) - 0,2I]$.

Зная активности ионов, можно выполнить ряд полезных расчетов, касающихся растворимости солей, кислот и оснований, а также величин рН различных растворов. Произведение активностей всех ионов, образованных при диссоциации молекул данного вещества и находящихся в равновесии с недиссоциированными молекулами, есть константа (зависящая только от заданного вещества и температуры); сюда относится произведение растворимости малорастворимых веществ (ПР), а также ионное произведение воды.

Термодинамическая константа диссоциации K_T бинарного электролита отличается от концентрационной константы диссоциации K_d учетом коэффициентов активности: $K_T = K_d \gamma_{\pm}^2 / \gamma_2$. Но γ_{\pm} отличается от единицы в основном за счет своего электрического заряда, а коэффициент активности молекулы γ_2 можно считать близким к единице. Так что $K_T = K_d \gamma_{\pm}^2$, откуда $\ln K_T = \ln K_d + 2 \ln \gamma_{\pm}$. Ионная сила раствора 1,1-валентного электролита со степенью диссоциации α равна $I = (\alpha m)^{1/2}$, и поэтому в соответствии с предельным законом Дебая–Хюккеля (5.19) имеем:

$$\ln K_T = \ln K_d - 2 \cdot 0,51(\alpha m)^{1/2} \approx \ln K_d - 1,02(\alpha m)^{1/2}.$$

Таким образом, в растворах слабых электролитов при нахождении произведений растворимости, определении кислотно-основных равновесий и т. п. следует пользоваться активностями вместо концентраций.

Эти рассуждения обобщаются на все валентные типы электролитов.

Задача 5.3. Найти произведение растворимости (ПР) гидроксида кальция при 298 К, если известно, что при этой температуре его растворимость составляет 0,019 моль на 1 кг воды.

Решение. Ионная сила этого раствора составляет $I = 0,5(0,019 \cdot 4 + 2 \cdot 0,019) = 0,057$. Пользуясь уравнением второго приближения Дебая–Хюккеля, получаем для среднего ионного коэффициента активности $\lg \gamma_{\pm} = -0,196$, $\gamma_{\pm} = 0,636$, откуда $\text{ПР} = m(\text{Ca}^{2+}) \times [m(\text{OH}^-)]^2 \cdot (\gamma_{\pm})^3 = 7,0 \cdot 10^{-6}$. Термодинамическую величину ПР можно найти по табличным данным о величинах ΔG_f^0 для твердого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и ионов Ca^{2+} и OH^- в растворе: при равновесии имеет место равенство энергий Гиббса твердой фазы и ионов в растворе, откуда $\Delta G_f^0[\text{Ca}(\text{OH})_2] = \Delta G_f^0(\text{Ca}^{2+}) + 2\Delta G_f^0(\text{OH}^-) + RT \ln(\text{ПР})$. Подстановка соответствующих величин из таблиц [6] дает $\text{ПР} = 6,1 \cdot 10^{-6}$, что не слишком сильно отличается от экспериментальной величины.

Решая обратную задачу, можно найти растворимость по данным о величине ПР. При этом следует учитывать, что если ионная сила раствора изменилась (например, в результате добавления постороннего электролита), то изменится и растворимость данного вещества.

Аналогичным способом находят равновесные концентрации ионов в случае кислотно-основных равновесий, в буферных растворах и т. д. Для очень многих таких систем найдены и сведены в таблицы

величины констант равновесия, например, константы диссоциации слабых кислот и оснований (константы кислотности).

Подчеркнем, что активность является термодинамической величиной, а коэффициент активности — множитель, переводящий в активность заданную концентрацию. Поскольку концентрация может быть задана по-разному — моляльная, молярная, а также мольная доля — то и коэффициенты активности будут разными. Существуют несложные формулы для соответствующего пересчета [4].

Уравнения (5.19)–(5.20) получены путем расчета взаимодействий ионов друг с другом, т. е. ион-ионного взаимодействия. Оно связано с наличием электрических полей, создаваемых как самими ионами, так и внешним электрическим полем. В следующем разделе мы рассмотрим эти поля и покажем, как получено уравнение Дебая–Хюккеля.

5.4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

5.4.1. Общие понятия

Электрохимические системы содержат ионы и электроны, т. е. содержат заряженные частицы. Наличие заряженных частиц вызывает электрическое поле, так как каждый заряд q создает его вокруг себя. В результате *каждый заряд находится в электрическом поле, созданном остальными зарядами*, следовательно, находится под действием сил этого поля. Таким образом, вся система зарядов, как и каждый заряд, обладает определенной энергией.

Электрическое поле характеризуется его потенциалом φ , который и является энергетической характеристикой поля. Силовой характеристикой поля является его напряженность $-\text{grad } \varphi$, которая численно равна силе, действующей на единичный положительный заряд.

Рассмотрим поле внутри жидкой или твердой фазы проводника второго рода — электролита.

В непосредственной близости от заряженной частицы локальное поле в основном определяется именно этой частицей, так как влиянием остальных частиц можно пренебречь. Это обусловлено законом Кулона, в силу которого электрическое взаимодействие спадает пропорционально квадрату расстояния: заряд, расположенный в 10 раз дальше, создает в 100 раз меньшую силу. При увеличении расстояния r от этого заряда данная зависимость, конечно, искажается в результате влияния других зарядов. В целом же, если фаза не находится во внешнем электрическом поле, то макроскопическое поле в ней отсутствует в том смысле, что никакая ее часть не отличается по потенциалу от другой. Здесь идет речь о потенциале в макроскопическом смысле, или о макропотенциале φ_{macro} . Макроскопическая напряженность поля равна нулю.

В отсутствие внешних полей макропотенциал во всех областях фазы одинаков — за исключением областей вблизи ее границ (в этом смысле мы будем говорить о внутренних и граничных областях или точках). Физически это означает, что если мы микроскопически рассмотрим две сходственные точки в разных местах фазы (две точки, одинаково расположенные по отношению к ближайшим зарядам), то и микропотенциал (локальный) φ_{micro} в этих двух точках будет одинаков (хотя и будет отличаться от потенциала в соседних сходственных точках). Локальная напряженность поля в этих точках также одинакова, хотя, вообще говоря, и не равна нулю.

При наложении внешнего поля, однако, *происходят незначительные смещения зарядов по отношению друг к другу*, и в результате внутри фазы возникает макроскопическое электрическое поле. Стоит повторить, что для реально наблюдаемых полей указанные смещения очень невелики. Возникает макроскопическая разность потенциалов между областями системы — и, соответственно, такая же разность потенциалов и между сходственными в вышеуказанном смысле точками в этих областях. Следствием этого является градиент потенциала внутри фазы, который может явиться причиной направленного движения зарядов.

Существуют два принципиально различных способа теоретического рассмотрения указанных явлений.

Во-первых, можно детально рассмотреть все конкретные частицы в определенной окрестности некоторого фиксированного заряда, определить их взаимодействия и вычислить локальные напряженности полей и потенциалы в каждой внутренней точке (воспользовавшись тем, что частицы, расположенные за пределами этой окрестности, на это поле не влияют).

Во-вторых, можно пренебречь наличием дискретных частиц, а всю фазу рассматривать как непрерывную среду, имеющую определенную диэлектрическую константу ϵ , в то время как заряды непрерывно распределены («размазаны») по всему объему, создавая в каждой точке некоторую *объемную плотность заряда* $\rho = q/V$ [Кл/м³]. В эту систему вводится пробный заряд и рассматриваются действующие на него силы. Оба эти способа нашли свое применение в разных разделах электрохимии.

Независимо от того, каким способом рассматривается система зарядов, основные уравнения, которые при этом используются, одни и те же. Это уравнение закона Кулона, а также уравнение Пуассона

$$\operatorname{div}(\operatorname{grad} \varphi) = -\rho/(\epsilon_0 \epsilon), \quad (5.21)$$

которое в частном случае отсутствия объемного заряда ($\rho = 0$) переходит в уравнение Лапласа

$$\operatorname{div}(\operatorname{grad} \varphi) = 0.$$

Уравнения Лапласа и Пуассона являются следствием электростатической теоремы Гаусса, которая, в свою очередь, вытекает из закона Кулона. Кроме того, во многих случаях в качестве очень удобного приближения пользуются так называемым *условием электронейтральности* $\rho = 0$, которое говорит о том, что в достаточно больших областях суммарный заряд равен нулю. Иными словами, для рассматриваемых задач фазы в целом не бывают заряженными. Это приближенное условие, которое обычно соблюдается с достаточно высокой точностью, и им фактически пользуются вместо точного уравнения Пуассона.

Плотность заряда в электролитах обычно выражают как

$$\rho = q/V = \sum z_i F c_i, \quad (5.22)$$

где z — заряд одной частицы в электронных единицах, $F = 96\,485$ Кл/моль (фарадей), c — концентрация частиц в моль/м³.

Потенциальная энергия взаимодействия для системы из многих зарядов составляет

$$U = 0,5 \sum \varphi_i q_i,$$

где φ_i — потенциал в точке нахождения i -го заряда, создаваемый остальными зарядами, а именно

$$\varphi_i = \sum q_k / r_{ik}, \quad i \neq k$$

(суммирование производится по всем зарядам, кроме i -го).

Величину U называют взаимной потенциальной энергией системы зарядов. Потенциал φ принято отсчитывать от бесконечно удаленной точки, где он предполагается равным нулю.

5.4.2. Теория Дебая–Хюккеля для потенциала ионной атмосферы и для коэффициента активности (ион-ионное взаимодействие)

Для расчета межионных взаимодействий в растворах сильных электролитах (т. е. в полностью ионизированных системах) П. Дебай и Э. Хюккель приняли, что взаимодействие подчиняется закону Кулона, причем диэлектрическая константа раствора равна таковой для чистого растворителя. Оба эти положения можно считать более или менее справедливыми лишь в случае достаточно разбавленных растворов.

Далее используется идея о рассмотрении ионной системы как непрерывной среды. В данном случае вводится представление о «ионной атмосфере», которой окружен каждый отдельно взятый ион, выбираемый в качестве центрального. Суммарный заряд этой атмосферы равен заряду центрального иона, взятому с противоположным знаком. Если в качестве центрального выбирается любой другой ион, то первый ион оказывается в составе ионной атмосферы.

Рассмотрим некоторый произвольный ион раствора с зарядом z . Этот ион создает электростатический потенциал φ в соответствии

с уравнением Пуассона (5.21), в котором ρ — усредненная объемная плотность заряда, создаваемая ионной атмосферой. Оператор Лапласа, стоящий в левой части, этого уравнения, в сферических координатах принимает вид

$$\operatorname{div}(\operatorname{grad} \varphi) = r^{-2} \frac{d}{dr} (r^2 d\varphi/dr). \quad (5.23)$$

Сферические координаты используются в связи со сферической симметрией системы.

Одновременно с уравнением Пуассона для каждого вида ионов, находящихся в поле центрального иона, справедливо уравнение Больцмана.

$$n_i = n_i^0 \exp[-z_i e\varphi/(k_B T)], \quad (5.24)$$

где n_i^0 — концентрация ионов вида i при $\varphi = 0$, т. е. на бесконечном удалении от центрального иона. Это дает вклад каждого вида ионов в общую величину плотности заряда

$$\rho_i = n_i^0 z_i \exp[-z_i e\varphi/(k_B T)].$$

Суммируя по всем видам ионов, получаем для общей плотности заряда

$$\rho = \sum n_i^0 z_i \exp[-z_i e\varphi/(k_B T)]. \quad (5.25)$$

Для простоты дальнейших расчетов обычно вводится допущение о том, что энергия электростатического взаимодействия много меньше энергии теплового движения, что позволяет линеаризировать экспоненту, ограничившись первым членом ее разложения в ряд: $\exp(-x) \approx 1 - x$.

В общем случае необходимо подставлять в уравнение Пуассона плотность заряда с больцмановским распределением (5.24), что приводит к нелинейному уравнению

$$r^{-2} d/dr(r^2 d\varphi/dr) = -\sum n_i^0 z_i \exp[-z_i e\varphi/(k_B T)]/(\epsilon_0 \epsilon). \quad (5.26)$$

Однако, как указал Д. Франк-Каменецкий, в нелинейном виде этим уравнением пользоваться нельзя, так как распределение Больцмана дает усредненную (по времени) вероятность нахождения частицы в точке с данным потенциалом, а значит и среднее по времени значение концентрации. В то же время мгновенные концентрации постоянно меняются, вызывая изменения потенциала. Поэтому фактически получается, что в уравнении (5.26) среднее значение функции заменяется функцией от среднего значения, а это, вообще говоря, не одно и то же. Такая замена допустима только в случае линейных функций. В этом и состоит главная причина необходимости линеаризации экспоненты, а, следовательно, и предположения о достаточном разбавлении раствора.

Поэтому заменяем экспоненту линейной функцией по формуле $\exp(-x) = 1 - x$, и учитываем, что раствор в целом электронейтрален,

т. е. $\sum n_i^0 z_i = 0$. Это приводит к формуле $\rho = e^2 \sum n_i^0 z_i^2 \varphi / (k_B T)$, в результате уравнение Пуассона (5.21) переходит в уравнение

$$r^{-2} \frac{d}{dr} (r^2 d\varphi/dr) = \varphi [\varepsilon_0 \varepsilon k_B T / (e^2 \sum n_i^0 z_i^2)]^{-1}. \quad (5.27)$$

Выражение в правой части в квадратных скобках имеет размерность $[m^2]$. Его принято обозначать как λ^2 , причем λ — это фундаментальная величина, которая носит название дебаевской длины. Итак,

$$r^{-2} \frac{d}{dr} (r^2 d\varphi/dr) = \varphi / \lambda^2. \quad (5.28)$$

Это уравнение справедливо для $r > r_0$, где r_0 — минимальное расстояние между ионами. К данной задаче можно применить электростатическую теорему Гаусса, рассматривая сферу некоторого радиуса $r = r_0$, внутри которой находится заряд $z_i e$. Согласно этой теореме, получаем тогда граничное условие $d\varphi/dr|_{r=r_0} = -z_i e / (4\pi \varepsilon_0 r_0^2)$.

Уравнение (5.28) имеет только одно решение, удовлетворяющее данному условию. Оно имеет вид

$$\varphi = [z_i e / (4\pi \varepsilon_0 r_0^2)] \exp[(r_0 - r) / \lambda] [1 / (1 + r_0 / \lambda)]. \quad (5.29)$$

Величина φ называется потенциалом ионной атмосферы. Первый множитель в правой части представляет собой потенциал, создаваемый одним ионом, находящимся в начале координат (как если бы остальные ионы отсутствовали). Второй множитель показывает, что этот потенциал уменьшается тем в большей степени, чем больше λ ; он быстро спадает почти до нуля. Такой спад связан с влиянием противоионов, которые притягиваются к центральному иону. Иными словами, происходит как бы экранирование поля центрального иона ионной атмосферой. Поэтому величину λ называют еще радиусом экранирования.

Данная величина, которая зависит от зарядов ионов, температуры, диэлектрической константы растворителя и концентрации раствора, в 0,1M водном растворе 1,1-валентного электролита при 25 °C составляет около 1 нм.

Для того, чтобы рассчитать теперь коэффициент активности, найдем работу по переносу иона (для определенности положительного) из бесконечности внутрь ионной атмосферы противоположного знака. При таком переносе возникает как бы ионный конденсатор из центрального иона (вносимого) и ионной атмосферы, и искомая работа есть работа заряджения такого конденсатора.

Искомая работа заряджения составляет $W = z_+ e \varphi / 2$. При потенциале ионной атмосферы, определяемом формулой (5.27) и при условии $r_0 = 0$ (данное условие эквивалентно тому, что ионы считаются материальными точками), это приводит к выражению $W = z_+ z_- e^2 / (8\pi \varepsilon_0 \lambda)$.

С другой стороны, эта работа по переносу иона внутрь ионной атмосферы определяет коэффициент активности: она равна в пересчете

на моль частиц $RT \ln \gamma_{\pm}$, а на одну частицу это соответственно $k_B T \ln \gamma_{\pm}$. Поэтому для среднего ионного коэффициента активности получается выражение

$$\ln \gamma_{\pm} = W/(k_B T) = z_+ z_- e^2 / (8\pi \epsilon \epsilon_0 \lambda k_B T). \quad (5.30)$$

Фактически это и есть первое приближение Дебая–Хюккеля (5.19) (второе приближение учитывает, что $r_0 > 0$). Убедимся в этом.

Поскольку n_i^0 в (5.26) — это количество частиц в 1 м^3 раствора, а ионная сила выражается в молях на литр, то пересчет дает $\sum n_i^0 z_i = 1000 N_A \sum m_i^0 z_i = 2000 N_A I$.

Следовательно, дебаевскую длину λ из (5.27) можно записать как

$$\lambda = [\epsilon_0 \epsilon k_B T / (e^2 2000 N_A I)]^{1/2} = [\epsilon_0 \epsilon RT / 2000 F^2 I]^{1/2}, \quad (5.31)$$

что при подстановке в (5.29) после перехода к десятичным логарифмам приводит к выражению

$$\lg \gamma_{\pm} = [(2000 N_A)^{1/2} e^3 / (2,3 \cdot 8\pi (\epsilon \epsilon_0 k_B T)^{3/2})] z_+ z_- I^{1/2}. \quad (5.32)$$

Выражение (5.32) совпадает с (5.19): в нем эмпирический коэффициент 0,51 выражен через число Авогадро и другие константы. Он зависит от температуры и диэлектрической константы растворителя. С помощью (5.32) можно вычислить коэффициенты активности при любых температурах в любых растворителях.

5.4.3. Электроды

На границе двух проводящих фаз имеет место скачок потенциала и накопление заряда. Если одна из фаз является металлом (проводником первого рода), то ее заряд сосредоточен на поверхности раздела в очень тонком слое и может быть охарактеризован *поверхностной плотностью заряда* $\sigma = q/S$ [Кл/м²]. Для обозначения такой системы принято пользоваться термином «*электрод*».

Этот термин в электрохимической науке и технике неоднозначен. Так называют катод или анод электрохимической системы (собственно проводники первого рода), а также всю пограничную область между металлом (либо полупроводником) и электролитом, которая, вообще говоря, может включать в себя несколько фаз.

Общим для электродов можно было бы считать наличие окисленной и восстановленной форм, например, ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , однако в случае мембранных электродов (например, стеклянных, используемых для измерений рН), окислительно-восстановительных процессов на них не происходит. *Поэтому фактически общей характеристикой электродов является лишь наличие хотя бы двух различных фаз и перепада в их граничной зоне электрического потенциала.* При этом через электрод может проходить электрический ток (поток зарядов), но это не обязательный признак электрода: во многих случаях прохождения макроскопического тока через границу не наблюдается.

Различные существующие типы электродов рассмотрены в п. 5.7. Обозначают электроды, например, как $\text{Ag}^+|\text{Ag}$ или $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$, причем при записи отдельного электрода часто пользуются косой чертой.

5.4.4. Электродный потенциал

Важнейший параметр, характеризующий любой электрод, это его потенциал. *Потенциал электрода* (электродный потенциал), как и любой электрический потенциал, есть разность потенциалов (электрическое напряжение) между поверхностью электрода и какой-либо точкой, потенциал которой принят равным нулю (или это величина работы, совершаемой полем при перемещении единичного отрицательного пробного заряда из первой точки во вторую).

В качестве нулевого потенциала естественно принять потенциал достаточно удаленной от электрода точки в растворе. Это соответствует указанному выше обычному определению электростатического потенциала, когда нулевой потенциал приписывают бесконечно удаленной точке, правда, в вакууме. Однако при таком определении электродного потенциала его принципиально невозможно измерить. Поэтому в электрохимии принято измерять потенциал электрода относительно какого-либо другого электрода, имеющего строго определенный (и притом стабильный) потенциал по отношению к раствору. Этот последний электрод называется *электродом сравнения*.

Электродов, пригодных для использования в качестве электродов сравнения, существует много, но в качестве стандартного выбран один, а именно водородный электрод (СВЭ — стандартный водородный электрод; его устройство рассмотрено в п. 5.8). Потенциал СВЭ условно принят равным нулю при всех температурах. В связи с этим *электродным потенциалом* называется напряжение электрохимической цепи, состоящей из СВЭ и данного электрода. Действительно, это напряжение равно разности между измеряемым электродным потенциалом и нулем. В этом состоит определение электродного потенциала, обозначаемого буквой E (подчеркнем, что этим символом в электрохимии обычно обозначают именно потенциал, а не напряженность поля $-\text{grad } \varphi$). E отличается от φ на постоянную величину. Указанную электрохимическую цепь называют также *гальваническим элементом*.

Если происходящий на электроде процесс находится в состоянии термодинамического равновесия, то соответствующий электродный потенциал называется *равновесным потенциалом данного процесса* и обозначается как E_{eq} . При прохождении электрического тока через электрод потенциал смещается от равновесной величины.

5.4.5. Внешний, внутренний и поверхностный потенциалы фазы

Вернемся к определению потенциала φ . Если проводящее тело, имеющее заряд q , представляет собой сферу радиуса r , то в непосред-

ственной близости от ее поверхности (*но вне тела*) электрический потенциал равен $q/(4\pi\epsilon\epsilon_0 r)$. Этот потенциал называется *внешним потенциалом фазы*; он равен работе по переносу единичного заряда из бесконечности к поверхности фазы и обозначается как ψ_α (с указанием, о какой конкретной фазе идет речь). Для заряда q_1 эта работа будет равна $q_1\psi_\alpha$.

Если же этот заряд далее вносится *внутрь фазы*, через ее границу, то этот процесс, вообще говоря, связан с затратой энергии на преодоление скачка потенциала на поверхности фазы (это может быть, разумеется, и выигрыш энергии). Этот скачок потенциала (*поверхностный потенциал фазы*) обусловлен выходом электронов за пределы тела, а также наличием на поверхности фазы диполей и заряженных частиц (например, адсорбированных ионов). Мы уже упоминали его при рассмотрении сольватации ионов. Поверхностный потенциал обозначается как χ_α (опять-таки с указанием конкретной фазы). Величина χ , конечно, может изменяться при перенесении внутрь фазы некоторого заряда извне.

Суммарная величина работы по перенесению заряда q_1 внутрь фазы равна $q_1(\psi_\alpha + \chi_\alpha)$. А работа по перенесению *единичного заряда* внутрь фазы, таким образом, равна сумме внешнего и поверхностного потенциалов. Итак, для некоторой фазы α можно написать, что ее *внутренний потенциал* φ_α равен

$$\varphi_\alpha = \psi_\alpha + \chi_\alpha. \quad (5.33)$$

5.4.6. Вольта-потенциал и гальвани-потенциал

Вольта-потенциалом называется разность потенциалов между двумя точками в вакууме, расположенными вблизи поверхности двух различных фаз. Из сказанного выше очевидно, что эта разность равна разности внешних потенциалов ψ данных двух фаз:

$$\Delta\psi = \psi_\alpha - \psi_\beta. \quad (5.34)$$

Это экспериментально измеримая величина. Она численно равна разности работ выхода электрона из контактирующих фаз, выраженной в электронвольтах.

Однако нас чаще интересует разность потенциалов между двумя точками, находящимися внутри двух различных фаз. Эта величина называется *гальвани-потенциалом* и равна разности внутренних потенциалов φ этих фаз, например, для металла (m) и раствора (s)

$$\Delta\varphi_m^s = \varphi_m - \varphi_s. \quad (5.35)$$

Гальвани-потенциал непосредственно экспериментально измерить невозможно, так как при попытке такого измерения любым прибором возникают новые физические границы с проводниками, ведущими к этому прибору, а на этих границах — свои гальвани-потенциалы.

Однако $\Delta\varphi$ можно разложить на измеримую величину вольта-потенциала и разность поверхностных потенциалов, которую можно вычислить с привлечением модельных представлений. Измерить же можно только *изменения* гальвани-потенциала, пользуясь электродом сравнения.

5.5. УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА

Гальвани-потенциал, который устанавливается на границе металла с раствором, содержащим ионы этого металла, можно определить следующим образом. При установившемся равновесии ионов в растворе с ионами в решетке (т. е. после достижения равенства потоков ионов в обоих направлениях, что обычно достигается довольно быстро после контакта металла с раствором) имеет место равенство электрохимических потенциалов. Для ионно-металлической реакции (точнее, полуреакции, так как полная реакция происходит на двух электродах, и суммарные числа электронов, участвующих в двух полуреакциях, равны и противоположны друг другу) — итак, для полуреакции $M^{z+} + ze \leftrightarrow M$, это, с одной стороны, электрохимический потенциал ионов в растворе плюс электрохимический потенциал электронов, с другой — электрохимический потенциал металла:

$$\mu(M)_m + zF\varphi_m = \mu(M^{z+})_s.$$

Но электрохимический потенциал любой частицы i определяется как

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + zF\varphi \quad (5.36)$$

(последнее слагаемое учитывает работу по перенесению заряда в электрическом поле; в этом отличие электрохимического потенциала от обычного химического потенциала).

Поэтому разность потенциалов раствор–металл равна

$$\Delta\varphi_s^m = \text{const} + [RT/(zF)] \ln[a(M^{z+})/a(M)]. \quad (5.37)$$

Это уравнение называется *уравнением Нернста*. В константу здесь вошла алгебраическая сумма величин μ_i^0 , деленная на zF .

В данной форме уравнение Нернста определяет потенциал отдельного электрода по отношению к раствору. При пользовании же различными электродами сравнения величина константы в уравнении (5.37) будет изменяться. В случае стандартного водородного электрода (СВЭ) она принимает некоторое значение, которое обозначается как E^0 и называется *стандартным потенциалом* данной реакции. Поскольку, как было указано выше, потенциал, измеренный относительно СВЭ, обозначают как E , то (5.37) принимает вид:

$$E = E^0 + [RT/(zF)] \ln[a(M^{z+})/a(M)]. \quad (5.38)$$

В частности, между двумя образцами одного и того же металла, контактирующими соответственно с растворами, имеющими разные

термодинамические активности ионов a_1 и a_2 , устанавливается разность потенциалов

$$\Delta E = RT/(zF) \ln(a_1/a_2).$$

В общем случае электрохимического процесса $mO + ne = pR$ (O — окисленная форма, R — восстановленная; m , n , p — соответствующие числа частиц) уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E^0 + [RT/(nF)] [\ln(a_O)^m / (a_R)^p]. \quad (5.39)$$

Это уравнение определяет потенциал одного электрода, а точнее напряжение между концами разомкнутой цепи из этого электрода и СВЭ. Если создать более сложную цепь, включающую несколько электродов с жидкостными и металлическими соединениями, то, если она разомкнута, между ее концами, вообще говоря, будет наблюдаться некоторая разность потенциалов E . Это говорит о том, что система в целом является неравновесной, хотя на всех имеющихся межфазных границах установились равновесия. При замыкании такой цепи в ней пойдет ток, сопровождаемый некоторым суммарным окислительно-восстановительным процессом. При этом, в соответствии с законом сохранения энергии, разность потенциалов E равна изменению свободной энергии этого суммарного процесса, отнесенному к прошедшему заряду:

$$E = -\Delta G/(nF) \quad (5.40)$$

(знак минус взят в соответствии с имеющимися соглашениями о знаках свободной энергии процесса и потенциала).

Поэтому уравнение Нернста сопоставимо с уравнением изотермы Вант-Гоффа, в котором рассматривается изменение свободной энергии; в случае процесса (5.39)

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT [\ln(a_O)_m / (a_R)_s]. \quad (5.41)$$

В обоих случаях речь идет об энергии Гиббса реакции, только в уравнении Нернста она характеризуется электрическим потенциалом. Равенство (5.40) имеет, таким образом, очень простой смысл: при прохождении nF кулонами электричества разности потенциалов E совершается работа nFE . На эту величину (при постоянных давлении и температуре) и уменьшается энергия Гиббса системы.

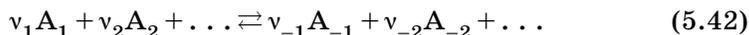
Сравнение уравнений Нернста и Вант-Гоффа показывает, что

$$\Delta G = -nEF, \quad \Delta G^0 = -nE_{eq}F.$$

Уравнение Нернста показывает, что существует соотношение между потенциалом электрода и активностями окисленной и восстановленной форм, при котором может быть реализовано равновесие на границе раздела между электродом и раствором. Этот равновесный потенциал является суммой стандартного потенциала окислительно-восстановительной пары и величины, зависящей от активностей окислителя и/или восстановителя.

Уравнение Нернста является настолько важным для электрохимической термодинамики, что мы приведем его более детальный вывод.

Запишем уравнение полной происходящей в гальваническом элементе реакции в общем виде:



Для этой реакции зависимость энергии Гиббса ΔG от концентрации реагентов имеет вид

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(\Pi \nu_i a_i / \Pi \nu_j a_j), \quad (5.43)$$

где a_i — активности продуктов реакции, a_j — активности исходных веществ (реагентов), ν_i и ν_j — их стехиометрические коэффициенты, G^0 — стандартное значение энергии Гиббса, которое соответствует активностям участников реакции, равным единице.

Учитывая, что $\Delta G = -nFE$, получаем

$$E = E^0 - [RT/(nF)] \ln(\Pi \nu_i a_i / \Pi \nu_j a_j), \quad (5.44)$$

где E^0 — стандартное значение ЭДС, т. е. $E^0 = -\Delta G^0/(nF)$. Мы получили весьма общую форму уравнения Нернста, в которой под знаком логарифма в числителе — все активности окисленной формы, в знаменателе — активности восстановленной формы, все со своими стехиометрическими коэффициентами.

5.6. СТАНДАРТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Стандартное значение напряжения E^0 получается при $a_i = 1$. Эту величину можно определить экспериментально или рассчитать из термодинамических характеристик веществ, принимающих участие в реакции.

Уравнение Нернста позволяет рассчитывать константы равновесия электрохимических процессов путем измерения напряжения на концах электрохимической цепи. Как видно из этого уравнения, при определенных величинах a_i ЭДС равна нулю. Такие активности соответствуют состоянию равновесия, когда $\Delta G = 0$ и $E = 0$.

Следовательно,

$$E^0 - [RT/(nF)] \ln(\Pi \nu_i \bar{a}_i / \Pi \nu_j \bar{a}_j) = 0. \quad (5.45)$$

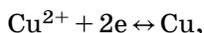
Черточки над a обозначают, что мы взяли *равновесные величины активностей*. Но в этом случае под знаком логарифма стоит константа равновесия реакции K . Отсюда следует, что

$$E^0 = [RT/(nF)] \ln K. \quad (5.46)$$

Таким образом, определив стандартное значение напряжения, можно рассчитать константу равновесия протекающей химической реакции.

Потенциал любого электрода можно вычислить, зная состав системы, температуру и величину стандартного электродного потенциала. Эта величина не зависит от концентраций компонентов и является индивидуальной характеристикой данного электрода. Поэтому стандартные потенциалы используют при решении многих задач, связанных с электрохимическими равновесиями. Значения стандартных потенциалов очень многих окислительно-восстановительных систем подробно изучены и табулированы (табл. 5.5).

Формально, как уже сказано, стандартный электродный потенциал определяется как потенциал электрода при $a_i = 1$. Например, потенциал электрода $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$, на котором протекает суммарная реакция



составляет, согласно формуле Нернста, величину

$$E = E^0 + [RT/(2F)] \ln a(\text{Cu}^{2+})$$

(так как активность металлической фазы принимается равной единице). При $a(\text{Cu}^{2+}) = 1$ получается, что $E = E^0$.

Теоретическая величина стандартного потенциала равна изменению энергии Гиббса ΔG , деленному на перенесенный заряд nF , при протекании полной суммарной электродной реакции во всей цепи (включая как измеряемый электрод в стандартных условиях, так и стандартный водородный электрод), т. е. выражается формулой

$$E^0 = -(\Delta H^0 - T\Delta S^0)/(nF), \quad (5.47)$$

где ΔH^0 — стандартная энтальпия, ΔS^0 — стандартная энтропия реакции.

Следовательно,

$$E^0 = [RT/(nF)] \ln K = 2,3[RT/(nF)] \lg K_c, \quad (5.48)$$

что при $T = 298 \text{ K}$ примерно равно $(0,059/n) \lg K_c$.

Данное уравнение дает связь между константой равновесия окислительно-восстановительной реакции и ее стандартным потенциалом. Он позволяет рассчитать E^0 для соответствующего электродного процесса. Можно видеть, что изменение соотношения активностей ионов на порядок приводит, в случае однозарядных ионов, к смещению потенциала на 59 мВ (при стандартной температуре).

Если создать цепь из двух различных электродов, то напряжение этой цепи будет равно разности соответствующих электродных потенциалов ΔE . При этом, если $\Delta E > 0$, то суммарная химическая реакция протекает слева направо (и наоборот при $\Delta E < 0$), причем $\Delta E = -\Delta G/(nF)$.

Для расчета $E^0(298)$ можно использовать не только константы равновесия, но также табличные данные для стандартных энтальпий $\Delta H^0(298)$ образования веществ, участвующих в электродной реакции, и их стандартных энтропий $\Delta S^0(298)$. Из суммы энтальпий образования продуктов реакции вычитают сумму энтальпий образования

Таблица 5.5

Стандартные электродные потенциалы

Электродная реакция	E^0 , мВ	dE^0/dt , мВ/К	Электродная реакция	E^0 , мВ	dE^0/dt , мВ/К
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + e = \text{Ag} + 2\text{CN}$	-310	+0,087	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	+98	-1,12
$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+222,2	-0,658	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+267,6	-0,317
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+799,1	-1,0	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+854	
$\text{Al}^{3+} + e = \text{Al}$	-1662	+0,504	$\text{I}_2 (\text{водн}) + 2e = 2\text{I}^-$	+621	
$\text{Au}(\text{CN})_2^- + e = \text{Au} + 2\text{CN}$	-611		$\text{In}^{3+} + 3e = \text{In}$	-343	+0,40
$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	+1500		$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2925	-1,080
$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2906	-0,395	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3045	-0,534
$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	-1847	+0,565	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2363	+0,103
$\text{Bi}^{3+} + 3e = \text{Bi}$	+200		$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1180	-0,08
$\text{Br}_2 (\text{водн}) + 2e = 2\text{Br}^-$	+1087	-0,54	$\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$	+558	
$\text{HCHO} (\text{водн}) + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CH}_3\text{OH} (\text{водн})$	+240		$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1230	-0,661
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	+2866	-0,175	$\text{Mo}^{3+} + 3e = \text{Mo}$	-200	
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-402	-0,093	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-238	+0,06
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-809	-1,014	$\text{O}_2 (\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$	+401	-1,68
$\text{Ce}^{4+} + 4e = \text{Ce}$	+1680		$\text{O}_2 (\text{r}) + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2 (\text{водн})$	+682,4	-1,033
$\text{Cl}_2 (\text{водн}) + 2e = 2\text{Cl}^-$	+1396	-0,716	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-126	-0,451
$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-277	+0,06			

Окончание табл. 5.5

Электродная реакция	E^0 , мВ	dE^0/dt , мВ/К	Электродная реакция	E^0 , мВ	dE^0/dt , мВ/К
$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	-913		$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1455	-0,238
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-744		$2\text{Pd} + \text{H}^+ + e = \text{Pd}_2\text{H}$	+48	
$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-408		$\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}$	+987	
$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	+153	+0,073	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	+1190	
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+337	+0,008	$\text{Rh}^{3+} + 3e = \text{Rh}$	+800	
$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	+521	-0,058	$\text{S} + 2e = \text{S}^{2-}$	-480	
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-440,2	+0,052	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$ (белое)	-136	-06282
$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-36		$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	+150	
$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+771	-1,188	$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	-1628	
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+360		$\text{WO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	-90	-0,40
$\text{Ga}^{3+} + 3e = \text{Ga}$	-529	+0,67	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-762,9	+0,091
$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ (водн)	0	0	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2e = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1260	

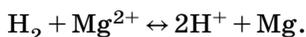
реагентов, и аналогично поступают в случае энтропий образования продуктов и реагентов.

Задача 5.4. Рассчитать величину $E^0(298)$ для системы $\text{Mg}^{2+}|\text{Mg}$.

Решение. На электроде происходит процесс $\text{Mg}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Mg}$. Поскольку потенциал измеряется относительно стандартного водородного электрода, он представляет собой напряжение между концами цепи



и поэтому для расчета следует записать полную реакцию, происходящую при работе этого гальванического элемента:



Расчет по этим данным дает:

$$\begin{aligned} \Delta H^0(298) &= -(-461,75) \text{ кДж/моль} = 461750 \text{ Дж/моль}, \\ \Delta S^0(298) &= 32,68 - (-119,66) - 130,52 = 21,82 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

Отсюда $E^0(298) = (461750 - 298 \cdot 21,82) / (2 \cdot 96500) = -2,36 \text{ В}$, в соответствии с табличными данными.

В этом расчете мы воспользовались термодинамическими данными для расчета электродного потенциала. Наоборот, по известным стандартным потенциалам различных электродов можно вычислить работу очень многих химических реакций с учетом принципа независимости максимальной полезной работы от пути процесса. При этом оказывается возможным комбинировать химические реакции наподобие алгебраических выражений. Этим широко пользуются при вычислении термодинамических величин по результатам электрохимических измерений.

Некоторые вещества могут находиться в разных окислительных состояниях, которым соответствуют разные стандартные потенциалы. Эти потенциалы связаны друг с другом простым соотношением, (правилом Лютера). Оно основано на том, что энергия Гиббса не зависит от пути процесса, а поэтому и величина произведения nFE^0 не зависит от того, по какому пути произведен электрохимический процесс.

Рассмотрим данный вопрос на примере степеней окисления железа. Для восстановления Fe^{3+} сразу до металлического железа можно записать:

$$-\Delta G_1^0 = 3FE^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}).$$

Соответственно, для процессов $\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ и $\text{Fe}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Fe}$ имеем:

$$\begin{aligned} -\Delta G_2^0 &= FE^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) \\ -\Delta G_3^0 &= 2FE^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) \end{aligned}$$

Поскольку в равновесных условиях $\Delta G_1^0 = \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0$, из сопоставления правых частей приведенных уравнений получается уравнение

$$3E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 2E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}). \quad (5.49)$$

Понятно, что полученное уравнение, которое и называется *правилом Лютера*, обобщается на любые системы с несколькими степенями окисления.

Используя его, мы можем найти стандартный потенциал любой из трех таких электрохимических реакций, если известны два других стандартных потенциала. Это полезно в тех случаях, когда один из потенциалов экспериментально не удается определить. В частности, это относится к потенциалу системы Fe^{3+}/Fe в нашем примере.

5.7. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

Если в электродной реакции непосредственно участвует металл электрода, переходящий в ионы того же металла, то это *электрод 1-го рода*, например, серебряный электрод, на котором протекает процесс $\text{Ag}^+ + e \leftrightarrow \text{Ag}$. Потенциал в данном случае зависит от активности катиона в растворе, и такой электрод называют обратимым по катиону, а металл электрода является восстановленной формой. (Электроды 1-го рода могут быть обратимыми и по аниону; примером является теллуровый электрод с электродной реакцией $2\text{Te} + 2e \leftrightarrow \text{Te}_2^{2-}$ и аналогичный селеновый электрод; в этом случае материал электрода является окисленной формой).

Согласно уравнению Нернста, потенциал электрода 1-го рода определяется соотношением

$$E = E^0 + [RT/(zF)] \ln a(\text{M}^{z+}) \quad (5.50)$$

(в случае аниона знак перед вторым слагаемым меняется на противоположный).

Восстановленная форма (металл) в электроде 1-го рода может находиться в составе гомогенного сплава (например, амальгамы), и тогда необходимо учитывать и активность металла в сплаве:

$$E = E^0 + [RT/(zF)] \ln[a(\text{M}^{z+})/a(\text{M})], \quad (5.51)$$

где $a(\text{M}^{z+})$ — активность иона металла в растворе, $a(\text{M})$ — активность металла в сплаве (амальгаме), причем стандартным состоянием является чистый металл. Уравнение (5.51) называется уравнением Нернста–Тюринга и представляет собой специальный случай уравнения Нернста для амальгамного электрода.

Электрод 2-го рода отличается тем, что металл в нем покрыт твердым пористым слоем его оксида или малорастворимой соли (пример — серебро, покрытое слоем хлорида — хлорид-серебряный электрод). Такой слой образуется при погружении металла в раствор, содержащий анион, который образует с данным металлом

малорастворимое соединение (обычно для этого практикуют анодное растворение металла). В качестве электролита используют раствор хорошо растворимой соли или кислоты, содержащей тот же анион (в случае оксида — раствор щелочи).

Потенциал электрода 2-го рода можно выразить, как и для электрода 1-го рода, в виде

$$E = E^0 + [RT/(zF)] [\ln a(\text{M}^{z+})], \quad (5.52)$$

однако в этом случае активность ионов металла $a(\text{M}^{z+})$ связана с активностью анионов и произведением растворимости (ПР) вещества твердого слоя, покрывающего электрод. Например, в случае хлорид-серебряного электрода $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ на нем происходит реакция $\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$. Активность ионов серебра равна

$$a(\text{Ag}^+) = \text{ПР}(\text{AgCl})/a(\text{Cl}^-),$$

следовательно,

$$\begin{aligned} E &= E^0 + [(RT/F)] \ln \text{ПР} - [(RT/F)] \ln a(\text{Cl}^-) = \\ &= E^0_{(\text{AgCl}/\text{Ag})} - (RT/F) \ln a(\text{Cl}^-). \end{aligned} \quad (5.53)$$

Такие электроды называют обратимыми относительно аниона. Величина $a(\text{Cl}^-)$ — это в данном случае активность ионов хлорида в растворе соли или соляной кислоты.

Наряду с электродами рассмотренных типов, существуют электроды, в которых металл сам не участвует в электродном процессе, а является инертным (индифферентным), будучи только резервуаром и переносчиком электронов между веществами R и O. Такие электроды называют просто *окислительно-восстановительными (или редокс-системами)*.

Все рассмотренные выше электродные реакции также связаны с изменением окислительно-восстановительного состояния участвующих в ней веществ, и в этом смысле все электроды можно рассматривать как окислительно-восстановительные. Однако в данном случае термин «окислительно-восстановительный электрод» используют в более узком смысле. Пример такого электрода — $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}|\text{Pt}$.

Потенциал, соответствующий процессу $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, в условиях, в которых эти ионы существуют, равен

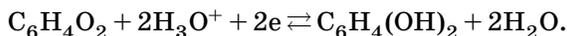
$$E = E^0 + (RT/F) \ln[a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Fe}^{2+})],$$

а в общем виде, для процесса $\text{O} + ne \rightleftharpoons \text{R}$ получаем *уравнение Нернста–Петерса*

$$E = E^0 + [RT/(nF)] \ln(a_{\text{O}}/a_{\text{R}}). \quad (5.54)$$

В сложных окислительно-восстановительных электродах частицы, участвующие в электродной реакции, изменяют не только степень

окисления, но и состав. В таких электродных реакциях часто участвуют ионы водорода. Примером является *хингидронный электрод*. Электродный процесс в данном случае состоит в присоединении протона к хинону с переходом последнего в гидрохинон:

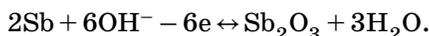


Расчетная формула для потенциала этого электрода:

$$E = E^0 + [(RT/F)] \ln a(\text{H}^+) = 0,70 - 0,059 \text{ рН}; \quad (5.55)$$

активности хинона и гидрохинона в уравнение не входят, так как они одинаковы (и в уравнении взаимно уничтожаются), а входит лишь активность ионов водорода.

Потенциал редокс-систем вообще часто зависит от рН раствора. Это бывает в тех случаях, когда в суммарном электродном процессе участвует ион H_3O^+ , в том числе, когда в результате гидролиза образуется малорастворимый гидроксид. Такого рода системы можно использовать для измерений рН. Пригодны для этой цели и электроды 2-го рода, обратимые относительно аниона гидроксидов, например, сурьмяный электрод, на котором происходит реакция



Равновесный потенциал этого электрода равен (в вольтах) $0,64 - 0,059 \text{ рН}$.

К редокс-системам относятся также газовые электроды. Их потенциал зависит от давления газа. Поэтому удобно в качестве стандартного состояния такой системы выбрать давление газа, равное 1 атм (и единичную активность ионов в растворе). Примеры газовых электродов — кислородный, хлорный, водородный. Водородный электрод имеет особое значение для электрохимии, так как он принят в качестве стандартного. Этот электрод подробнее рассмотрен в п. 5.8.

Металл в газовом электроде осуществляет электрический контакт между фазами, является резервуаром электронов и одновременно служит катализатором электродной реакции.

Для этой цели обычно берут платину, покрытую мелкодисперсной платиновой чернью. Электрод может быть обратим как относительно катиона, так и относительно аниона. В водородном электроде $\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2$, Pt происходит процесс $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

При определении потенциала по уравнению Нернста в этом случае необходимо учитывать и давление газа. Например, для водородного электрода, как было показано выше, можно записать

$$E = E^0 + [RT/(2F)] \ln a(\text{H}^+)^2/p(\text{H}_2),$$

где p — парциальное давление газообразного водорода.

Поскольку величина E^0 в случае водородного электрода принимается равной нулю, написанная выше формула приобретает вид

$$E = [RT/(2F)] \ln a(\text{H}^+)^2/p(\text{H}_2). \quad (5.56)$$

Примером электрода, обратимого относительно аниона, является хлорный электрод $\text{Cl}^-|\text{Cl}_2$, Pt (устройство не отличается от водородного). На этом электроде происходит реакция $\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$, которой соответствует следующее уравнение для потенциала:

$$E = E^0 - (RT/F) \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (5.57)$$

Из всех приведенных в данной главе многочисленных формул наиболее часто используются (5.52) и (5.54).

5.8. СТАНДАРТНЫЙ ВОДОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД (СВЭ)

Стандартный водородный электрод (СВЭ) является частным случаем газового электрода. Для постоянства величины адсорбции газа (и, следовательно, постоянной величины электродного потенциала) этот газ непрерывно пропускают (барботируют, или, как говорят, продувают) при постоянном давлении через пространство вблизи электрода.

Величина электродного потенциала при этом зависит от активности ионов в растворе и от давления газа, в данном случае — водорода.

Стандартный водородный электрод содержит ионы H_3O^+ в концентрации, соответствующей термодинамической активности ионов водорода $a(\text{H}^+) = 1$ (активность ионов принято указывать без указания сольватной оболочки). Барботируемый водород имеет давление 10^5 Па. Если используется электрод, в котором $a \neq 1$ и $p \neq 10^5$ Па, то его потенциал находят по формуле (5.56). Если давление выражено в Па, то

$$E = [(RT/F)] \ln a_{\text{H}^+} - [(RT/2F)] \ln [10^5/p(\text{H}_2)].$$

При 298 К это дает

$$\begin{aligned} E &= -0,059\text{pH} - 0,0295[\lg 10^5 - \lg p(\text{H}_2)] = \\ &= 0,148 - 0,059\text{pH} - 0,0295 \lg p(\text{H}_2) \end{aligned}$$

В реальных условиях применяют платиновый электрод, покрытый платиновой чернью, с площадью 1–2 см². Это обеспечивает очень устойчивую величину потенциала.

В некоторых случаях потенциал выражают не относительно СВЭ, а по отношению к водородному электроду в том же растворе.

5.9. ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ И ИНДИКАТОРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Одни типы электродов используют на практике как обеспечивающие заданную величину потенциала, а другие — как датчики, по потенциалу которых можно определить концентрацию какого-либо вещества. Первый тип электродов называется *электродами сравнения*, второй — *индикаторными электродами*.

В качестве электродов сравнения особенно удобны электроды 2-го рода, так как они обеспечивают высокую воспроизводимость

и стабильность потенциала. Именно это является главным требованием к электродам сравнения. Наиболее распространенными электродами сравнения, наряду с описанным выше хлорид-серебряным, являются сульфатно-ртутный, окисно-ртутный, каломельный. Стандартным электродом сравнения является водородный электрод.

В качестве индикаторных удобны различные обратимые редокс-системы. Те из них, потенциалы которых зависят от активности ионов водорода, могут применяться для измерений рН среды. Принципиальной разницы между электродами сравнения и индикаторными электродами нет — например, водородный электрод можно применять и как электрод сравнения, и как индикаторный; просто в первом случае необходимо обеспечить строго определенную кислотность среды, а во втором она изменяется.

Особое место среди индикаторных занимают мембранные электроды.

5.10. МЕМБРАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Индикаторный электрод должен, наряду с обратимостью, обладать еще одним свойством: его потенциал должен сильно зависеть от присутствия ионов определенного сорта и по возможности слабо зависеть от наличия в растворах других ионов. Это свойство называется селективностью. Таким образом, индикаторный электрод должен обладать высокой селективностью по отношению к избранному виду ионов. Среди систем, обладающих этим свойством, важное место занимают мембранные электроды.

5.10.1. Возникновение мембранных потенциалов

На электродах, которые мы рассматривали до сих пор, потенциал возникает за счет окислительно-восстановительных процессов. Однако в потенциометрии используют также принципиально иной вид электродов — мембранные электроды. *Электродный потенциал возникает в них за счет перераспределения ионов между электродом и электролитом* и не связан с редокс-процессами. Основной частью мембранных электродов и является собственно *мембрана*, на которой возникает потенциал E_m (мембранный потенциал), точнее разность потенциалов по обеим сторонам мембраны. Величина E_m может зависеть от состава раствора, с которым мембрана контактирует. На этом и основано применение мембранных электродов в потенциометрии.

Мембранами называют перегородки, обладающие разной проницаемостью для разных сортов ионов. По механизму проницаемости они делятся на две группы: пористые и ионообменные.

Пористые мембраны обладают разной проницаемостью для разных частиц вследствие определенного размера своих пор. Примером такой мембраны является пергамент (*membrana*, лат.), через

поры которого могут проходить ионы небольшого размера, а крупные задерживаются. Можно изготовить такую мембрану, которая будет пропускать ионы водорода, но не будет пропускать ионы хлорида. В результате этого возникнет перераспределение зарядов в системе. Например, слева и справа от мембраны находятся растворы соляной кислоты разной концентрации, причем раствор 1 имеет активность a_1 , а раствор 2 — активность $a_2 > a_1$. В таком случае раствор диффундирует из раствора 2 в раствор 1, но поры в мембране позволяют проходить через нее только ионам H_3O^+ , не допуская прохождения ионов Cl^- . В результате этого в растворе 1 создается избыток ионов водорода, а в растворе 2 — избыток хлорида. За счет электростатического притяжения эти ионы группируются около мембраны, создавая мембранную разность потенциалов, которая рано или поздно достигает некоторой равновесной величины E_m .

Величина E_m зависит от концентраций ионов в исследуемом растворе, что и используется в потенциометрии.

Избирательная способность *ионообменных мембран* связана, очевидно, с процессами ионного обмена. Например, если мембрану изготовить из сульфида серебра Ag_2S , то в растворе нитрата серебра она проницаема для ионов Ag и непроницаема для ионов NO_3^- . Ионов нитрата в мембране нет, ионный обмен с ними происходить не может, и мембрана для них непроницаема. Перераспределение ионов между раствором и мембраной в данном случае происходит до тех пор, пока в системе не установится равновесие, сопровождаемое возникновением скачков потенциала E_1 и E_2 на границах между электролитами и ионообменной мембраной. Их называют *потенциалами Доннана*. Равновесный мембранный потенциал E_m определяется разностью потенциалов Доннана по обе стороны мембраны: $E_m = E_2 - E_1$.

5.10.2. Измерение мембранных потенциалов и их свойства

Для определения мембранного потенциала составляют измерительную цепь. Electroды сравнения имеют постоянные скачки потенциала на границах с растворами, и поэтому измеряемое напряжение зависит только от состава растворов 1 и 2. Это создает возможность для использования мембран в потенциометрии.

Электрохимические свойства пористых и ионообменных мембран существенно различны. Так, пористые мембраны могут изменять потенциал под действием самых различных ионов, и поэтому в аналитической химии их не используют. Однако механизм их действия напоминает механизм работы клеточной ткани в биологии, и поэтому пористые мембранные электроды нашли применение для моделирования функционирования клеточной ткани. В противоположность этому, ионообменные мембранные электроды широко применяются для аналитических целей, в научных исследованиях и при контроле производственных процессов. Основное преимущество таких электро-

дов — высокая селективность. Каждый тип ионообменного электрода предназначен для определения только одного вида ионов; поэтому такие электроды называют ионселективными.

Суммарная величина регистрируемого потенциала E включает, наряду с мембранным потенциалом E_m , также несколько постоянных составляющих, в частности, потенциал внутреннего электрода и некоторые слагаемые, зависящие от индивидуальных особенностей электрода. Поэтому $E = \text{const} + E_m$.

Потенциал E_m подчиняется уравнению Нернста, поэтому

$$E = [(RT)/(nF)] \ln a + \text{const},$$

где a — активность ионов, относительно которых обратим ионселективный электрод. Величина константы, входящей в это уравнение, соответствует потенциалу, измеряемому при активности $a = 1$, но отличается от соответствующего стандартного потенциала на некоторую величину, определяемую особенностями данного электрода. Эту константу находят путем предварительной калибровки каждого электрода в растворах с известными величинами активности.

Ионселективные электроды существуют и для таких систем, в которых обратимые окислительно-восстановительные электроды создать не удастся, например, для ионов натрия, фтора, для ферментов. Кроме того, их потенциал мало зависит от присутствия других ионов, что обеспечивает их высокую селективность. Оба эти фактора обеспечивают широкое практическое применение таких электродов.

5.10.3. Стекланный электрод

Среди ионселективных электродов наиболее широкое применение получили стекланные электроды, которые особенно часто применяются для измерения рН растворов.

Поскольку электрическое сопротивление стекла велико, в таких электродах применяют очень тонкие стекланные мембраны (толщина стенки менее 0,1 мм) из специального стекла, содержащего ионы натрия. Когда такое стекло «вымачивается» в подкисленном соляной кислотой водном растворе, то часть этих ионов вымывается из поверхностного слоя стекла и замещается ионами водорода. Эти ионы довольно быстро приходят в равновесие с ионами водорода в изучаемом растворе, когда в него погружают подготовленный стекланный электрод. При этом на мембране устанавливается разность потенциалов, которая зависит от рН раствора, но почти не зависит от присутствия других веществ. Эту разность потенциалов и измеряет прибор, который отградуирован в единицах рН.

Стекланный электрод обычно выполняется в виде шарика, внутрь которого налит стандартный раствор HCl и вставлен хлорид-серебряный электрод. При работе стекланный электрод погружен в исследу-

дуемый раствор. Электрод сравнения может находиться и отдельно от стеклянного электрода.

Рассмотрим более подробно, почему потенциал такого электрода зависит от рН. При вымачивании в HCl поверхностный слой гидратируется с образованием групп OH^- , связанных с атомами кремния. Равновесие этой реакции зависит от рН:

$$E = \text{const} + (RT/F) \ln a_{\text{H}^+} = \text{const} - 2,3(RT/F) \text{pH}. \quad (5.58)$$

Оставшиеся в поверхностном слое стекла ионы натрия также способны на обменную реакцию в растворе, и поэтому потенциал зависит в некоторой степени и от концентрации этих ионов в растворе:

$$E = \text{const} + (RT/F) \ln(a_{\text{H}^+} + k a_{\text{Na}^+}), \quad (5.59)$$

где k — коэффициент селективности, зависящий от сорта стекла. При $k \ll 1$ электрод чувствителен только к рН раствора, при $k \gg 1$ — только к ионам натрия.

В случае электродов с $k \ll 1$ и рН в интервале 1–13 имеется рабочая область, в которой потенциал практически линейно зависит от рН.

Достоинство стеклянного электрода состоит в том, что, в отличие от других электродов, применяемых для контроля рН, в рабочей области на его показания не влияют посторонние ионы.

Наряду с водородоселективными стеклянными электродами применяются катионоселективные стеклянные электроды, чувствительные к различным катионам, что достигается модификацией состава стекла. Их применяют, например, при контроле жесткости воды.

5.11. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ

Любая пара электродов в сочетании с электролитами образует электрохимическую цепь, обладающую некоторой разностью потенциалов. Значение таких цепей для термодинамики состоит в том, что с их помощью удобно определять термохимические характеристики различных химических и электрохимических процессов. Основным показателем для такого анализа является напряжение цепи ΔE .

Полный химический процесс, который происходит при замыкании цепи из двух разных электродов, представляет собой алгебраическую сумму полуреакций, происходящих на каждом электроде, причем суммарное количество электронов должно быть равно нулю; для этого одно из уравнений полуреакции, если необходимо, умножают на соответствующий коэффициент. Так, чтобы определить, какая реакция происходит в цепи из каломельного электрода, на котором происходит полуреакция $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ (см. табл. 5.4), и серебряным электродом (полуреакция $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$), нужно запись второй из полуреакций умножить на два и вычесть первую, что дает после алгебраических преобразований: $2\text{Ag}^+ + 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- = 2\text{Ag} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (количества электронов должны взаимно уничтожиться). Вычитают всегда ту

полуреакцию, которая происходит на более отрицательном электроде. Термины типа «более отрицательный» общеприняты в электрохимии и означают взаимное расположение электродов на шкале потенциалов.

Для практического измерения напряжения при разомкнутой внешней цепи используют приборы с высоким внутренним сопротивлением — потенциометры или цифровые вольтметры. Эти приборы практически не потребляют тока, поэтому внешнюю цепь при измерении можно считать разомкнутой.

Мы уже пользовались записью схемы электрохимической цепи (например, в решении задачи 5.4). Установлены следующие правила записи цепей.

1. Слева принято записывать более отрицательный электрод (если только это не электрод сравнения), а справа — более положительный.



Напряжение цепи равно разности потенциалов электродов, записанных справа и слева, и при этом положительно.

Вещества, находящиеся в различных фазах, разделяются вертикальной чертой, а вещества, находящиеся в одной фазе — запятыми. Двойная вертикальная черта обозначает специальное жидкостное соединение правого и левого растворов — так называемый солевой мостик (см. далее).

2. При записи полуреакций на электродах для левого электрода процесс записывается в направлении окисления, а для правого — восстановления: $\text{Zn} - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$; суммарно:

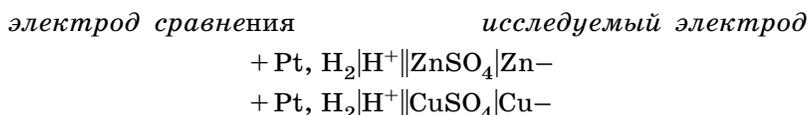


В этом процессе металлический цинк окисляется до Zn^{2+} , а Cu^{2+} восстанавливается до металлической меди. При такой записи менять знак одной из полуреакций для нахождения суммарной реакции уже не нужно.

3. Потенциал правого электрода принято определять относительно левого, поэтому любые электроды сравнения всегда записывают слева:



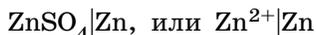
т. е. при записи цепи для изучения потенциалов электродов слева помещают электрод сравнения (стандартный электрод), а справа — исследуемый электрод, независимо от их полярности:



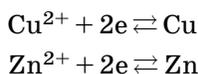
Стандартный водородный электрод, как и другие электроды сравнения, при записи цепи принято ставить слева, независимо от его знака

по отношению к другому электроду. Например, потенциал цинкового электрода более отрицателен, чем потенциал водородного электрода. Однако в цепи, тем не менее, слева все равно указывают водородный электрод.

Если исследуемый электрод записан вне цепи, то в начале пишут вещества, находящиеся в растворе, а затем сам электрод:



При записи полуреакции, происходящей на электроде, сохраняется та же форма, что и при записи полной реакции в цепи. Для исследуемого электрода полуреакция всегда должна быть записана как восстановительная (как и всегда на правом электроде), например:



При записи суммарных окислительно-восстановительных процессов принято опускать процесс окисления-восстановления водорода, происходящий на СВЭ, относительно которого измеряется потенциал. Поэтому записывают только одну пару O|R, например, $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ или $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}|\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Независимо от того, в каком порядке записана пара, ее потенциал остается тем же, и его знак не меняется.

В целом электродвижущая сила (напряжение) цепи складывается из четырех гальвани-потенциалов. Это два гальвани-потенциала на границах металл-раствор — их обозначают как $\varphi_{L_1|M_1}$, $\varphi_{L_2|M_2}$, контактной разности потенциалов между двумя металлами $\varphi_{M_2|M_1}$, а также скачка потенциала, который возникает на границе двух растворов, так как каждый электрод находится в своем растворе.

Наличие контактной разности потенциалов связано с тем, что на концах электрохимической цепи должен быть один и тот же металл; такую цепь называют правильно разомкнутой. Поэтому, например, чтобы цепь (5.60) была правильно разомкнутой, нужно к левому платиновому электроду припаять медную проволоку, либо к правому — платиновую. На схеме цепи это иногда обозначают, но часто опускают.

Упомянутый скачок потенциала на границе двух растворов E_j (индекс j от англ. *junction* — соединение) носит название **диффузионного**.

Диффузионный скачок потенциала на границе двух z , z -валентных электролитов 1 и 2 с одинаковой концентрацией и одним общим ионом проще всего вычислить по результатам измерений молярных электропроводностей («подвижностей») ионов λ_+ и λ_- :

$$E_j = [RT/(zF)] [(\lambda_+ - \lambda_-)/(\lambda_+ + \lambda_-)] \ln(a_2/a_1) \quad (5.61)$$

(вывод приведен в приложении 5.2). Имеются и более точные формулы; в настоящее время используются довольно сложные формулы

Гендерсона и Планка, приводимые в любом учебнике теоретической электрохимии.

Поскольку диффузионный потенциал может достигать 0,03–0,05 В, при точных электрохимических измерениях желательнее его устранить или хотя бы свести к минимуму. Для этого применяют специальный солевой мостик, наполненный концентрированным раствором соли с одинаковыми подвижностями катиона и аниона (рис. 5.1).

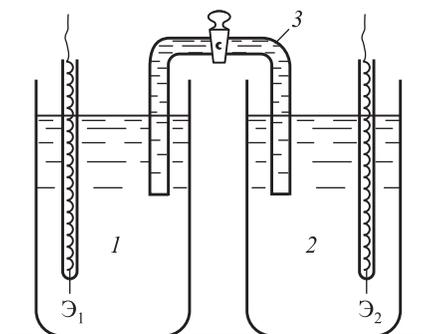


Рис. 5.1. Электролитический солевой мостик 3 между электролитами 1 и 2. Э₁ и Э₂ — электроды. Измеряемая разность потенциалов между ними не содержит диффузионного скачка потенциала при правильно подобранном составе раствора в мостике (подвижности катионов и анионов должны быть равны)

Устраненный диффузионный потенциал, как было указано, обозначают двойной вертикальной чертой. Если же он не устранен, а имеется непосредственный жидкостной контакт двух растворов, то это часто обозначают вертикальной пунктирной чертой.

Измеренная величина электродного потенциала E позволяет рассчитать работу, которую можно получить при превращении одного моля реагирующих веществ на электродах. В общем случае работа электрического тока равна произведению напряжения на количество прошедшего электричества, которое при превращении одного моля вещества по закону Фарадея составляет zF . Поэтому произведенная работа составляет

$$W = zFE. \quad (5.62)$$

Это соотношение и выражает связь между напряжением и работой полного химического процесса, происходящего в цепи.

Чтобы определить термодинамические функции какой-либо химической реакции при $p, T = \text{const}$, достаточно приравнять электрическую работу изменению свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G = -zFE.$$

Отсюда можно найти ΔS и ΔH . Поскольку $\Delta S = (\partial \Delta G / \partial T)_p$, то можно записать, что $\Delta S = zF(\partial E / \partial T)_p$. Это значит, что для определения ΔS

достаточно измерить E при различных температурах и найти $\partial E/\partial T$ (или приближенно $\Delta E/\Delta T$ — тогда достаточно выполнить измерения при двух температурах). Таким образом,

$$\Delta H = -zFE + zFT(\partial E/\partial T)_p \quad (5.63)$$

(уравнение Гиббса–Гельмгольца). Следовательно, измерив E и $\partial E/\partial T$, можно найти ΔH .

Рассмотрим, как влияют внешние факторы на величину напряжения цепи.

5.11.1. Влияние различных факторов на напряжение электрохимической цепи

Влияние активностей (концентраций) веществ, входящих в уравнение Нернста, является очевидным: увеличение активностей окисленных форм смещает потенциал в положительном направлении, восстановленных — в отрицательном.

Влияние температуры может быть двояким: множитель RT/F при увеличении температуры на 10 К возрастает менее, чем на 3%. Кроме того, как следует из уравнения Гиббса–Гельмгольца (после деления обеих сторон уравнения на nF и дифференцирования по T) получаем

$$dE/dT = \Delta S/(nF). \quad (5.64)$$

Отсюда следуют выводы.

1. Температурный коэффициент напряжения цепи определяется изменением энтропии в ходе химической реакции, протекающей в электрохимической системе. Если этот коэффициент отрицателен ($dE/dT < 0$), то реакция ($E > 0$, т. е. она идет самопроизвольно) является экзотермической, и наоборот. Такая ячейка при работе будет нагреваться, выделяя в окружающую среду тепло, равное $nFT(dE/dT)$; электрическая работа будет составлять $A = nFE$.
2. При $dE/dT = 0$ реакция является экзотермической, но вся выделяемая энергия является электрической и равна $A = nFE$, а тепло в окружающую среду не выделяется.
3. При $dE/dT > 0$ тепло из окружающей среды поглощается, и ячейка при работе оказывается более холодной, чем среда. Собственно же реакция может быть и экзо-, и эндотермической.

Уравнение

$$E = -\Delta G/(nF) = -\Delta H/(nF) + TdE/dT = -\Delta H/(nF) + T\Delta S/(nF) \quad (5.65)$$

дает полезную возможность нахождения термодинамических параметров реакций путем измерения напряжения электрохимических цепей. Этот метод является во многих случаях наиболее простым,

удобным и точным по сравнению с неэлектрохимическими методами. В частности, этим методом можно определить величины энтропии отдельных ионов. Следует указать, что по своему смыслу энтропия — это существенно положительная величина. Приводимые иногда в таблицах отрицательные величины получаются в связи со смещением шкалы: за нулевую принимается энтропия ионов водорода в стандартных условиях.

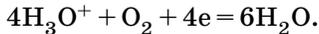
Влияние кислотности раствора на электродный потенциал представляет интерес во многих практически важных случаях. Это влияние связано с ролью ионов водорода и проявляется в тех случаях, когда эти ионы участвуют в электродных равновесиях.

В водных растворах ионы H_3O^+ могут участвовать в различных процессах.

Во-первых, они могут быть восстановлены до H_2 по реакции $\text{H}_3\text{O}^+ + e \rightarrow 0,5\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Это дает водородный электрод, потенциал которого описывается формулой (5.56). Эту формулу (при атмосферном давлении водорода) можно записать также в виде

$$E = -0,059 \text{ рН}. \quad (5.66)$$

Во-вторых, ионы H_3O^+ могут участвовать в образовании воды по реакции



Для этого процесса $E^0 = 1,23 \text{ В}$, и, следовательно,

$$E = 1,23 - 0,059 \text{ рН}. \quad (5.67)$$

Две последние зависимости от рН, а именно (5.66) и (5.67) показаны на рис. 5.2, который представляет собой диаграмму термодинамической устойчивости воды.

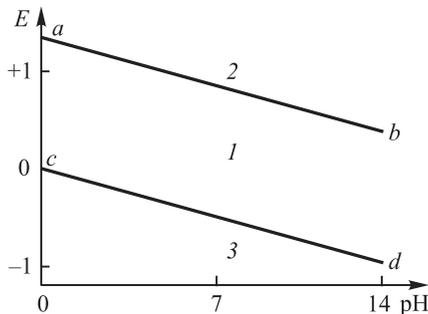


Рис. 5.2. Диаграмма термодинамической устойчивости воды. 1 — область устойчивости воды, 2 — область выделения кислорода, 3 — область выделения водорода. Линии ab и cd соответствуют уравнениям (5.67) и (5.66)

5.11.2. Потенциометрия

Собственно *потенциометрией* называют измерение потенциалов. В более широком смысле потенциометрией называют электрохимические методы исследования и анализа, основанные на определении зависимости между равновесным электродным потенциалом E_i и активностями a_i компонентов, участвующих в электродной реакции.

Зависимость между равновесным электродным потенциалом E_i и активностями a_i компонентов определяется уравнением Нернста. Например, в системе ион металла/металлический электрод $\text{Me}^{z+}|\text{Me}$

$$E = E^0 + [RT/(zF)] \ln a_{\text{Me}^{z+}},$$

откуда видно, что, измерив потенциал E и зная стандартный потенциал E^0 , можно определить $a_{\text{Me}^{z+}}$.

Целями потенциометрических измерений являются нахождение термодинамических характеристик различных процессов, а также химико-аналитические исследования, например, измерение рН растворов, определение концентраций различных ионов в растворе.

Электрохимическая цепь в потенциометрических исследованиях должна содержать индикаторный электрод (который обратим по отношению к исследуемым ионам и поэтому его потенциал зависит от их концентрации) и электрод сравнения, по отношению к которому определяют потенциал индикаторного электрода. Из этих электродов составляют цепь и измеряют ее ЭДС. Например, при определении потенциала медного электрода в растворе CuSO_4 составляют электрохимическую цепь:



Электрод сравнения

Индикаторный электрод

Напряжение этой цепи представляет собой разность потенциалов между индикаторным медным электродом и хлорид-серебряным электродом сравнения.

В результате измерения напряжения различных цепей удается с высокой точностью определить: а) коэффициенты активности, б) константы устойчивости растворимых комплексов, в) константы диссоциации слабых электролитов, г) константы равновесия ионных реакций, д) произведения растворимости малорастворимых соединений, е) числа переноса ионов.

В следующих разделах мы рассмотрим различные виды электрохимических цепей, имеющих применение в экспериментальной и прикладной электрохимии. По ходу изложения будет видно, для измерения каких величин пригодны те или иные цепи.

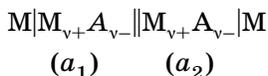
5.11.3. Концентрационные цепи с переносом

Одним из важных видов электрохимических цепей являются концентрационные цепи. Это такой вид гальванического элемента, в котором

полуреакция на одном электроде обратна полуреакции на другом (либо полуреакции на одной паре электродов обратны полуреакциям на другой паре). При этом наблюдается определенное электрическое напряжение системы, так как в целом (для системы) изменение свободной энергии отлично от нуля. Это связано с тем, что симметрия систем нарушена неравенством концентраций реагентов. Понятно, что в частном случае одинаковых концентраций напряжение равно нулю в силу полной симметрии.

Существует несколько типов концентрационных цепей. Рассмотрим сначала *цепи с переносом*. Эти цепи отличаются тем, что в них имеет место непосредственный перенос ионов через поверхности контакта жидкостей. При этом можно применить солевой мостик, а можно и непосредственный жидкостной контакт двух растворов с разными концентрациями.

Общий вид такой системы:



Пример такой системы:



Здесь применен солевой мостик с раствором нитрата аммония, который при записи можно и не указывать, а показать двойную черту. Примем без ограничения общности, что $a_1 < a_2$. Оба электрода обратимы по катионам серебра. При замыкании цепи на левой границе серебро растворяется (идет процесс окисления Ag), а на правой осаждается (идет процесс восстановления Ag⁺). В результате этого концентрация Ag⁺ в левом растворе возрастает (и увеличивается a_1), а a_2 уменьшается. Процесс идет до полного выравнивания активностей и, следовательно, концентраций (ионные силы растворов, температуры и другие величины предполагаются постоянными).

В случае разомкнутой цепи гальвани-потенциал $\Delta\varphi_m^s$ на каждой из границ (буквой M обозначен металл, буквой S раствор) равен

$$\Delta\varphi_M^S = (z^+ F)^{-1} [\mu_+(M) - \mu_+(S) - RT \ln a_+], \quad (5.68)$$

и поэтому разность потенциалов между правым и левым электродами (сумма соответствующих гальвани-потенциалов) $\Delta\varphi_m^{s_1} + \Delta\varphi_m^{s_2}$ составляет

$$E = [RT/(z_+ F)] \ln (a_{+(1)}/a_{+(2)}).$$

В данном конкретном случае

$$E = (RT/F) \ln (a_{\text{Ag}+(1)}/a_{\text{Ag}+(2)}). \quad (5.69)$$

Из этой формулы следует, что такую цепь можно использовать для нахождения активностей и коэффициентов активности. Если активности ионов серебра различаются в 10 раз, то напряжение (при 25 °С) составляет 59 мВ.

5.11.4. Концентрационные цепи без переноса

В цепях без переноса отсутствует жидкостное соединение. Для осуществления такой цепи достаточно взять два одинаковых гальванических элемента (но с растворами разных концентраций) и соединить вместе металлическим проводником их идентичные электроды. Тогда между свободными электродами будет наблюдаться разность потенциалов.

Электроды каждого такого элемента должны быть обратимы относительно обоих ионов электролита. Это возможно, если в данном растворе могут работать как электрод первого рода, так и электрод второго рода (обратимый относительно аниона).

Вот конкретный пример такой цепи:



Здесь навстречу друг другу соединены медным проводником (Cu в центре цепи) два одинаковых гальванических элемента, состоящих из водородного и хлорсеребряного электродов.

При замыкании этой цепи единственным результатом будет уменьшение концентрации кислоты в растворе с более высокой активностью и увеличение — в другом (предполагается, что давление водорода в обеих ячейках одинаково). Хотя непосредственного переноса кислоты нет, но, тем не менее, будет происходить выравнивание ее концентраций за счет электрохимических реакций на электродах.

Если подставить потенциалы всех четырех электродов, то для ΔE на концах цепи получится

$$\Delta E = 2(RT/F) \ln[a_{\pm}(1)/a_{\pm}(2)],$$

а в общем случае

$$\Delta E = (v_+ + v_-)[(RT/(nF))] \ln[a_{\pm}(1)/a_{\pm}(2)]. \quad (5.70)$$

Такой цепью можно воспользоваться для нахождения активностей a_{\pm} , причем это наиболее точный из всех известных способов. В сочетании со 2-м и 3-м приближениями теории Дебая–Хюккеля можно определить стандартный потенциал электродов с очень высокой точностью (см. п. 5.12), после чего найти коэффициент активности.

5.11.5. Амальгамные и газовые концентрационные цепи

К цепям I рода относятся цепи, содержащие электроды с разной активностью, находящиеся в одинаковых растворах. В отличие от них,

цепи II рода содержат одинаковые электроды в растворах с разной активностью потенциалопределяющих ионов. Таким образом, только что рассмотренные цепи были цепями II рода.

Кроме того, возможны (хотя и редко используются) смешанные концентрационные цепи.

Амальгамная цепь состоит из двух *амальгамных электродов*, представляющих растворы какого-либо металла в ртути с разными концентрациями этого металла. Растворы же содержат одинаковые концентрации катиона этого металла M^{z+} . При замыкании цепи на электроде с более высокой активностью растворенного в ртути металла происходит восстановительный процесс, а на другом — противоположный окислительный. Например, в цепи



на электроде 1 происходит процесс $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}(\text{Hg})$.

Если выписать полные выражения для химических потенциалов и гальвани-потенциалов на границах, то легко убедиться, что ситуация на двух электродах отличается только активностью цинка в амальгаме, и поэтому напряжение цепи составляет

$$E = [RT/(2F)] \ln(a_1/a_2).$$

При работе элемента все изменение внутри него состоит в увеличении концентрации цинка в разбавленной амальгаме и уменьшении его концентрации в более концентрированной. Таким образом, фактически происходит перенос цинка из раствора 1 в раствор 2. В общем случае формула для E такого электрода имеет вид

$$E = [RT/(zF)] \ln(a_1/a_2).$$

Это выражение непосредственно следует из формулы для потенциала амальгамного электрода: если два таких электрода включены навстречу друг другу, то

$$\begin{aligned} E = E_1 - E_2 &= [E_0 + RT/(zF)] \ln a_1 - [E_0 + RT/(zF)] \ln a_2 = \\ &= [RT/(zF)] \ln(a_1/a_2). \end{aligned}$$

Обращаем внимание, что в множитель $RT/(nF)$ всегда входит число электронов n , переносимое в электродной полуреакции, но в некоторых случаях оно совпадает с зарядом иона z .

5.11.6. Химические цепи

Химическая цепь состоит из электродов, на которых происходят разные окислительно-восстановительные реакции, причем напряжение такой цепи приблизительно равно разности равновесных потенциалов этих электродов (приблизительно равно — по той причине, что для точного расчета необходимо учесть диффузионные потенциалы и коэффициенты активности). Химическая цепь, например, осуществляется в элементе Даниэля $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4|\text{CuSO}_4|\text{Cu}|\text{Zn}$.

Стандартное напряжение такой цепи равно

$$E_0[\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}] - E_0[\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}] \approx 0,337 \text{ В} - (-0,763 \text{ В}) = 1,100 \text{ В}.$$

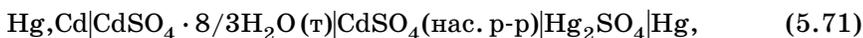
Если активности ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} различны, то необходимо учесть слагаемое $[RT/(zF)] \ln[a(\text{Cu}^{2+})/a(\text{Zn}^{2+})]$, которое при не слишком большом отношении активностей незначительно. Так, при $a(\text{Cu}^{2+})/a(\text{Zn}^{2+}) < 10$ оно составляет не более 0,03 В. Диффузионный потенциал в этих условиях не превышает 0,001 В.

В общем случае неучет диффузионного потенциала и различия химических активностей приводит примерно к одинаковым погрешностям в измерении потенциалов — от нескольких до десятков милливольт.

Сходного типа химические цепи можно получить путем сочетания любых окислительно-восстановительных полуреакций, соединяя растворы через мостик или диафрагму. Все такие цепи будут химическими цепями с переносом.

Однако можно создать и химические цепи без переноса. Для этого нужно, чтобы один из электродов был обратим по аниону, а другой по катиону. Это получается при сочетании двух газовых электродов, газового электрода с электродом I рода, электрода II рода с газовым или амальгамным электродом.

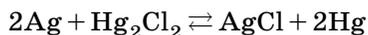
Так, химическая цепь без переноса осуществлена в стандартном элементе Вестона



напряжение которого при 20 °С составляет 1,0183 В и очень слабо зависит от температуры, уменьшаясь на 0,4 мВ при повышении температуры на один градус.

Итак, можно повторить ранее сделанный вывод: каждой окислительно-восстановительной реакции можно сопоставить ту или иную электрохимическую цепь (обратимый гальванический элемент), и, измеряя напряжение этой цепи, найти термодинамические характеристики процесса.

Приведем еще один пример. Для осуществления окислительно-восстановительной реакции



следует составить цепь:



Серебро расположено слева, так как оно окисляется. При этом $E_0[\text{Ag}^+/\text{Ag}] = 0,222 \text{ В}$, а $E_0[\text{Hg}^+/\text{Hg}] = 0,268 \text{ В}$ (при $a = 1$ для обоих электродов).

На примере процесса $\text{Cr}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$, протекающего в водном растворе соответствующих солей, можно показать целесообразность рассмотрения отдельных электродных потенциалов, а не

только разностей потенциалов на концах цепей. Равновесие этой реакции определяется равенством суммы химических потенциалов веществ в левой части уравнения такой же сумме в правой части. Химический потенциал каждого из четырех компонентов определяется как $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, и поэтому равновесие всего процесса можно описать уравнением

$$-\Delta G = RT \ln K = RT \left\{ \ln \left[\frac{a(\text{Cr}^{3+})}{a(\text{Cr}^{2+})} \right] - \ln \left[\frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})} \right] \right\} = \\ = -[\mu^0(\text{Cr}^{3+}) - \mu^0(\text{Cr}^{2+})] + [\mu^0(\text{Fe}^{3+}) - \mu^0(\text{Fe}^{2+})].$$

Отсюда ясна целесообразность разделения всей реакции на полу-реакции $\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$. Комбинируя такие полу-реакции, можно найти термодинамические функции значительного массива окислительно-восстановительных процессов.

Электрохимический метод определения термодинамических величин является быстрым, простым и точным, так как напряжение можно измерить с малой погрешностью. Для выполнения электрохимических измерений конструируется обратимый гальванический элемент, в котором протекает исследуемая химическая реакция. Измеряют напряжение этого элемента E , по данным измерений рассчитывают E^0 , а затем рассчитывают константу равновесия. Таким способом удастся получить существенно более точные значения термодинамических функций, чем, например, калориметрическим методом, в котором непосредственно измеряется выделяемая или поглощаемая теплота.

Нередко решается и обратная задача: если уже известны термодинамические данные о величинах энергий Гиббса, можно рассчитать напряжения электрохимических цепей и электродные потенциалы. Подобные расчеты часто используют для определения потенциалов таких электродов, у которых экспериментально измерить этот потенциал невозможно (как, например, натриевый электрод в водном растворе).

5.12. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Как правило, стандартные потенциалы определяют экспериментально. Фактически измеряют потенциал E при некоторой известной концентрации окислителя и восстановителя, находят соответствующие коэффициенты активности и далее определяют E^0 по формуле Нернста. Можно измерить напряжение цепи со стандартным водородным электродом или с каким-либо электродом сравнения при различных концентрациях, а затем учесть зависимость коэффициента активности от ионной силы раствора.

Например, для нахождения E^0 электрода $\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}$ создают цепь из стандартного водородного и хлорид-серебряного электродов,

электроды присоединяют к потенциометру или высокоомному милливольтметру. Измерения выполняют при 298 К.

Согласно уравнению Нернста, напряжение такой цепи составляет

$$E_{\text{AgCl/Ag}} = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 - (RT/F) \ln a(\text{Cl}^-) - (RT/F) \ln \left\{ a(\text{H}^+)/p(\text{H}_2)^{1/2} \right\}.$$

Переносим все известные величины в левую часть, а неизвестные — в правую, и учитываем, что $a = \gamma m$, где m — моляльные концентрации, а γ — соответствующие коэффициенты активности:

$$\begin{aligned} E_{\text{AgCl/Ag}} - 0,0128 \ln p(\text{H}_2) + 0,0257 \ln[m(\text{H}^+)m(\text{Cl}^-)] &= \\ &= E_{\text{AgCl/Ag}}^0 - 0,0257 \ln[\gamma(\text{H}^+)\gamma(\text{Cl}^-)]. \end{aligned}$$

Далее, пользуясь тем, что $m(\text{H}^+)m(\text{Cl}^-) = m^2(\text{HCl})$ и $\gamma(\text{H}^+)\gamma(\text{Cl}^-) = \gamma_{\pm}^2$, получаем

$$E_{\text{AgCl/Ag}} - 0,0128 \ln p(\text{H}_2) + 0,0514 \ln[m(\text{HCl})] = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 - 0,118 \lg \gamma_{\pm}.$$

Для нахождения стандартного потенциала $E_{\text{AgCl/Ag}}^0$ остается воспользоваться первым приближением Дебая–Хюккеля, согласно которому $\lg \gamma_{\pm}$ линейно зависит от квадратного корня из ионной силы раствора I , в связи с чем экстраполяция на $I = 0$ зависимости известной левой части данного уравнения от $I^{1/2}$ дает искомый потенциал. Итак, достаточно проделать измерения потенциала в растворах соляной кислоты разной концентрации.

Более детально подобные процедуры описаны в практикумах по электрохимии.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Если система является многофазной, то в ней имеются межфазные границы, свойства вещества вблизи которых отличны от объемных свойств. В случае, когда размеры фаз велики по сравнению с молекулярными размерами, относительная доля такого вещества с измененными свойствами мала, и этим можно пренебречь. Но в случае малых размеров фаз роль пограничного материала резко возрастает.

Это относится и к твердым однофазным системам, состоящим из очень мелких кристаллов, беспорядочно ориентированных по отношению друг к другу (это означает, что направления кристаллографических плоскостей в соседних кристаллах не совпадают). В таких случаях на границах кристаллов также возникают пограничные области с особыми свойствами материала. Толщина этих областей имеет порядок радиуса действия молекулярных сил; ее можно оценить в несколько межатомных расстояний от геометрической границы по направлению внутрь каждой фазы.

При увеличении площади поверхности раздела фаз некоторые частицы вещества переходят из своего обычного состояния в «приграничное», что требует совершения работы. Эта работа W связана с переходом частиц в состояние с более высоким химическим потенциалом; при неизменном составе пограничной области данная работа пропорциональна изменению площади A (от англ. *area* — область) образуемой поверхности:

$$-dW = \sigma dA. \quad (6.1)$$

Здесь σ — удельная поверхностная энергия (т. е. энергия на единицу поверхности), называемая для границы жидкость–газ **поверхностным натяжением**: $\sigma = (\partial G / \partial A)_{T, p, n(i)}$. При этом обычно имеется в виду граница жидкости с собственным паром или с воздухом. В случае границы двух любых конденсированных фаз говорят о **межфазном натяжении**.

Термин «натяжение» связан с тем, что в ранних работах чаще говорилось не об энергии на единицу поверхности, а о силе на единицу длины, направленной тангенциально к поверхности и как бы сжимающей, стягивающей ее. В действительности поверхностное

натяжение обусловлено силами, направленными по нормали к поверхности раздела фаз.

6.1. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Поверхностное натяжение жидкости определяется как работа обратимого изотермического увеличения площади поверхности на единицу при постоянном объеме. Согласно уравнению Гиббса–Гельмгольца, для внутренней энергии можно написать $U = F - T(\partial F/\partial T)$, что при переходе к удельной поверхностной энергии записывается как

$$\varepsilon = \sigma - T(\partial\sigma/\partial T). \quad (6.2)$$

При повышении температуры поверхностное натяжение уменьшается, а при критической температуре становится равным нулю. В среднем для различных жидкостей $d\sigma/(\sigma dT) \approx -0,003$.

Величины поверхностного натяжения жидкостей, измеренные при различных температурах, приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Поверхностное натяжение различных жидкостей

Вещество	Температура, °С	Поверхностное натяжение, Дж/м ²
Жидкий неон	-248	0,0055
Жидкий азот	-195	0,0098
Жидкий аргон	-188	0,0132
Гексан	20	0,0184
Октан	20	0,0218
Этанол	20	0,0222
Ацетон	20	0,0238
Уксусная кислота	20	0,0278
Бром	20	0,0415
Вода	20	0,0727
Ртуть	20	0,487
Жидкий натрий	97	0,202
Расплав NaCl	810	0,113

Самым низким поверхностным натяжением обладают жидкие инертные газы, далее идут органические жидкости, аномально высоким поверхностным натяжением обладает вода (это связано с образованием водородных связей), а самым высоким — расплавы солей и особенно жидкие металлы. Поверхностная энергия твердых тел несколько выше, чем жидких; при плавлении происходит уменьшение

поверхностной энергии в отношении $\approx (V_{\text{т}}/V_{\text{ж}})^{2/3}$, где $V_{\text{т}}$ и $V_{\text{ж}}$ — мольные объемы твердой и жидкой фаз. Для многих жидкостей справедливо правило Этвеша: $d(V_{\text{ж}}^{2/3}\sigma)/dT \approx -2 \cdot 10^{-7}$ (в СИ).

Величину σ для жидкостей при температуре T , существенно более низкой, чем критическая температура $T_{\text{к}}$, можно найти по формуле Этвеша–Рамсея–Шилдса: $\sigma \approx 2 \cdot 10^{-7} V_{\text{ж}}^{-2/3} (T_{\text{к}} - T - 6)$.

Поверхностное натяжение растворов обычно ниже по сравнению с чистыми растворителями, но есть и такие вещества, добавление которых к воде повышает σ . К ним относятся сахара и поваренная соль.

6.2. ЯВЛЕНИЯ КАПИЛЛЯРНОСТИ И РАВНОВЕСИЕ ФАЗ С НЕПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Известно, что в зависимости от смачивания жидкостью поверхности капиллярной трубки уровень ее мениска в капилляре может быть как выше, так и ниже по сравнению с уровнем плоской поверхности. Когда уровень выше, мениск является вогнутым, когда ниже — выпуклым. Таким образом, изогнутая поверхность жидкости оказывает дополнительное давление, которое называется *лапласовским* по имени своего первого исследователя.

Проанализировав соответствующую механическую задачу, Лаплас получил следующую формулу для избыточного давления со стороны вогнутой поверхности:

$$\Delta p = \sigma(1/r_1 + 1/r_2), \quad (6.3)$$

где r_1 и r_2 — главные радиусы кривизны поверхности. В случае цилиндрической поверхности один из обратных радиусов кривизны равен нулю, поэтому для цилиндра $\Delta p = \sigma/r$. У сферы же оба радиуса одинаковы, поэтому для сферической поверхности

$$\Delta p = 2\sigma/r. \quad (6.4)$$

Если поверхность жидкости выпукла, то лапласово давление направлено внутрь жидкости, и наоборот (Δp направлено всегда к центру кривизны).

Величина $V\Delta p$ для жидкости, таким образом, равна $2\sigma V_{\text{ж}}/r$.

У жидкости и ее пара, находящихся в равновесии, величины $V\Delta p$ равны: $2\sigma V_{\text{ж}}/r = \Delta p_{\text{г}} V_{\text{г}}$. Отсюда следует формула для повышения равновесного давления пара над выпуклой сферической поверхностью жидкости (например, капли) по сравнению с плоской поверхностью:

$$\Delta p_{\text{г}} = p_0 \cdot 2\sigma V_{\text{ж}}/(rRT) \quad (6.5)$$

(индекс при давлении и объеме пара обозначен как «г», так как это газообразная фаза).

При очень малых размерах капли более точной является следующая формула (см. приложение 6.1):

$$\ln(p_r/p_0) = 2\sigma V_{ж}/(rRT). \quad (6.6)$$

Это уравнение носит имя У. Томсона (Кельвина). Согласно (6.6), для очень мелких капелек диаметром 1–10 нм фактор повышения давления пара, находящегося с ними в равновесии, может составлять от 1,5–10 раз в зависимости от свойств жидкости. Этот эффект является следствием необходимости введения поправки на изменение химического потенциала мелкой капли по сравнению с макроскопической фазой. Прямое экспериментальное подтверждение уравнения (6.6) является сложной задачей и до сих пор никем не выполнено, однако многие следствия из него справедливы и многократно проверены.

Уравнение Лапласа (6.4), наряду с уравнением Томсона, — важнейшие уравнения физики поверхности. Из (6.4) следует, в частности, формула для высоты капиллярного поднятия (понижения) жидкости:

$$h = 2\sigma \cos \alpha / (\Delta\rho g), \quad (6.7)$$

(α — угол смачивания капилляра жидкостью, $\Delta\rho$ — разность плотностей жидкости и газа, g — ускорение свободного падения). Знак h определяется знаком косинуса. Величина $[2\sigma/(\Delta\rho g)]^{1/2}$ имеет размерность [м] и носит название капиллярной константы. Эта константа играет важную роль во всех явлениях, при которых одновременно действуют капиллярные силы и сила тяжести. Капиллярная константа воды при стандартных условиях составляет $3,9 \cdot 10^{-3}$ м.

Из (6.4) следует также формула для давления, сжимающего смоченные пластины: для двух пластин, разделенных жидкой прослойкой толщиной d при нулевом угле смачивания (см. п. 6.3):

$$\Delta p = 2\sigma/d. \quad (6.8)$$

На основе уравнения Томсона анализируется поведение системы капель разных размеров (например, рост крупных капель за счет мелких в неравновесной системе). Оно же объясняет увеличение растворимости вещества при его измельчении. Это же уравнение является основой термодинамики образования зародышей при формировании новой фазы.

Очевидно, что уравнения Лапласа и Томсона особенно важны в случае малых радиусов капель или капилляров, т. е. при высокой дисперсности. Некоторые дополнительные вопросы, связанные с дисперсными системами, изложены в п. 6.5.

6.3. КРАЕВОЙ УГОЛ (УГОЛ СМАЧИВАНИЯ)

Жидкость, находящаяся на твердой поверхности, может растекаться по ней. Растекание имеет место, когда молекулы жидкости взаимодействуют с молекулами твердой поверхности сильнее, чем друг с другом.

Растекание может проявляться в разной степени, что зависит от так называемого смачивания жидкостью твердой поверхности.

В реальных случаях поверхность жидкости образует с твердой поверхностью определенный равновесный угол, называемый краевым углом. Например, вода на чистой поверхности стекла образует угол порядка 15–30°, а на поверхности парафина — угол около 106°.

Рассмотрим задачу равновесия сил на границе трех сред — твердой, жидкой и газообразной (рис. 6.1). Из механического равновесия в точке *A* следует, что

$$\cos \alpha = (\sigma_{1-3} - \sigma_{1-2}) / \sigma_{2-3}, \tag{6.9}$$

где α — краевой угол, а символами σ_{1-2} , σ_{1-3} и σ_{2-3} обозначены поверхностные натяжения на трех границах сред (индексы 1, 2 и 3 относятся к твердой, жидкой и газообразной фазам соответственно и обозначены буквами Т, Ж и Г на рисунке). Формула (6.9) называется формулой Юнга. Мы привели этот вывод формулы Юнга, так как он встречается во многих учебниках, однако его следует признать довольно условным и скорее иллюстративным.

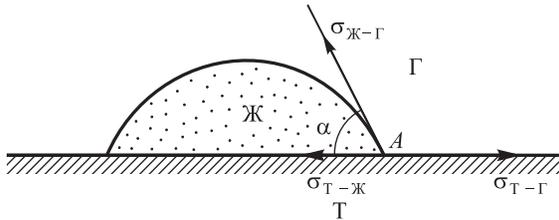


Рис. 6.1. Равновесие на границе трех фаз. К выводу формулы Юнга

Корректный вывод состоит в следующем. Работа при малом перемещении жидкости вдоль границы с твердым телом равна $dA(\sigma_{1-3} - \sigma_{1-2})$, где dA изменение площади их контакта. Эта работа обусловлена тем, что граница сред (1–2) заменяется границей (1–3). С другой стороны, величина работы при одновременном перемещении границы с газом равна $dA\sigma_{2-3} \cos \alpha$. Но в равновесии эти работы одинаковы, откуда и следует (6.9).

При $\sigma_{1-3} > \sigma_{1-2}$ $\cos \alpha > 0$, т. е. краевой угол является острым. При $\alpha \rightarrow 0$ на твердой поверхности возникает жидкая пленка (полное смачивание). При увеличении угла смачивания величина площади растекания жидкости уменьшается, и при $\alpha \rightarrow 180^\circ$ жидкость на поверхности образует сферическую каплю (искаженную за счет силы тяжести); это означает полное отсутствие смачивания.

Таким образом, величина $\cos \alpha$ является критерием смачивания: при условии $1 > \cos \alpha > 0$ говорят о частичном смачивании, а при условии $-1 < \cos \alpha < 0$ говорят о частичном несмачивании.

Поскольку смачивание тем выше, чем слабее взаимодействие молекул жидкости между собой, лучшим смачиванием обладают жидкости с низким поверхностным натяжением.

Растекание жидкости по твердой поверхности сопровождается уменьшением суммарной энергии Гиббса системы. Величина этого уменьшения называется энергией смачивания.

Существует довольно много способов экспериментального измерения краевых углов (включая прямые измерения под микроскопом); самые точные из них позволяют найти α с погрешностью $0,1^\circ$.

Проблема смачивания имеет прямое отношение к вопросам межфазной адгезии, т. е. прилипания друг к другу соприкасающихся фаз.

Работа адгезии W_{ad} фазы 2 к фазе 1 определяется как $W_{ad} = \sigma_{2-3} + \sigma_{1-3} - \sigma_{1-2}$. Эта формула объясняется тем, что при разделении этих фаз затрачивается энергия на образование равных поверхностей с удельными энергиями σ_{2-3} и σ_{1-3} , но освобождается межфазная энергия σ_{1-2} . В сочетании с (6.9) это приводит к уравнению Дюпре, пригодному для любых конденсированных фаз: $W_{ad} = \sigma_{2-3}(1 + \cos \alpha)$.

В таблице 6.2 приведены величины удельной поверхностной энергии на границе ртути с различными жидкостями (межфазные натяжения) при температуре 293 К. Видно, что эти величины отличаются от поверхностных натяжений на границах с газом как ртути, так и этих жидкостей.

Таблица 6.2
Поверхностное натяжение жидкостей и их межфазное натяжение на границе с ртутью

Жидкость	Межфазное натяжение, Дж/м ²	Поверхностное натяжение, Дж/м ²
Анилин	0,34	0,073
Ацетон	0,39	0,024
Бензол	0,36	0,029
Вода	0,375	0,0727
Гексан	0,38	0,0184
Октан	0,37	0,0222

В присутствии некоторых веществ поверхностное натяжение и смачивание существенно изменяются (как правило, σ снижается, а смачивание повышается). Такие вещества называются поверхностно-активными (ПАВ). Этот эффект связан с адсорбцией ПАВ на поверхности раздела фаз. Молекулы поверхностно-активных веществ для водных растворов обычно содержат как полярные гидрофильные группы (например, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$), так и неполярные гидрофобные (обычно алифатические цепи). Такие молекулы имеют вытянутую

форму. На поверхности воды молекулы ПАВ выстраиваются, обращаясь полярными группами внутрь жидкости, а неполярными наружу.

При постепенном увеличении концентрации ПАВ в жидкости, плохо смачивающей поверхность, может произойти переход от несмачивания к смачиванию (краевой угол, уменьшаясь, переходит через 90°).

6.4. АДСОРБЦИЯ

В общем случае адсорбцией называется изменение концентрации вещества на поверхности раздела фаз по сравнению с объемом. Как правило, адсорбцией считают повышение этой концентрации («поверхностное сгущение»). Адсорбционные слои на поверхности следует отличать от пленок, образуемых при растекании жидкости: последние, как правило, являются макроскопическими, причем их равновесие с собственной газовой фазой несущественно. Адсорбированное вещество называется *адсорбат*, а то вещество, на поверхности которого имеет место адсорбция — *адсорбент*.

Выделяют несколько типов адсорбционных взаимодействий. Наряду с адсорбцией газов и паров на твердой поверхности, это также различные виды адсорбции из растворов, в частности, на металлах и полупроводниках при электрохимических процессах.

Сюда относятся:

- а) адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ);
- б) адсорбция ионов электролитов (как чисто электростатическая, так и специфическая, имеющая химическую природу);
- в) адсорбция реагирующих частиц при химических реакциях — реагентов, продуктов и промежуточных частиц;
- г) образование адсорбированных моноатомных («адатомных») слоев на поверхности кристаллов при их контакте с парами и растворами;
- д) диссоциативная адсорбция, (адсорбция, сопровождаемая частичным распадом частиц);
- е) интеркаляция (внедрение частиц внутрь фазы).

Эти случаи частично перекрываются — так, ПАВ могут быть как нейтральными, так и ионными.

Адсорбция обычно сопровождается выделением тепла. Теплоты адсорбции изменяются в широких пределах: если процесс происходит без глубоких химических изменений адсорбата, то они составляют 20–40 (в случае крупных молекул до 80 кДж/моль), а в случае хемосорбции могут достигать сотен кДж/моль.

Основой строгого термодинамического рассмотрения адсорбции является *уравнение Гиббса*, которое никак не связано с теми или иными модельными представлениями о строении границы раздела фаз, а оперирует лишь самыми общими понятиями. Если имеется граница фаз 1 и 2 (рис. 6.2), то между ними вводится некоторая узкая

промежуточная область 3, ограниченная плоскостями I и II (ширина области ограничена молекулярными размерами). В этой области концентрации веществ отличаются от концентраций в областях 1 и 2 (в связи с этим вводится понятие поверхностного избытка Γ_i , означающее превышение концентрации вещества i в области 3 по сравнению с какой-либо из фаз). Плоскости I и II называются плоскостями Гиббса, Γ_i часто называют «адсорбцией». При адсорбции на металле из раствора достаточно одной плоскости Гиббса (вторая совпадает с поверхностью металла).

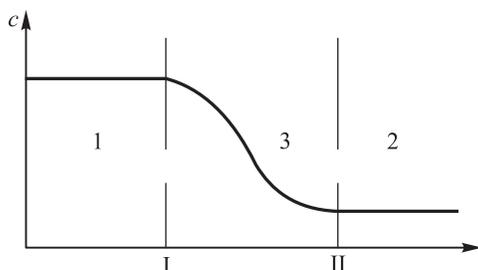


Рис. 6.2. Переходная область 3 между фазами 1 и 2. I и II — плоскости Гиббса. c — концентрация некоторого вещества в обеих фазах

Далее рассматривается случай, когда температура и давление постоянны.

Уравнение Гиббса имеет вид

$$d\sigma = -\sum \Gamma_i d\mu_i, \quad (6.10)$$

так, для двухкомпонентной системы

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2. \quad (6.11)$$

Поскольку $d\mu_2 = RT d \ln c_2$, то это уравнение можно записать для адсорбции какого-либо вещества на поверхности жидкости как

$$d\sigma/dc_2 = -\Gamma_2 RT/c_2, \quad (6.12)$$

где Γ_2 — адсорбция этого вещества, c_2 — его концентрация. Величину $d\sigma/dc_2$ называют поверхностной активностью данного компонента.

Еще одним важным для рассмотрения адсорбции соотношением является выведенное ранее уравнение Гиббса–Дюгема, которое для двухкомпонентной системы записывается как

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0. \quad (6.13)$$

В написанных выше уравнениях обозначено: σ — удельная поверхностная энергия, x — мольные доли компонентов в растворе. Фактически адсорбционное уравнение Гиббса можно рассматривать как поверхностный аналог уравнения Гиббса–Дюгема.

6.4.1. Модельные изотермы адсорбции. Изотерма Ленгмюра

Уравнения зависимости Γ от c (при постоянной температуре) называют изотермами адсорбции. Наиболее распространенным уравнением, описывающим адсорбцию, в том числе и ПАВ из растворов, является адсорбционная *изотерма Ленгмюра*

$$Bc = \theta / (1 - \theta), \quad (6.14)$$

или

$$Bc = \Gamma / (\Gamma_{\infty} - \Gamma).$$

Обе эти записи фактически означают одно и то же, так как $\theta = \Gamma / \Gamma_{\infty}$. Напомним, что гиббсовскую адсорбцию Γ обычно можно отождествить с количеством адсорбированного вещества на единице поверхности (моль/м²), соответствующим объемной мольной концентрации c . Вместо предельной адсорбции Γ_{∞} нередко пользуются величиной n_s , т. е. числом активных центров на единицу поверхности, считая, что на каждый такой центр при полном заполнении приходится одна частица адсорбата; однако это не всегда справедливо: одна крупная молекула может занять несколько таких центров, и для нее $\Gamma_{\infty} \neq n_s / N_A$. Величина константы адсорбционного равновесия B зависит от температуры, а в случае адсорбции на электродах также и от электродного потенциала.

Широко распространен кинетический вывод изотермы Ленгмюра, в котором B получается как отношение констант скоростей адсорбции и десорбции. Действительно, скорости обоих процессов в равновесии равны: $K_{ads}c(1 - \theta) = K_{des}\theta$, откуда непосредственно получается выражение

$$K_{ads}c / K_{des} = \theta / (1 - \theta), \quad (6.15)$$

где

$$B = K_{ads} / K_{des}. \quad (6.16)$$

Однако уравнение Ленгмюра имеет и более глубокое содержание, так как оно может быть выведено и чисто термодинамически, и с помощью статистических методов, без привлечения кинетических представлений. Кроме того, адсорбционная константа B связана с энергией Гиббса при адсорбции ΔG_{ads} (что никак не отражено в кинетическом выводе):

$$B = B_o \exp[\Delta G_{ads} / (RT)], \quad (6.17)$$

что, кстати, раскрывает и температурную зависимость B .

Уравнение (6.17) непосредственно следует из равенства химических потенциалов в фазе (в растворе или газе) и в адсорбированном слое, находящимся с ним в термодинамическом равновесии.

Постулируется, что B в случае изотермы Ленгмюра не зависит от θ . Кроме того, обычно полагают, что эта изотерма справедлива

для локализованной адсорбции, т. е. для случая, когда адсорбированные частицы находятся в фиксированных положениях и не перемещаются по поверхности; однако при адсорбции из растворов это несущественно, так как фактически адсорбция из растворов имеет замещающий (конкурирующий) характер — молекулы ПАВ замещают молекулы растворителя (что оказывается энергетически выгодным, иначе вещество не было бы поверхностно-активным). Очевидно, что при низких заполнениях $\theta \ll 1$ данная изотерма переходит в изотерму Генри, соответствующую прямой пропорциональной зависимости θ от c :

$$\theta = k_1 c.$$

Изотерме адсорбции можно поставить в соответствие так называемое двумерное уравнение состояния поверхностного слоя, имеющее вид

$$\Delta\sigma = f(T, \theta), \quad (6.18)$$

наподобие того, как обычное трехмерное уравнение состояния вещества имеет вид $p = f(T, V)$. Здесь $\Delta\sigma$ это изменение удельной поверхностной энергии при адсорбции, а остальные обозначения имеют обычный смысл. Для нахождения двумерного уравнения состояния следует воспользоваться уравнением адсорбции Гиббса (6.12); аппроксимируя активность концентрацией, имеем

$$d\sigma = -\Gamma d\mu = -RT \cdot \Gamma d(\ln c). \quad (6.19)$$

Совмещая это уравнение с уравнением изотермы Ленгмюра и учитывая, что при постоянной температуре $B = \text{const}$ и, стало быть, $d(\ln B) = 0$, а также $\Gamma = \Gamma_\infty \theta$, получаем уравнение

$$d\sigma = -RT \cdot \Gamma_\infty \theta d\{\ln[\theta/(1-\theta)]\}. \quad (6.20)$$

При интегрировании это дает

$$\sigma - \sigma_0 = \Delta\sigma = -RT\Gamma_\infty \ln(1-\theta), \quad (6.21)$$

где σ_0 соответствует $\theta = 0$.

Действительно, сделав замену переменных $\theta/(1-\theta) = z$, или $\theta = z/(1+z)$, имеем $d\sigma = -RT\Gamma_\infty z/(1+z) \cdot dz/z = -RT\Gamma_\infty dz/(1+z)$, откуда

$$\int d\sigma = -RT\Gamma_\infty \int dz/(1+z),$$

или

$$\sigma = \sigma_0 + RT\Gamma_\infty \ln(1+z) = \sigma_0 - RT\Gamma_\infty \ln(1-\theta).$$

Это и есть двумерное уравнение состояния, соответствующее изотерме Ленгмюра. Оно представляет собой уравнение для идеального двумерного слоя, но с учетом размеров частиц адсорбата; т. е. формально (6.21) соответствует трехмерному уравнению $p(V-b) = RT$.

6.4.2. Изотерма Фрумкина

В трехмерном случае отклонения от законов идеального газа особенно удачно учитываются в уравнении состояния Ван-дер-Ваальса с коэффициентами a и b . Запишем это уравнение для N частиц в системе:

$$(p + aN^2/V^2)(V - bN) = Nk_B T. \quad (6.22)$$

При рассмотрении адсорбции особенно важен коэффициент a , учитывающий взаимодействие частиц. Статистический анализ показывает, что этот коэффициент можно выразить как

$$a = 2\pi \int |u| r^2 dr, \quad (6.23)$$

где $u(r_{ik})$ есть энергия попарного взаимодействия молекул, а интегрирование производится по всем парам частиц. Поэтому суммарная величина изменения потенциальной энергии системы (по сравнению с идеальным газом) пропорциональна $N(N-1)$, что при большом N можно заменить на N^2 (такая замена — стандартная процедура в статистической физике).

Очевидно, что точно таким же способом можно ввести поправку на взаимодействие в двумерном случае. Эта поправка также должна быть пропорциональна квадрату числа адсорбированных частиц. В терминах заполнения, таким образом, она принимает вид $a\theta^2$.

Именно в такой форме в 1926 г. А. Н. Фрумкин записал исправленное уравнение состояния

$$\Delta\sigma = -RT\Gamma_\infty \ln(1 - \theta) + a\theta^2 \quad (6.24)$$

с учетом квадратичной зависимости, обусловленной наличием взаимодействующих пар.

Комбинируя это новое уравнение с уравнением Гиббса, нетрудно получить изотерму адсорбции Фрумкина (иногда ее называют изотермой Фрумкина–Фаулера–Гуггенгейма):

$$Bc = [\theta/(1 - \theta)] \exp(-2a\theta). \quad (6.25)$$

Величина B , как и в случае изотермы Ленгмюра, является функцией температуры и потенциала. Как показали эксперименты, это, вообще говоря, относится и к величине a , которую называют **аттракционной постоянной**. Аттракционная постоянная может быть как положительной, так и отрицательной, в зависимости от притяжения или отталкивания адсорбированных частиц.

Наиболее употребительна изотерма Фрумкина при $0,2 < \theta < 0,8$. Изотерма Фрумкина при малых заполнениях приближается к изотерме Ленгмюра (и изотерме Генри), а в области средних заполнений может иметь перегиб, т. е. быть S -образной (рис. 6.3).

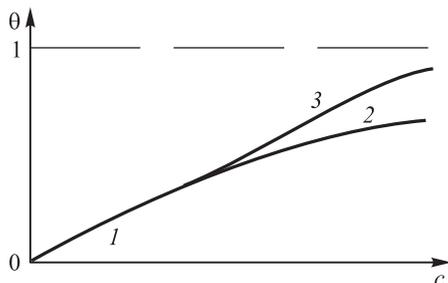


Рис. 6.3. Изотермы адсорбции: 1 — Генри, 2 — Ленгмюра, 3 — Фрумкина

Фактически уравнение изотермы Фрумкина учитывает изменение энтальпии адсорбции с заполнением, причем причина этого изменения, как следует из вывода уравнения, состоит в латеральном взаимодействии частиц адсорбата.

6.4.3. Изотерма Тёмкина

По-другому было учтено изменение энтальпии адсорбции ΔH_{ads} с заполнением в работе М. И. Тёмкина. Он предположил, что в области средних заполнений $\Delta H_{ads} = \Delta H_{ads}^0 - a\theta$, т. е. энтальпия адсорбции линейно меняется с заполнением. Поверхность с такой характеристикой называется равномерно-неоднородной.

Знак минус перед вторым слагаемым связан с тем, что энтальпия адсорбции убывает по мере заполнения: сначала заполняются места с более высокой энтальпией.

При выводе соответствующей изотермы предполагают, что на каждый одинаковый интервал изменения теплоты адсорбции приходится одинаковое количество мест адсорбции, затем находят адсорбцию на каждой группе мест и интегрируют.

Такой подход приводит к изотерме вида

$$Bc = [\exp(a\theta) - 1] / \{1 - \exp[-a(1 - \theta)]\}, \quad (6.26)$$

которая применима в основном в области средних заполнений (обычно θ от 0,2 до 0,8). В этой области изотерма Тёмкина упрощается до вида

$$\ln(Bc) = a\theta \quad (6.27)$$

и называется логарифмической изотермой.

Приняв, что количество адсорбционных мест экспоненциально зависит от теплоты адсорбции, можно показать (такой расчет выполнил Я. Б. Зельдович), что в этом случае наблюдается степенная изотерма адсорбции Фрейндлиха, известная как довольно распространенное эмпирическое приближение.

Сравним эти результаты с результатом Фрумкина. Изотермы оказываются различными, хотя в обоих случаях причиной их отклонения от изотермы Ленгмюра является зависимость энтальпии адсорбции ΔH_{ads} от заполнения. Причины зависимости, однако, различны: в одном случае (Фрумкин) она связана с латеральным взаимодействием самих частиц адсорбата, в других (Тёмкин и Зельдович) — с наличием на поверхности адсорбента мест с различной энергией адсорбции.

Стоит заметить, что зависимость ΔH_{ads} от заполнения можно объяснить по-другому. Энтальпия адсорбции одиночных молекул ΔH_1 отличается от энтальпии адсорбции ΔH_2 молекул, находящихся внутри заполненных областей (двумерных капель, островков), которые в любом случае возникают по мере возрастания θ . Энтальпию адсорбции молекул, расположенных по периметру таких островков, можно считать равной полусумме ΔH_1 и ΔH_2 . Поэтому при $\theta \rightarrow 0$ величина ΔH_{ads} соответствует ΔH_1 , а при $\theta \rightarrow 1$ $\Delta H_{ads} \rightarrow \Delta H_2$, причем нетрудно доказать, что изменение энтальпии происходит по линейному закону. Такое объяснение сходно с подходом Фрумкина.

6.4.4. Изотермы Штерна и БЭТ

Изотерма Штерна обобщает уравнение изотермы Ленгмюра на случай заряженных частиц, при этом не принимаются во внимание латеральные и дипольные взаимодействия, но учитывается работа по переносу зарядов (z — заряд в электронных единицах) в электрическом поле от нулевого потенциала до некоторого потенциала φ . В этом случае энергия адсорбции ΔH_{ads} может быть записана как

$$\Delta H_{ads} = \Delta H_0 + zF\varphi. \quad (6.28)$$

Таким образом, *адсорбционная константа* B оказывается зависящей не только от температуры и специфической химической энергии адсорбции, но и от потенциала φ . В окончательном виде изотерма принимает вид

$$B_0 \exp[-\Delta H_0/(RT) + zF\varphi_i/(RT)]c = \theta/(1 - \theta),$$

или

$$Bc = \theta/(1 - \theta) \exp[-zF\varphi/(RT)]. \quad (6.29)$$

В таком виде уравнение является упрощенной формой более сложного выражения, которое О. Штерн получил для адсорбции двух веществ.

В изотерму адсорбции Гиббса не входят электрические заряды и электрический потенциал. Однако их влияние на адсорбцию можно учесть путем замены химического потенциала на электрохимический, или, что то же самое, путем дополнительного учета работы $z_s F\varphi_i$, точно так же, как это было сделано при выводе уравнения Штерна:

$$d\sigma = -\Gamma d\mu - qd\varphi, \quad (6.30)$$

где $q = d\sigma/d\varphi$.

Разными авторами получен еще ряд адсорбционных изотерм; отметим широко применяемую изотерму полислоистой адсорбции, называемую БЭТ по именам авторов — С. Брунауэра, П. Эмметта и Э. Теллера. Изотерма БЭТ довольно универсальна и описывает самые разнообразные типы зависимостей заполнения от давления газа или концентрации раствора, в том числе как *S*-образные (выходящие на асимптоту), так и *N*-образные, (не выходящие на асимптоту вследствие образования полислоев при росте концентрации, или давления). Вид изотермы зависит от соотношения энергий взаимодействия адсорбат–адсорбат и адсорбат–адсорбент. Приведем одну из форм этой изотермы:

$$\Gamma = zVc / [(1 - p/p_{\text{нас}})(1 + Bc - p/p_{\text{нас}})].$$

Здесь z — число мест адсорбции в монослое, $p_{\text{нас}}$ — давление насыщенного пара.

Наиболее широко изотерма БЭТ применяется при определении величины удельной поверхности адсорбентов. Для этого разработаны удобные графические и аналитические методы.

6.5. ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ ВЕЩЕСТВА ОТ ЕГО ДИСПЕРСНОСТИ

Суммарную площадь A поверхности раздела дисперсных (состоящих из множества частиц) фаз обычно относят к их суммарному объему V или к суммарной массе m . Этому соответствуют величины

$$A/V \approx 3,5/d \quad (6.31)$$

(где d — средний диаметр частицы каждой фазы, т. е. диаметр сферы с объемом V/n , n — общее число частиц) и

$$A_{\text{уд}} = A/m = A/(V\rho). \quad (6.32)$$

Величина $A_{\text{уд}}$ называется удельной поверхностью и при размерах частиц порядка единиц нанометров достигает сотен квадратных метров на грамм. Действительно, при $d = 10 \text{ нм} = 10^{-8} \text{ м}$ величина A/V составляет $3,5 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$, что при плотности материала $\rho = 2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3 = 2 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3$ соответствует, как легко подсчитать, величине $175 \text{ м}^2/\text{г}$.

При заполнении объема частицами примерно одинакового размера (многогранниками Вороного) коэффициент в формуле (6.31) составляет около 3,3, но реальные системы не бывают монодисперсными, а в случае частиц разного размера (при среднем диаметре d) и разной формы коэффициент несколько возрастает. Таким образом, множитель 3,5 в формуле (6.31) — это некоторый эффективный коэффициент.

В формуле (6.31) учтено, что граница принадлежит двум фазам, поэтому их общая площадь поверхности поделена на два. Если же

дисперсной системой является только одна, распределенная в виде мелких частиц во второй, то в случае сферических частиц

$$A/V = 6/d. \quad (6.33)$$

При другой форме частиц правую часть этого равенства следует умножить на форм-фактор f , больший единицы. Так, в случае кубических частиц $f \approx 1,24$, если под d подразумевать диаметр сферы, равновеликой каждому кубу. При шероховатой поверхности частиц коэффициент резко возрастает.

В дальнейшем изложении будем считать A и V относящимися к одному молю данной фазы.

В соответствии с уравнением (6.1)

$$dW = -\sigma dA,$$

т. е. при увеличении площади поверхности на dA совершается работа dW , которая увеличивает внутреннюю энергию системы. Очевидно, что при постоянной величине σ это изменение внутренней энергии (на моль) для системы с диаметром гладких сферических частиц d составит

$$\Delta U = \sigma A = 6\sigma V/d. \quad (6.34)$$

Хотя эта величина является добавлением к объемной величине внутренней энергии (как и энергий Гельмгольца F и Гиббса G данной фазы), при очень малых частицах она может значительно превышать эту объемную величину, так как d стоит в знаменателе. Фактически это означает, что химический потенциал дисперсной фазы, в особенности наноразмерной, существенно отличается от макроскопической величины (приложение 6.2).

Этот результат имеет довольно существенные следствия. Особенно важно, что столь значительные изменения термодинамических функций дисперсного вещества, по сравнению с массивным, приводит к смещениям всех фазовых и химических равновесий.

В качестве примера достаточно указать, что температура плавления металла в виде мелких частиц (менее 50 нм) значительно ниже стандартной величины. На рисунке 6.4 показана зависимость температуры плавления золота от размера его частиц. Этот экспериментальный факт известен уже около 100 лет.

Можно видеть, что снижение $T_{пл}$ при малых размерах частиц очень значительно. Интересно, что в той же области размеров наблюдается также изменение величины смачивания: в случае, когда большие капли плохо смачивают подложку, мелкие могут ее смачивать лучше. Вообще, в случае наноразмерных частиц наблюдается ряд необычных явлений, которые в настоящее время являются предметом пристального внимания специалистов.

Предложен ряд формул для расчета подобных эффектов. В частности, изменение температуры плавления частиц можно, исходя

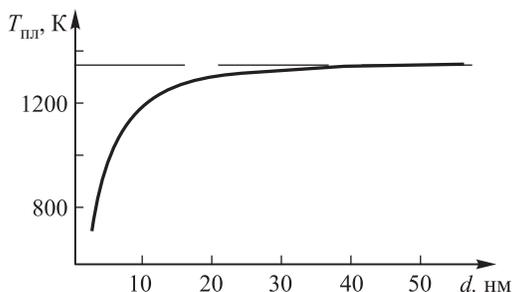


Рис. 6.4. Зависимость температуры плавления золота от размеров его частиц. В случае частиц диаметром менее 20 нм температура плавления резко падает

из (6.34), описать как

$$T_0/T_d = 1 + \Delta U/\Delta H_{пл} = 1 + 6\sigma V_m/(\Delta H_{пл}d). \quad (6.35)$$

Здесь V_m — мольный объем, T_0 и T_d — температуры плавления массивного тела и дисперсных частиц диаметром d . Впрочем, в последнее время такие расчеты чаще выполняют не с позиций классической термодинамики, а с учетом амплитуды колебаний атомов в кристаллической решетке: плавление начинается, когда среднеквадратичное смещение атомов на поверхности частицы превышает межатомное расстояние. Скорее всего, оба подхода на самом деле близки.

6.6. ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРА ОТ ЕГО КОНЦЕНТРАЦИИ

Если известна изотерма адсорбции, то оказывается возможным найти зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора c . В поверхностном слое раствора присутствуют и молекулы растворителя и молекулы растворенного вещества. Это и приводит к изменению σ раствора по сравнению с чистым растворителем.

При малых концентрациях можно воспользоваться тем, что в этом случае адсорбция Γ растворенного вещества на поверхности пропорциональна его концентрации в объеме раствора. Это, по аналогии с равновесием раствор–газ, называют уравнением Генри: $\Gamma = k_{\Gamma}c$. Сопоставив это уравнение с формулой Гиббса (6.12), получаем:

$$k_{\Gamma}c = -[c/(RT)]d\sigma/dc, \quad (6.36)$$

или

$$d\sigma = -k_{\Gamma}RTdc,$$

что после интегрирования приводит к простому соотношению

$$\Delta\sigma = -k_{\Gamma}cRT = -\Gamma RT. \quad (6.37)$$

Это уравнение показывает, что в присутствии адсорбированного вещества поверхностное натяжение понижается пропорционально величине адсорбции. Сила, равная разности поверхностного натяжения адсорбированной пленки и лежащей под ней поверхности чистого растворителя $\Delta\sigma$, стремится увеличить поверхность раствора. По существу (6.37) есть уравнение состояния сильно разбавленного двумерного газа из молекул адсорбата. Величина Γ показывает количество молей адсорбированного вещества на единицу поверхности; если вместо этого подставить обратную величину $S = 1/\Gamma$ (поверхность, приходящаяся на моль), то уравнение (6.37) примет форму

$$\Delta\sigma S = RT, \quad (6.38)$$

что является уравнением состояния идеального двумерного газа.

Аналогичная подстановка в формулу Гиббса уравнения изотермы Ленгмюра (вместо изотермы Генри) приводит к уравнению Шишковского

$$\Delta\sigma = -\Gamma_{\infty} RT \ln(1 + Bc), \quad (6.39)$$

которое было ранее получено эмпирическим путем.

Уравнение Шишковского (6.39), как и ранее выведенная его форма (6.21), является двумерным уравнением состояния. Поскольку при его выводе использовалось уравнение Ленгмюра, учитывающее размер молекул, то (6.39) описывает не вполне идеальную двумерную фазу; иногда его считают двумерным аналогом уравнения Ван-дер-Ваальса (1.82а), но это скорее относится к уравнению (6.21).

В целом, как можно видеть, явления на поверхностях раздела фаз разнообразны и не сводятся только к локальным изменениям концентраций. Возникают давления и поверхностные силы, изменяется растворимость, давление пара и температуры фазовых переходов. Здесь мы ограничились чисто термодинамическим рассмотрением вопросов, не включая понятий, связанных со временем. В то же время ясно, что, например, адсорбция — процесс динамический: существует время жизни τ адсорбированных частиц на поверхности, связанное с энергией адсорбции: $\tau = \tau_0 \exp[\Delta H_{ads}/(RT)]$. При равновесии одни частицы десорбируются, и ровно столько же частиц переходит из раствора или газа на поверхность. Латеральное взаимодействие адсорбированных частиц (наряду с их собственными размерами) приводит к образованию целиком заполненных «островков» наряду со свободными от адсорбата областями. А это означает, что одной лишь изотермы адсорбции недостаточно для полного описания межфазного поведения систем: необходима информация о характере распределения частиц по поверхности.

К поверхностным явлениям относится образование пен и эмульсий, флотация, моющее действие, изменения сил трения в присутствии смазок и т. д. Большое значение имеют вопросы кинетики и динамики адсорбции, в частности, скорость установления адсорбционного

равновесия. Первостепенную важность имеют также процессы образования зародышей новых фаз на уже имеющихся фазовых границах (гетерогенная нуклеация). Но эти проблемы в основном находятся за пределами термодинамической трактовки. Значительный объем материалов по всем вопросам поверхностных явлений можно найти в [7].

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.1. ЭНТРОПИЯ И ВЕРОЯТНОСТЬ

Пусть в некотором объеме имеется три молекулы. Разобьем этот объем на две равные части. Вероятность для каждой молекулы находиться в некоторой конкретной части равна $1/2$, поэтому вероятность того, что все три окажутся там, составит $1/8$. Такова же вероятность того, что все три окажутся во второй половине. Таким образом, общая вероятность того, что одна из половин будет свободной (это первое возможное макросостояние), равна $1/4$, и, следовательно, вероятность того, что две окажутся в одной части, и одна в другой (второе возможное макросостояние) — втрое выше. Иными словами, микросостояний первого типа всего два (все молекулы либо в одной, либо во второй части сосуда), а микросостояний второго типа — шесть. Энтропии этих макросостояний (логарифмы чисел микросостояний, которыми обеспечивается данное макросостояние) соответственно равны $\ln 2 \approx 0,7$ и $\ln 6 \approx 1,8$. Очевидно, что более вероятным является второе макросостояние, следовательно, рассматриваемая система чаще будет находиться в состоянии с большей энтропией, а временные переходы в состояние с меньшей энтропией — это флуктуации. Легко понять, что чем больше количество молекул, тем ниже относительная доля микросостояний с сильно неравномерным распределением молекул по ячейкам.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.2. ВЫВОД ФОРМУЛЫ (1.53a)

Вывод требует утомительных математических преобразований (впрочем, довольно типичных для термодинамики), поэтому мы вынесли их в приложение.

Будем исходить из уравнения (1.7a), которое мы запишем (расшифровав величину l) в форме $\delta Q = C_V dT + [(\partial U / \partial V)_T + p] dV$. Поскольку $\delta Q = T dS$, то отсюда следует $dS = (C_V / T) dT + [T^{-1}(\partial U / \partial V)_T + p / T] dV$ (*).

Отсюда можно заключить, что выражение в квадратных скобках представляет собой $(\partial S / \partial V)_T$, и, следовательно, $(\partial S / \partial T)_V = C_V / T$, а $(\partial S / \partial V)_T = [T^{-1}(\partial U / \partial V)_T + p / T]$.

Продифференцировав вторично первую из этих производных по T , а вторую по V , мы можем приравнять результаты друг к другу, так как эти смешанные вторые производные равны. При этом дополнительно нужно учесть, что $(\partial C_V/\partial V)_T = (\partial^2 U/\partial T \partial V)$, как это следует из (1.48). Такая процедура приводит к следующему равенству: $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p$. Подставив его в уравнение (*), получим: $dS = (C_V/T)dT + (\partial p/\partial T)_V dV$ (**).

Отмеченное двумя звездочками уравнение представляет собой дифференциальную форму второго начала термодинамики. В тексте оно приведено под номером (1.103).

Но $dV = (\partial V/\partial T)_p dT + (\partial V/\partial p)_T dp$. Подстановка этого выражения в (**), дает $dS = T^{-1}[C_V + T(\partial p/\partial T)_V(\partial V/\partial T)_p]dT + (\partial V/\partial p)_T(\partial p/\partial T)_V dp$. Здесь выражение в квадратных скобках, есть не что иное, как C_p , так как оно равно $T(\partial S/\partial T)_p$. Следовательно, с учетом (1.88) и (1.89), $C_p - C_V = T(\partial p/\partial T)_V(\partial V/\partial T)_p = T[(\partial V/\partial T)_p/(\partial V/\partial p)_T] \cdot (\partial V/\partial T)_p = \alpha^2 VT/\beta$.

Мы получили формулу (1.53а). Ясно, что для C_p и C_V , выраженных в расчете на моль, V также представляет собой молярный объем V_m , как в формуле (1.53а).

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.3. СРЕДНЯЯ ЭНЕРГИЯ, ПРИХОДЯЩАЯСЯ НА КАЖДУЮ СТЕПЕНЬ СВОБОДЫ ДЛЯ МОЛЕКУЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Вывод основывается на сопоставлении основного уравнения молекулярно-кинетической теории газов $pV_m = (2/3)N_A w_{cp}$ и уравнения состояния идеального газа $pV_m = RT$ (они записаны здесь для молярного объема V_m). Левые части этих уравнений одинаковы. Приравняв правые части этих уравнений и учитывая, что $R = k_B N_A$ получаем формулу для средней кинетической энергии, приходящейся на одну молекулу идеального газа:

$$w_{cp} = (3/2)k_B T.$$

Из полученной формулы следует, что на каждую степень свободы молекулы приходится в среднем энергия, равная $(1/2)k_B T$. Действительно, если учесть, что поступательное движение характеризуется тремя степенями свободы, то, в соответствии с законом Больцмана о равнораспределении энергии по степеням свободы молекул, мы получим искомую формулу.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.4. ВЕЛИЧИНА СЛАГАЕМОГО b В УРАВНЕНИИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Пусть одна сферическая молекула занимает объем $v = \pi d^3/6$, где d — диаметр молекулы. Объем, приходящийся на две молекулы,

вследствие невозможности для них подойти друг к другу ближе, чем на d (имеется в виду расстояние между центрами), уменьшается на $(4\pi/3)d^3 = 8v$. В пересчете на одну молекулу это составляет $4v$. Более строгий статистический анализ приводит к точно такому же результату. Таким образом, в пересчете на моль газа объем b , исключенный из суммарного объема при учете собственного размера молекул, составит $4vN_A$, или учетверенный собственный объем всех молекул.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.5. КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Критические параметры в уравнении Ван-дер-Ваальса определяют исходя либо из того, что выше критической температуры уравнение для V как функция p имеет не три действительных корня, а только один, либо (проще) из того, что в критической точке изотерма Ван-дер-Ваальса имеет точку перегиба с горизонтальной касательной, т. е. равны нулю как первая, так и вторая производная по температуре:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = -\frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0.$$

При совместном алгебраическом решении данных двух уравнений получается, что в критической точке $V_k = 3b$, $T_k = 8a/(27bR)$. Подстановка этих величин в уравнение Ван-дер-Ваальса дает $p_k = a/(27b^2)$. Эти три соотношения позволяют определить константы уравнения Ван-дер-Ваальса из критических параметров газа.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4.1. РАСЧЕТЫ ФУГИТИВНОСТИ

Методы нахождения коэффициентов фугитивности основаны прежде всего на соотношении $RT \ln \gamma = \int (V_m - RT/p) dp$. Обе части этого уравнения представляют собой работу по переносу вещества из идеальной системы в реальную. Если использовать понятие о факторе сжимаемости $Z = pV_m/(RT)$, то это уравнение можно записать как

$$\ln \gamma = \int (Z - 1) d(\ln p),$$

причем интегрирование проводится от нуля до давления p .

Для расчета строят изотермы реального и идеального газов в координатах p , V_m (не от нулевого давления, а от достаточно низкого — при котором обе изотермы сливаются) и графически интегрируют их разность вплоть до того давления, при котором требуется найти фугитивность.

Другой способ — нахождение разности $(V_m - RT/p)$. Строят зависимость этой разности от давления (при заданной температуре) и опять-таки графически интегрируют. Это более точный способ.

Далее, можно применить уравнение Ван-дер-Ваальса, для которого фугитивность газа определяется соотношением $\ln \gamma = \ln[RT/(V_m - b)] + b/(V_m - b) - 2a/(RTV_m)$. Зная параметры a и b для данного газа, находим коэффициент γ .

Наконец, можно воспользоваться законом соответственных состояний, по которому коэффициент фугитивности одинаков для всех газов при одинаковых приведенных давлениях и температурах. Соответствующие графики и таблицы имеются во многих справочниках. Поэтому оказывается достаточным разделить заданные p и T на соответствующие критические параметры данного газа (это дает приведенные давление и температуру) и найти нужную точку на графике.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4.2. ОСМОС В БИОЛОГИИ

Оболочки живых клеток обладают свойством полупроницаемости по отношению к воде, и именно это дает возможность всасывания клетками воды. С селективностью проницаемости тканей организмов для воды и растворенных в ней веществ связано усвоение пищи, обмен веществ и вообще поведение организмов по отношению к среде. Осмос может происходить как внутрь клетки из среды, так и в противоположном направлении: если осмотическое давление вне клетки выше, чем внутри — происходит набухание клетки, в противном случае — сжатие (плазмолиз).

При обезвоживании организмов (или потере крови) происходит падение осмотического давления клеток. При обессоливании, напротив, происходит набухание. И то, и другое может привести к гибели клеток. Осмос является и причиной отеков при воспалительных процессах. При этом даже небольшая разница в осмотических давлениях приводит к переходу воды из одних сосудов в другие. Осмотическую природу имеет чувство жажды. На осмосе основаны консервирующие свойства сахара, концентрированный раствор которого является гипертоническим по отношению к бактериальным клеткам, что приводит к их обезвоживанию и гибели.

Величина осмотического давления во многих реальных случаях довольно велика. Например, кровь человека при нормальной температуре имеет осмотическое давление около 0,78 МПа (в 7,8 раз выше атмосферного). Физиологический раствор, содержащий 0,9% по массе поваренной соли является изотоническим по отношению к плазме крови. В растительных тканях осмотическое давление достигает 10 МПа и более; именно этим обусловлен подъем воды в стволах деревьев и других растений на десятки метров в сторону листьев, теряющих воду из-за испарения. Капиллярные силы (см. гл. 6) способны поднять воду всего на несколько сантиметров.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5.1. УРАВНЕНИЯ БОРНА И КАПУСТИНСКОГО

В ионных кристаллах ионы окружены противоионами, причем в разных типах решеток они располагаются по-разному. Так, в решетке хлорида натрия ион Na^+ окружен шестью ионами Cl^- на расстоянии r_0 , затем имеются 12 ионов Na^+ на расстоянии $r_0\sqrt{2}$, далее 8 ионов Cl^- на расстоянии $r_0\sqrt{3}$ и т. д. Это приводит к кулоновскому притяжению, равному $e^2/r_0^2(6-12/\sqrt{2}+8/\sqrt{3}-\dots)=ae^2/r_0^2$. Сумма в скобках a называется постоянной Маделунга для данного типа решетки. В разных решетках эта константа различна и близка к двум. При сближении ионов возникают также силы отталкивания, которые описывают степенным потенциалом типа $U=\text{const}/r^n$, где величина n различна для разных веществ (например, для LiF $n\approx 6$); ее находят по данным об изотермической сжимаемости вещества β : $n\approx 1+18r_0^4/(ae^2z^2\beta)$.

Суммарная энергия взаимодействия при этом выражается как $E=-aN_A(ze)^2/(4\pi\epsilon_0r_0)+\text{const}/r^n$. В положении равновесия, т. е. при равенстве сил притяжения и отталкивания, выполняется условие $dE/dr=0$, откуда следует

$$E=-aN_A(ze)^2/(4\pi\epsilon_0r_0)(1-1/n).$$

Эта величина с обратным знаком равна энергии кристаллической решетки (первое уравнение Борна).

Во втором уравнении Борна вместо степенного использован экспоненциальный потенциал $U=\text{const}e^{-r/\delta}$ (величина δ составляет около $3,45\cdot 10^{-2}$ нм), что дает в итоге

$$E=aN_A(ze)^2/(4\pi\epsilon_0r_0)(1-\delta/r_0).$$

Подставив усредненное значение постоянной Маделунга и остальные константы, из этого уравнения получают уравнение Капустинского, которое в случае 1,1-зарядной ионной решетки имеет вид

$$E\approx 120/r_0(1-0,00345/r_0)$$

(численный коэффициент соответствует энергии, выраженной в кДж/моль, и величине r_0 , выраженной в нм).

ПРИЛОЖЕНИЕ 5.2. ДИФФУЗИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Вычислим величину диффузионного потенциала сначала при бесконечно малом изменении активностей однозарядных ($z=1$) ионов на границе. Пусть один из граничащих растворов содержит ионы с активностью a_1 , а другой — ионы с активностью a_2 (рассматривается граница между растворами вещества МА с разными активностями). Тогда при переносе катионов через границу совершается работа $t_+RTd(\ln a_+)$, при переносе анионов — работа с противоположным знаком $-t_-RTd\ln a_-$, где t — так называемые числа переноса, показываю-

щие, какие части от общего заряда переносят катионы и анионы. Суммарная работа, следовательно, равна $dA = t_+ RT d(\ln a_+) - t_- RT d(\ln a_-)$, причем величина dA/F (здесь F — постоянная Фарадея), очевидно, равна соответствующему бесконечно малому перепаду потенциала dE_j на границе растворов, который и обеспечивает равновесие. Учитывая, кроме того, что $a_+ = a_- = a_{\text{МА}}$, и, значит, $d(\ln a_+) = d(\ln a_-) = d(\ln a_{\text{МА}})$, перепишем это уравнение в виде $dE_j = (t_+ - t_-)(RT/F)d(\ln a_{\text{МА}})$, что после интегрирования от a_1 до a_2 приводит к выражению для полного диффузионного скачка потенциала E_j :

$$E_j = (t_+ - t_-)(RT/F) \ln(a_2/a_1).$$

Это одно из простейших уравнений для диффузионного потенциала. Поскольку числа переноса связаны с подвижностями ионов λ_{\pm} формулой $t_+ - t_- = (\lambda_+ - \lambda_-)/(\lambda_+ + \lambda_-)$, откуда получается уравнение (5.61). Кстати, оба уравнения демонстрируют нетермодинамическую природу диффузионного потенциала — в обоих случаях в них входят параметры, связанные с движением частиц.

ПРИЛОЖЕНИЕ 6.1. ВЫВОД УРАВНЕНИЯ ТОМСОНА

Уравнение Томсона (Кельвина) $\ln(p_r/p_0) = 2\sigma V_{\text{ж}}/(rRT)$ выводится как следствие равенства химических потенциалов между капельками или частицами конденсированной фазы, с одной стороны, и пересыщенного пара, с другой. Величина лапласовского давления $2\sigma/r$ фактически представляет собой избыточную энергию поверхностного слоя капли радиусом r в расчете на единицу объема. (Отметим, что давление равнозначно объемной плотности энергии). В пересчете на моль жидкости это составит $2\sigma V_{\text{ж}}/r$, где $V_{\text{ж}}$ — мольный объем жидкой фазы. Поскольку пар находится в равновесии с этим слоем, его энергия также должна соответственно измениться, для чего требуется совершение работы $RT \ln(p_r/p_0)$, где p_r — давление над каплей радиуса r , а p_0 — давление над плоской поверхностью жидкости. Равенство $2\sigma V_{\text{ж}}/r = RT \ln(p_r/p_0)$ сразу дает уравнение Томсона.

Можно также выполнить мысленный эксперимент по переводу части материала с поверхности капли в газовую фазу, причем изменится и суммарная поверхностная энергия, и радиус капли, и давление газа. Формульный результат будет таким же.

ПРИЛОЖЕНИЕ 6.2. КАЖУЩИЙСЯ ПАРАДОКС

Интересно сравнить формулу (6.34) с формулой Кельвина (6.6). Из последней непосредственно следует, что образование капли диаметром d из пересыщенного пара требует энергии $4\sigma V/d$, что в 1,5 раза меньше, чем по формуле (6.34). Но парадокса здесь нет. Дело в том, что в последнем случае капля находится в равновесии с пересыщенным паром, и поэтому работа ее образования меньше, чем при равновесии

поверхностного слоя с жидкостью (данное соображение сообщил автору проф. В. И. Ролдугин). Это относительное уменьшение не зависит от размеров капли и всегда составляет 1,5 раза. Другими словами, $1/3$ общей поверхностной энергии составляет суммарную избыточную энергию, необходимую для равновесия капельки с пересыщенным паром.

Этот факт имеет прямое отношение к термодинамике образования зародышей новой фазы при фазовых переходах: равновесный размер зародыша, находящегося в равновесии с пересыщенной фазой, определяется тем, что его избыточная энергия должна быть равна $1/3$ от его же суммарной поверхностной энергии. Радиус такого зародыша составляет $2\sigma V/\Delta\mu$. Здесь $\Delta\mu$ — величина избыточного химического потенциала в пересыщенной фазе: если это пересыщенный пар, то $\Delta\mu = RT \ln(p/p_0)$.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гуггенгейм Е.* Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. — М.: Госхимиздат, 1941.
2. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. Часть I. — М.: Наука, 1976.
3. *Щеголев И. Ф.* Элементы статистической механики, термодинамики и кинетики. — М.: изд-во «Янус», 1996.
4. Краткий справочник физико-химических величин // под ред. А. М. Пономаревой и А. А. Равделя. — Ленинград: Химия, 1983.
5. *Афиногенов Ю. П., Гончаров Е. Г., Семенова Г. В., Зломанов В. П.* Физико-химический анализ многокомпонентных систем. — М.: Изд-во МФТИ, 2006.
6. *Карпетьянц М. Х.* Химическая термодинамика. — М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2013.
7. *Ролдугин В. И.* Физикохимия поверхности. — Долгопрудный: изд-во «Интеллект», 2008.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Введение и основные законы (начала) термодинамики ...	5
1.1. Термодинамические системы, величины и процессы	5
1.2. Первое начало термодинамики	7
1.3. Второе начало термодинамики	12
1.4. Различные виды процессов	18
1.5. КПД тепловой машины. Цикл Карно	21
1.6. Экстенсивные и интенсивные свойства	25
1.7. Фазы	25
1.8. Фундаментальное уравнение Гиббса. Химические потенциалы	27
1.9. Энтальпия и энергия Гиббса	29
1.10. Теплоемкости	32
1.11. Термохимические расчеты	44
1.12. Уравнение Кирхгофа	51
1.13. Третье начало термодинамики	54
1.14. Уравнения состояния	55
1.15. Вычисление энтропии	62
1.16. Вывод термодинамических формул	66
1.17. Расчет химических потенциалов	68
1.18. Бесконечно малые процессы и условия равновесия систем	71
1.19. Различные типы равновесий. Направления изменения систем	72
1.20. Химическое межфазное равновесие	73
Глава 2. Фазовые равновесия и фазовые переходы	76
2.1. Правило фаз Гиббса	76
2.2. Фазовые диаграммы	78
2.3. Химический потенциал и фазовые равновесия	83
2.4. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса	85
2.5. Уравнение Шредера	89
2.6. Парциальные молярные величины	91
2.7. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем	96
2.8. Трехкомпонентные системы	107
2.9. Фазовые переходы первого и второго рода	109

Глава 3. Химическое равновесие	111
3.1. Равновесие в газовой фазе. Изотерма химической реакции	111
3.2. Виды констант химического равновесия	116
3.3. Зависимость константы равновесия от температуры. Изобара химической реакции	120
3.4. Равновесия в гетерогенных системах	125
Глава 4. Растворы	129
4.1. Концентрация раствора	129
4.2. Энтальпия растворения	131
4.3. Растворимость. Закон Генри	133
4.4. Закон Рауля. Идеальные и реальные растворы	136
4.5. Отклонения от закона Рауля	138
4.6. Химический потенциал компонентов раствора и коэффициенты активности	140
4.7. Стандартные состояния компонентов раствора. Типы растворов	143
4.8. Уравнение Дюгема–Маргулеса	144
4.9. Диаграммы состав–температура кипения и другие типы диаграмм для растворов летучих веществ	146
4.10. Перегонка растворов	152
4.11. Равновесие бинарного жидкого раствора с твердой фазой	153
4.12. Криоскопия и эбулиоскопия	155
4.13. Распределение вещества между двумя растворителями	158
4.14. Перегонка с паром	158
4.15. Осмос. Осмотическое давление	159
Глава 5. Электрохимическая термодинамика	163
5.1. Электролитическая диссоциация	163
5.2. Энергия сольватации ионов	165
5.3. Коэффициенты активности	168
5.4. Электрические поля в электрохимических системах	174
5.5. Уравнение Нернста	182
5.6. Стандартный потенциал	184
5.7. Классификация электродов	189
5.8. Стандартный водородный электрод (СВЭ)	192
5.9. Электроды сравнения и индикаторные электроды	192
5.10. Мембранные электроды	193
5.11. Электрохимические цепи	196
5.12. Экспериментальное определение стандартного потенциала	207
Глава 6. Поверхностные явления	209
6.1. Однокомпонентные системы	210
6.2. Явления капиллярности и равновесие фаз с неплоской поверхностью	211
6.3. Краевой угол (угол смачивания)	212

6.4. Адсорбция	215
6.5. Зависимость энергии вещества от его дисперсности	222
6.6. Зависимость поверхностного натяжения раствора от его концентрации	224
Приложения	227
Список рекомендуемой литературы	234

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программ Adobe Reader версии не ниже 11-й либо Adobe Digital Editions версии не ниже 4.5 для платформ Windows, Mac OS, Android и iOS; экран 10"

Учебное электронное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

Гамбург Юлий Давидович

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Учебное пособие

Ведущий редактор *И. Я. Иццоки*

Художник *В. Е. Шкерин*

Корректор *Т. В. Евко*

Оригинал-макет подготовлен *Е. Г. Ивлевой* в пакете $\text{\LaTeX} 2\epsilon$

Подписано к использованию 24.03.20.

Формат 145×225 мм

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

Новый учебник химической термодинамики написан в соответствии с современными университетскими программами для химиков и химиков-технологов. Он содержит представительное описание основ термодинамической науки наряду с более сжатым изложением вопросов фазовых и химических равновесий, теории растворов, электрохимической термодинамики и начал термодинамики поверхностных явлений. В книге использован материал лекций, которые автор читал на протяжении ряда лет студентам 2-го и 3-го курсов РХТУ им. Д. И. Менделеева. Учебник отличают конкретность и краткость, точность формулировок, отсутствие общих слов и пространных рассуждений. Благодаря этому автору удалось в книге небольшого объема изложить большую часть современного курса физической химии. В то же время книгу нельзя рассматривать как краткое пособие – это полноценный учебник. Приведены задачи с решениями.



Юлий Давидович Гамбург

Ведущий научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, доктор химических наук, профессор, автор монографий «Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов», «Теория и практика электроосаждения металлов» (совместно с Дж. Зангари), «Физико-химические основы электрохимии» (совместно с Ю. Я. Лукомским), справочника «Гальванические покрытия», более 170 научных публикаций и ряда изобретений в области электрохимической технологии.