

**Е. В. Пархомчук, В. А. Рогов,
В. А. Садыков В. Н. Пармон**



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ДЛЯ ГЕОЛОГОВ



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук

Е. В. Пархомчук, В. А. Рогов, В. А. Садыков, В. Н. Пармон

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
ДЛЯ ГЕОЛОГОВ**

Учебное пособие

Новосибирск
2012

ББК Г 531

УДК 541.1

П 183

Пархомчук Е. В., Рогов В. А., Садыков В. А., Пармон В. Н. Химическая термодинамика для геологов: Учебное пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2012. 212 с.

ISBN 978-5-4437-0090-8

Настоящее учебное пособие содержит изложение курса физической химии, читаемого студентам 2-го курса геолого-геофизического факультета Новосибирского государственного университета. В пособии представлены основные положения классической химической термодинамики и статистической термодинамики, а также элементы теории растворов электролитов, электрохимии и дисперсных систем. Особое внимание уделено рассмотрению подходов к расчету равновесий химических реакций и фазовых превращений.

Пособие предназначено для студентов ГГФ НГУ, а также рекомендуется студентам-химикам 3-го курса ФЕН для самостоятельного обучения.

Рецензент

канд. хим. наук, доцент А. Г. Окунев

Рекомендовано редакционно-издательским советом НГУ
для специальностей 020700, 020100, 020201.

Издание подготовлено в рамках реализации *Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет» на 2009–2018 годы.*

© Новосибирский государственный
университет, 2012

© Пархомчук Е. В., Рогов В. А.,
Садыков В. А., Пармон В. Н., 2012

ISBN 978-5-4437-0090-8

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
I. Основы классической химической термодинамики	6
1.1. Основные понятия и определения	6
1.2. Первый закон термодинамики.....	10
1.3. Термохимия. Закон Гесса	15
1.4. Зависимость тепловых эффектов от температуры. Закон Кирхгофа.....	21
1.5. Второй и третий законы термодинамики	27
1.6. Термодинамические потенциалы и соотношения	37
1.7. Химический потенциал.....	44
II. Равновесие химических реакций	54
2.1. Константа равновесия газофазных химических реакций. Закон действующих масс	54
2.2. Влияние температуры и давления на химическое равновесие. Уравнение изобары реакции	61
2.3. Химическое равновесие в гетерофазных системах	64
III. Основы статистической термодинамики	69
3.1. Понятия и определения статистической термодинамики	69
3.2. Вычисление полной статсуммы системы.....	73
3.3. Поступательная статсумма	74
3.4. Вращательная статсумма	75
3.5. Колебательная статсумма.....	79
3.6. Электронная статсумма.....	83
3.7. Вычисление термодинамических свойств из статсуммы	84
3.8. Химический потенциал. Константа равновесия.....	91
IV. Фазовые равновесия	98
4.1. Правило фаз Гиббса.....	98
4.2. Фазовые равновесия в однокомпонентной системе	100
4.3. Основы термодинамики растворов	108
4.4. Фазовые равновесия в двухкомпонентной системе	127
4.5. Термический анализ	149
4.6. Коллигативные свойства растворов	150
4.7. Примеры применения химического потенциала в геологии	155
V. Элементы теории растворов электролитов и электрохимии	161
5.1. Растворы электролитов	161
5.2. Окислительно-восстановительные превращения в растворах	173

VI. Дисперсные и коллоидные системы. Поверхностные явления .	189
6.1. Типы дисперсных систем. Поверхностное натяжение	189
6.2. Условие термодинамической устойчивости дисперсных систем	195
6.3. Влияние диспергирования вещества на фазовые равновесия.....	197
6.4. Адсорбция	202
Библиографический список.....	206
Предметный указатель	208

ПРЕДИСЛОВИЕ

В классической химической термодинамике изучают макроскопические свойства вещества, не рассматривая его атомную или молекулярную структуру. Предметом исследования являются взаимопревращения энергетических параметров: теплоты, работы, внутренней энергии. Наблюдая за этими превращениями в различных системах, исследователи выявили простые закономерности, или «законы», свойственные всем системам.

Прежде всего, это закон сохранения энергии и вещества для термодинамических систем. Второй постулат определяет направление самопроизвольных процессов, а третий – свойства тел при низких температурах, близких к абсолютному нулю. Удивительно, но эти простые постулаты всегда верны в любом химическом или физико-химическом процессе с участием достаточно большого количества частиц или при достаточно длительном наблюдении за системой. Если при анализе какого-либо явления вам кажется, что законы термодинамики не выполняются, то ваш анализ неверен. Поскольку математический аппарат, описывающий основные законы термодинамики, прост и доступен каждому студенту высшего учебного заведения, вы с легкостью найдете ошибку в расчетах. Знание законов химической термодинамики позволит вам рассчитывать тепловые эффекты химических процессов, фазовые и химические равновесия, определять условия, при которых процесс становится возможным, и устанавливать устойчивость веществ в тех или иных условиях. При помощи статистической термодинамики вы сможете выяснить физический смысл величин, входящих в термодинамические уравнения, и найти абсолютные значения этих величин. С помощью расчетов можно определить принципиальную возможность протекания интересующего вас процесса, однако нельзя вычислить скорость процесса, т. е. сроки его осуществления. Например, согласно законам термодинамики все углеводороды при комнатной температуре взаимодействуют с кислородом воздуха с образованием углекислого газа и воды. Хотя известно, что нефть, разливаясь на воздухе, не возгорается, но стоит лишь поднести спичку – и реакция пойдет самопроизвольно с огромным выделением тепла, как и положено по термодинамике. С другой стороны, термодинамические расчеты показали, что неудачи синтеза искусственных алмазов из графита в XIX веке были связаны с выбором условий реакции, в которых более устойчив графит.

I. ОСНОВЫ КЛАССИЧЕСКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Основные понятия и определения

Термодинамическая система — интересующая нас совокупность тел, между которыми может происходить тепло- и массообмен, отделенная от внешней среды естественными или воображаемыми границами.

Изолированная система не обменивается с внешней средой ни веществом, ни энергией.

Закрытая (замкнутая) система не обменивается с внешней средой веществом, но может обмениваться энергией в виде теплоты или работы.

Открытая система способна обмениваться с внешней средой и веществом, и энергией. Строго говоря, все природные системы открытые, однако часто их можно рассматривать как закрытые и даже как изолированные.

Адиабатическая система не обменивается с внешней средой ни веществом, ни теплотой, однако может совершать работу или подвергаться внешнему воздействию.

Система называется **гетерогенной**, если она состоит из разных по свойствам частей, разграниченных поверхностями раздела. На границах раздела происходит скачкообразное изменение свойств. Если между частями системы нет поверхности раздела, то система является **гомогенной**. Гомогенная система может быть неоднородной, если какое-либо свойство неодинаково во всей системе. Например, в гомогенном растворе может быть градиент концентрации какого-либо компонента.

Гомогенные части системы, отделенные друг от друга поверхностью раздела и имеющие одинаковые физические свойства во всех своих точках в отсутствие поля внешних сил, называют **фазами**. Понятие фазы применимо к системам, объемы которых не слишком малы, при этом условия особые свойства молекул, расположенных на поверхности раздела, например их избыточная внутренняя энергия, не сказываются на свойствах фазы. Фазы могут иметь постоянный и переменный состав. Каждый минерал, расплав, газовый или жидкий раствор составляют отдельные фазы. Осадок какого-либо вещества в растворе также представляет собой фазу, а если в осадке находятся несколько химически различных веществ, то каждый будет образовывать свою фазу. С другой стороны, разные кристаллы одного и того же вещества не образуют отдельных фаз, все кристаллы принадлежат к одной фазе. Иногда фазой считают часть системы с идентичными не только термодинамическими, но и физическими свойствами, например, оптически активные кристаллы кварца,

которые поворачивают плоскость поляризации света влево и вправо, можно рассматривать как две различные фазы. Однако по термодинамическим свойствам такие вещества идентичны.

Термодинамические параметры — это признаки, характеризующие данное состояние системы. Основные параметры состояния: температура, давление, плотность, объем, концентрация, напряженность электрического поля и т. д. поддаются непосредственному измерению. Напрямую не измеряемые термодинамические параметры, такие как внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и другие обычно рассматриваются как функции основных.

Различают **экстенсивные параметры**, величина которых аддитивно растет при увеличении массы вещества в системе, например объем, число молей, внутренняя энергия, свободная энергия Гиббса, и **интенсивные параметры**, значение которых не зависит от массы, например давление, температура, вязкость, концентрация, химический потенциал вещества.

Термодинамически равновесное состояние характеризуется неизменностью во времени термодинамических параметров и отсутствием в системе потоков вещества и энергии, а также, в отсутствие влияния внешних полей, — градиентов температуры, давления и концентрации.

Термодинамический процесс — всякое изменение системы, связанное с изменением хотя бы одного термодинамического параметра. **Термодинамически равновесный (обратимый)** процесс идет через последовательность равновесных состояний. Он может быть проведен в обратном направлении без каких-либо изменений в системе и окружающей среде. В равновесном процессе силы, действующие на систему (давление, электрическое поле и т. д.) отличаются от сил, противодействующих со стороны системы, на бесконечно малую величину, поэтому считаются равными. Например, только при равновесном расширении идеального газа можно пользоваться уравнением для работы $W = \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV$, при неравновесном расширении — $W < \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV$. В равновес-

ном процессе система совершает максимально возможную работу и характеризуется отсутствием каких-либо потерь. Если же в результате протекания процесса в прямом или обратном направлениях в окружающей среде или в самой системе останутся какие-либо изменения, то процесс будет **неравновесным (необратимым)**.

Различие между неравновесным и равновесным процессами проиллюстрируем на примере расширения газа под поршнем в термостатируемом цилиндре (рис. 1). В начальном состоянии газ имеет температуру 298 К, объем 0,35 л и давление 3,5 атм, которое уравнивается грузом. Если быстро снять груз с поршня, то давление резко упадет с 3,5 атм до внешнего давления, равного 1 атм, и газ будет расширяться против постоянного внешнего давления от 0,35 л до 1,2 л до наступления равновесия. Если же проводить тот же процесс, заменив груз бес-

конечно малыми грузами, и снимать их последовательно, то система будет непрерывно проходить через состояния равновесия, при котором давление будет изотермически меняться в соответствии с уравнением состояния.

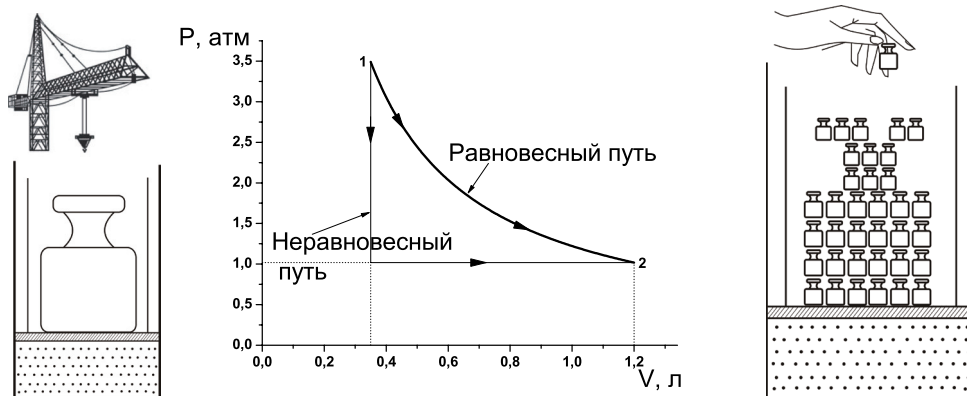


Рис. 1. Изотермическое неравновесное (слева) и равновесное (справа) расширение 0,05 молей идеального газа из состояния 1 в состояние 2 при 298 К

Упражнение 1. Оцените вес груза в неравновесном процессе и количество мелких грузов в равновесном.

В природе протекают только термодинамически необратимые процессы, которые сопровождаются различными потерями, связанными с трением, теплопередачей, диффузией, излучением и т. д. Однако любой процесс можно рассматривать протекающим в условиях, близких к условиям протекания обратимого процесса. Данное приближение необходимо, так как при обратимом процессе такие термодинамические параметры, как теплота и работа, однозначны и расчеты позволяют прогнозировать те или иные изменения свойств системы в изучаемом процессе, а также устанавливать максимально возможную эффективность процесса. Примерами процессов, практически не отличающихся от обратимых, могут служить кристаллизация из насыщенного раствора, испарение, конденсация. Крайние случаи необратимых процессов: переход энергии от горячего тела к холодному в форме теплоты при конечной разнице температур, переход механической работы в теплоту при трении, расширение газа в пустоту, диффузия, взрывные процессы, растворение в ненасыщенном растворе.

Изохорный процесс происходит при постоянном объеме системы, например нагревание газа в электрической лампочке. **Изобарный процесс** — при постоянном давлении в системе, например сжатие газа в воздушном шарике при понижении температуры. Очевидно, что различия изобарного и изохорного процессов наиболее существенны в реакциях с участием газообразных веществ. **Изотермический процесс** происходит при постоянной температуре, например кипение жидкости или плавление твердого тела при постоянном давлении.

В **адиабатическом процессе** система не получает теплоту извне и не отдает теплоту окружающей среде. Яркий пример адиабатического процесса — это изменение температуры газа при медленном протекании его под действием постоянного перепада давлений сквозь пористую перегородку (дроссель), так называемый эффект Джоуля — Томпсона. Данный эффект применяется для получения низких температур.

Функциональная зависимость одних термодинамических параметров от других называется **уравнением состояния**. Например, зависимость давления газа от его молярного объема и температуры представляет собой уравнение состояния (**термическое уравнение состояния**). Для идеального газа, в котором частицы считаются точечными и не взаимодействуют на расстоянии, эта зависимость описывается **уравнением Менделеева – Клапейрона**

$$PV = nRT,$$

где n — количество моль газа, P — давление, V — объем газа, T — абсолютная температура, R — универсальная газовая постоянная, равная в единицах СИ (Система Интернациональная, международная система единиц) $8,31451 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Иногда в расчетах термического уравнения используют другие единицы измерения, например, объем выражают в л, а давление — в атм. Тогда удобнее применять пересчитанную на эти единицы газовую постоянную: $R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Из уравнения Менделеева – Клапейрона следует всем известный из средней школы закон Авогадро: **при нормальных условиях $T = 0^\circ \text{C} = 273,15 \text{ К}$, $P = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ один моль идеального газа занимает один и тот же объем, равный $V_0 = 0,0224 \text{ м}^3 = 22,4 \text{ дм}^3 = 22,4 \text{ л}$.**

Следует знать наиболее часто используемые единицы измерения давления: $1 \text{ атм} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па (Н/м}^2\text{)} = 760 \text{ мм рт. ст. (торр)}$, а также единицы измерения объема: $1 \text{ л} = 10^3 \text{ см}^3 = 1 \text{ дм}^3 = 10^{-3} \text{ м}^3$.

Изменение давления и объема газа в равновесных процессах принято изображать на P - V диаграммах (рис. 2). На рис. 2 процесс перехода 0,05 молей идеального газа из состояния 1 в состояние 2 — изохорный, из 2 в 3 — изобарный, 1 → 3 и 4 → 5 — изотермические при 298 К и 500 К соответственно, 4 → 3 — адиабатический.

Для описания реальных газов часто используют **модель газа Ван-дер-Ваальса**

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}, \quad (1)$$

где a и b — поправки, учитывающие притяжение молекул и занимаемый ими объем, \bar{V} — объем одного моля газа (термодинамической величиной с чертой сверху далее будем обозначать величину, относящуюся к одному молю вещества, так называемую молярную величину, в данном случае, молярный объем).

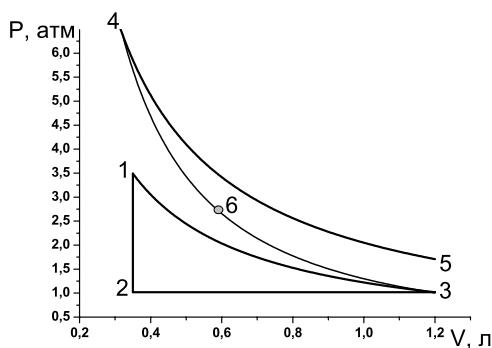


Рис. 2. Примеры расширения идеального газа в изохорном (1 → 2), изобарном (2 → 3), изотермических (1 → 3, 4 → 5) и адиабатическом (4 → 3) процессах

Упражнение 2. Найдите температуру газа в состоянии, соответствующем точке 6, на адиабате рис. 2.

Еще одно уравнение состояния неидеального газа — это **вириальное уравнение**

$$P = \frac{RT}{\bar{V}} + \frac{b(T)RT}{\bar{V}^2} + \frac{c(T)RT}{\bar{V}^3} + \dots,$$

где $b(T)$, $c(T)$ и т. д. — **вириальные коэффициенты**, зависящие от сил взаимодействия молекул.

Зависимость внутренней энергии системы от какого-либо из трех параметров P , \bar{V} и T — тоже уравнение состояния, называемое **калорическим уравнением состояния**. Например, внутренняя энергия одного моля идеального газа:

$$\bar{U} = c_v T,$$

где c_v — теплоемкость одного моля газа, T — абсолютная температура.

Внутренняя энергия одного моля газа Ван-дер-Ваальса:

$$\bar{U} = c_v T + \frac{a}{\bar{V}}.$$

1.2. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики — это закон сохранения и превращения энергии в применении к явлениям, сопровождающимся выделением, поглощением или преобразованием теплоты. Согласно первому закону термодинамическая система может совершать **работу** только за счет своей **внутренней энергии** или каких-либо внешних источников **энергии**. Отсюда следует невозможность существования **вечного двигателя первого рода**, который совершал бы работу, не черпая энергию из какого-либо источника.

Другая формулировка первого закона звучит следующим образом: поглощенное системой тепло расходуется на увеличение внутренней энергии и на совершение системой работы:

$$Q = \Delta U + W$$

или: изменение внутренней энергии системы при переходе её из одного состояния в другое равно сумме работы внешних сил и количества теплоты, переданного системе и не зависит от способа, которым осуществляется этот переход.

Теплота Q — это форма передачи энергии от одной системы другой, происходящей вследствие разницы температур тел и не связанной с переносом вещества. Теплота может быть использована без преобразования только для увеличения внутренней энергии тела. Теплота положительна, если энергия поступает в систему, и — отрицательна, если энергия отводится из системы.

Работа W — это форма передачи энергии, не связанная с температурой и переносом вещества, а обусловленная преодолением системой внешних сил. Величина работы определяется суммой произведений действующих на систему сил на соответствующий путь, например произведением давления на изменение объема или поверхностного натяжения на изменение поверхности. Работа, производимая системой, считается положительной, а над системой — отрицательной.

Внутренняя энергия U представляет собой сумму всех видов энергии в системе: кинетической энергии молекулярного движения (поступательного, вращательного, колебательного), энергии взаимного притяжения и отталкивания частиц системы, химической энергии молекул, энергии электронного возбуждения, внутриядерной энергии, лучистой энергии. Однако во внутреннюю энергию не входят: 1) потенциальная энергия, обусловленная положением системы в каком-либо внешнем поле; 2) кинетическая энергия движения системы в целом. Экспериментально невозможно определить абсолютное значение внутренней энергии, так как нельзя перевести систему в состояние, лишенное энергии. Однако протекание любого процесса характеризуется изменением энергии и можно вести отсчет изменения от любого состояния системы, условно приписав ему значение энергии, равное нулю.

При расчете **изменения** термодинамических величин принято следующее правило знаков. Из величины Φ для конечного состояния $\Phi_{\text{кон.}}$ вычитают величину для начального состояния $\Phi_{\text{нач.}}$: $\Delta\Phi = \Phi_{\text{кон.}} - \Phi_{\text{нач.}}$.

Внутренняя энергия является **функцией состояния**. Это значит, что при любом переходе системы из состояния 1 в состояние 2 изменение внутренней энергии не зависит от пути перехода, а определяется только состояниями 1 и 2: $\Delta\bar{U} = \bar{U}_2 - \bar{U}_1$. Например, внутренняя энергия идеального газа в состоянии P_0, T_0, V_0 однозначно определяется одним параметром системы — температурой: $\bar{U}_0 = c_v T_0$. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса определяется не только температурой, но и объемом: $\bar{U}_0 = c_v T_0 + \frac{a}{V_0}$, но в любом случае \bar{U} не

зависит от значений параметров, которые принимала система до состояния P_0, T_0, V_0 .

В общем случае, если какой-либо параметр Z является функцией состояния от других параметров X и Y , т. е. $Z = f(X, Y)$, то бесконечно малое изменение функции является полным дифференциалом, иными словами, равно сумме частных дифференциалов:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y dX + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X dY. \quad (2)$$

Из этого получаем, что смешанные производные второго порядка не зависят от порядка дифференцирования:

$$\frac{\partial}{\partial Y} \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y = \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X, \quad (3)$$

где символ $\left(\frac{\partial}{\partial X} \right)_Y$ означает частную производную по параметру X при постоянном параметре Y , например $\left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_V$ означает производную по температуре при постоянном объеме.

Независимость изменения функции состояния от пути означает, что в циклическом процессе по замкнутому пути это изменение равно нулю:

$$\oint dZ = 0. \quad (4)$$

В отличие от внутренней энергии, теплота и работа не являются функциями состояния системы, а зависят от пути процесса. Невозможно установить функцию зависимости теплоты и работы от термодинамических параметров, например $W = f(P, T)$, так как теплота и работа относятся только к процессу передачи энергии, а не к состоянию системы. Кроме того, уравнение (2) невозможно интегрировать от состояния 1 до состояния 2, не определив путь, по которому идет изменение. Однако если путь передачи энергии задан, то характер изменения теплоты и работы определен. Например, идеальный газ расширяется от V_1 до V_2 при постоянной температуре. Если процесс протекает равновесно (это первый путь), то работа определяется как $W = \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$. При неравновесном расширении против посто-

янного внешнего давления (это второй путь) работа имеет другое значение $W = P_{\text{вн}}(V_2 - V_1)$. Тем не менее, внутренняя энергия, значение которой не зависит от пути, не меняется ни в равновесном, ни в неравновесном случае, поскольку внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, а оба процесса проходят при $T = \text{const}$.

Упражнение 3. Укажите известные вам функции состояния термодинамических систем.

Для бесконечно малого изменения состояния системы первый закон термодинамики выглядит так:

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

где PdV — работа преодоления внешнего давления (механическая работа расширения), $\delta W'$ — работа сверх работы расширения, которая обычно называется **полезной работой**.

Символ δ перед изменяемым параметром, например перед теплотой и работой, указывает на то, что данный параметр не является функцией состояния, а его бесконечно малое изменение не является полным дифференциалом. Полный дифференциал обозначается символом «d».

Существуют различные типы полезной работы, например работа против электрического поля $dW' = \phi dq$ (ϕ — потенциал, q — заряд), работа против сил поверхностного натяжения $dW' = \sigma dA$ (σ — поверхностное натяжение, A — площадь поверхности).

Рассмотрим подробнее работу расширения идеального газа в равновесных и неравновесных процессах. В общем случае работа расширения $W = \int_{V_1}^{V_2} P(V)dV$, где $P(V)$ — давление в системе. На рис. 2 изображена диа-

грамма $P - V$, на которой величина работы — это площадь под кривой $P(V)$. При изобарном расширении $P = \text{const}$, $W = P(V_2 - V_1)$, при изотермическом $W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$, где n — число молей газа в системе. Поскольку

внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема, то в изотермическом процессе $\Delta U = c_v T - c_v T = 0$, из этого $Q = W = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) > 0$, т. е. тепло поглощается из окружающей среды для поддержания постоянной внутренней энергии и совершения работы.

При неравновесном расширении идеального газа (см. рис. 1) работа совершается против постоянного внешнего давления, следовательно, $W = P_{\text{вн}}(V_2 - V_1)$. Из рис. 1 видно, что при неравновесном переходе идеального газа из состояния 1 в состояние 2 совершается работа

$$W_{\text{неравн.}} = P_{\text{вн}}(V_2 - V_1) = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot (1,2 - 0,35) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = 86 \text{ Дж},$$

а при равновесном переходе $1 \rightarrow 2$,

$$W_{\text{равн.}} = 0,05 \text{ моль} \cdot 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{ К} \cdot \ln \left(\frac{1,2 \text{ л}}{0,35 \text{ л}} \right) = 153 \text{ Дж},$$

т. е. работа расширения газа в неравновесном процессе меньше работы расширения в равновесном процессе $W_{\text{неравн.}} < W_{\text{равн.}}$. Это пример общего принципа,

который гласит, что система совершает максимальную работу при переходе системы из начального состояния в конечное, если переход равновесный.

Единицей измерения энергетических величин (теплоты, работы, внутренней энергии и др.) в СИ является Дж или Дж/моль. В литературе и быту встречаются единицы измерения в калориях (кал или кал/моль): 1 кал = 4,1840 Дж. В ряде случаев используют электронвольты: 1 эВ = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Упражнение 4. Рассчитайте работу сжатия 0,05 молей идеального газа при равновесном и неравновесном переходе системы из состояния 2 в состояние 1 на рис. 1. Выполняется ли принцип $W_{\text{равн.}} < W_{\text{неравн.}}$?

Упражнение 5. Пользуясь рис. 2, рассчитайте работу расширения 0,05 молей идеального газа в изохорном ($1 \rightarrow 2$), изобарном ($2 \rightarrow 3$), изотермических ($1 \rightarrow 3$ при 298 К, $4 \rightarrow 5$ при 500 К) и адиабатическом ($4 \rightarrow 3$) процессах.

Упражнение 6. Проверьте правомерность шутки: «В связи с развитием нанотехнологий в Институте ядерной физики решено перейти от гигаэлектронвольтов к наноджоулям».

Если в термодинамическом процессе полезная работа не совершается $\delta W' = 0$, то первый закон термодинамики выглядит так:

$$\delta Q = dU + PdV. \quad (5)$$

Для адиабатического процесса $\delta Q = 0$ и уравнение (5) переходит в $-dU = PdV$, т. е. работа производится за счет убыли внутренней энергии.

При изохорном процессе $dV = 0$, поэтому $\delta Q_V = dU_V$ или для конечного изменения $Q_V = \Delta U_V$, отсюда поглощенное или выделенное системой тепло равно изменению внутренней энергии системы.

В случае изобарного процесса $dP = 0$ и $\delta Q_p = dU + PdV = dU + dPV = d(U + PV) = dH$, т. е. δQ_p есть дифференциал функции $Q_p = \Delta H_p$, которую называют **энтальпией**. Тогда для конечного изменения системы $Q_p = \Delta H_p$. Энтальпия, как и внутренняя энергия системы, является функцией состояния, а ее изменение определяется только начальным и конечным состояниями системы: $\Delta H = H_2 - H_1 = U_2 + P_2 V_2 - (U_1 + P_1 V_1)$. Как видите, особое значение энтальпия имеет при изобарных процессах, в которых количество теплоты, поглощаемое либо выделяемое в ходе процесса, равно изменению энтальпии системы.

1.3. Термохимия. Закон Гесса

Теплота процесса в общем случае зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное. Однако мы видели, что при $P = \text{const}$ или $V = \text{const}$ δQ становится полным дифференциалом, т. е. перестает зависеть от пути, а определяется состоянием системы в начале и конце процесса. Теплоту, выделяющуюся или поглощающуюся в ходе термодинамического процесса (химической реакции, фазового перехода), который протекает при постоянном объеме или давлении, причем продукты реакции имеют ту же температуру, что и исходные вещества, а в системе не совершается никакой работы, кроме возможной при $P = \text{const}$ работы расширения, называют **тепловым эффектом**.

Получаем, что тепловой эффект процесса не зависит от промежуточных стадий, т. е. от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы. Это формулировка закона, который установил опытным путем русский ученый Г. И. Гесс в 1836 году.

Связь изобарного и изохорного тепловых эффектов выражается уравнением $Q_p - Q_v = \Delta U_p + \Delta PV - \Delta U_v$. При малых давлениях $\Delta U_p \approx \Delta U_v$ (для идеальных газов $\Delta U_p = \Delta U_v$), поэтому $Q_p - Q_v = \Delta PV$, а для реакций с участием идеальных газов можно написать $Q_p - Q_v = \Delta PV = RT\Delta n$, где Δn — изменение числа молей газа в ходе реакции. Следовательно, разностью между Q_p и Q_v можно пренебречь за исключением тех случаев, когда в процессе участвуют газы. Для реакций между жидкими и твердыми телами эта разность составляет лишь доли процента от ΔH , поэтому часто можно считать, что тепловой эффект равен изменению энтальпии реакции независимо от того, при постоянстве объема или давления проводили процесс.

Упражнение 7. Выведите точное дифференциальное уравнение, связывающее δQ_p и δQ_v .

С помощью закона Гесса можно рассчитать теплоты процессов, проводя их разными путями и используя даже гипотетические состояния или вещества. Особенно полезным это бывает тогда, когда непосредственное определение ΔH сопряжено с большими экспериментальными трудностями. Делают это, пользуясь несколькими следствиями закона.

Рассмотрим **химическую реакцию**, описываемую стехиометрическим уравнением:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0,$$

где A_i — химическая формула i -го компонента, ν_i («ню») — его стехиометрический коэффициент. При этом значения стехиометрических коэффициентов у **продуктов** реакции положительны $\nu_i > 0$, у исходных веществ — отрицательны $\nu_i < 0$.

Следствие 1. Тепловой эффект химической реакции $\Delta_r H$ равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ, т. е. сумме теплот образования всех участников реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H(T) = \sum_i \nu_{A_i} \Delta_f H_{A_i}(T),$$

где $\Delta_f H_{A_i}(T)$ — теплота образования соединения A_i из простых веществ.

Под **теплотой образования** понимают то количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании одного моля вещества (атома, молекулы, иона) из простых (базисных) веществ, взятых в термодинамически устойчивом состоянии при рассматриваемых условиях. Если все простые соединения, из которых образуется вещество, находятся в стандартном состоянии, то выделяющееся или поглощающееся тепло называют **стандартной теплотой образования** и обозначают $\Delta_f H^0$. Индекс «f» возник от латинского слова «form».

Стандартное состояние выбрано следующим образом: температура вещества равна температуре системы (в частном случае это может быть 298 К, как и любая другая температура!), давление над веществом или парциальное давление газообразного вещества равно 1 бар = 10^5 Па (в большинстве расчетов 1 бар можно приближенно считать равным 1 атм), газообразные вещества представляют собой идеальные газы. Для раствора выбирают такое стандартное состояние, при котором концентрация растворенного вещества равна 1 М. Стандартное состояние вещества может быть гипотетическим и не наблюдаемым экспериментально, например пары воды при давлении 1 бар и температуре 25 °С.

Стандартная теплота образования простых веществ, находящихся при 298 К в наиболее устойчивой форме, принимается равной нулю при любой температуре. Например, для углерода, который при 298 К наиболее устойчив в виде графита, серы в виде кристаллического вещества в ромбической форме, брома в виде жидкости, водорода в виде идеального газа $\Delta_f H^0(T) = 0$ Дж/моль при любой температуре. Исключения сделаны для фосфора и олова, так как наиболее устойчивые формы менее доступны. Для фосфора в качестве базисного вещества принимают белый фосфор (P_4), а для олова — белое олово (β -Sn).

Рассмотрим реакцию окисления графита до угарного газа $C_{гр.} + 0,5 O_2 = CO$. Тепловой эффект этой реакции равен теплоте образования угарного газа $\Delta_r H = \Delta_f H_{CO}$. Экспериментально определить тепловой эффект этой реакции, а значит, и теплоту образования CO невозможно, поскольку в процессе окисления протекает побочная реакция полного окисления углерода до углекислого газа. Однако из эксперимента легко определяется стандартный тепловой эффект реакции $C + 0,5 O_2 = CO_2$, который при 298 К равен $\Delta_r H^0 = -283,0$ кДж/моль. Отметим, что величина теплового эффекта дана в пересчете на глубину реакции, равную одному молю. С другой стороны, тепловой эффект этой реакции равен алгебраической сумме теплот образования CO_2 , O_2 и CO, т. е. $\Delta_r H^0 = \Delta_f H_{CO_2}^0 - 0,5 \Delta_f H_{O_2}^0 - \Delta_f H_{CO}^0$.

Значит, $\Delta_f H_{\text{CO}}^0 = \Delta_f H_{\text{CO}_2}^0 - 0,5\Delta_f H_{\text{O}_2}^0 - \Delta_f H^0 = \Delta_f H_{\text{CO}_2}^0 + 283000 \text{ Дж/моль}$. Стандартную теплоту образования CO_2 можно легко определить экспериментально по тепловому эффекту реакции $\text{C}_{\text{гр.}} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ в стандартных условиях или найти по справочнику, из которого следует, что при 298 К $\Delta_f H_{\text{CO}_2}^0 = -393,5 \text{ кДж/моль}$. Значит, при 298 К $\Delta_f H_{\text{CO}}^0 = -110,5 \text{ кДж/моль}$ и неполном окислении одного моля графита до одного моля угарного газа должно выделяться 110,5 кДж.

Обратите внимание, что если тепловой эффект больше нуля, то тепло поглощается системой и химическая реакция называется **эндотермической**. При отрицательном тепловом эффекте тепло выделяется в результате протекания реакции и процесс называется **экзотермическим**.

Найдем стандартный тепловой эффект реакции испарения воды при 298 К $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, воспользовавшись справочными данными о теплотах образования веществ:

$$\Delta_f H^0 = \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}}^0 - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}^0 = -241810 + 285830 = 44020 \text{ Дж/моль}.$$

Таким образом, при испарении одного моля воды при 298 К поглощается 44,02 кДж.

Следствие 2. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции, т. е. сумме теплот сгорания всех участников реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H(T) = \sum_i \nu_{A_i} \Delta_c H_{A_i}(T),$$

где $\Delta_c H_{A_i}(T)$ — теплота сгорания вещества A_i . Индекс c возник от латинского слова *combust*. Под **теплотой сгорания** понимают то количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании одного моля вещества до высших оксидов при данных условиях (P, T).

Например, тепловой эффект реакции перехода графита в алмаз $\text{C}_{\text{гр.}} = \text{C}_{\text{алм.}}$ невозможно измерить непосредственно. Зато хорошо определяются их теплоты сгорания, в стандартных условиях при 298 К: $\Delta_c H_{\text{гр.}}^0 = -393,51 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta_c H_{\text{алм.}}^0 = -395,34 \text{ кДж/моль}$. Значит, при фазовом переходе графита в алмаз при 298 К поглощается тепло в количестве $\Delta_f H^0 = \Delta_c H_{\text{гр.}}^0 - \Delta_c H_{\text{алм.}}^0 = -393510 + 395340 = 1830 \text{ Дж/моль} = 1,83 \text{ кДж/моль}$.

Следствие 3. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот растворения исходных веществ и суммой теплот растворения продуктов реакции в одном и том же растворителе:

$$\Delta_r H(T) = \sum_i \nu_{A_i} \Delta_s H_{A_i}(T),$$

где $\Delta_s H_{A_i}(T)$ — теплота растворения вещества A_i . Индекс s — от латинского слова *solve*.

Например, теплоту образования энстатита из форстерита и кремнезема $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = 2\text{MgSiO}_3$ можно найти из теплот растворения этих веществ в плавиковой кислоте:

$$\Delta_s H_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^0 = -395,5 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_s H_{\text{SiO}_2}^0 = -138,1 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_s H_{\text{MgSiO}_3}^0 = -263,2 \text{ кДж/моль}.$$

Значит,

$$\begin{aligned} \Delta_r H(T) &= \Delta_s H_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^0 + \Delta_s H_{\text{SiO}_2}^0 - 2\Delta_s H_{\text{MgSiO}_3}^0 = \\ &= -395500 - 138100 + 2 \cdot 263200 = -7200 = -7,2 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Очевидно, что число методов вычисления теплот реакции по тепловым эффектам других реакций не ограничивается тремя следствиями закона Гесса. Например, можно использовать теплоты сгорания не в кислородной атмосфере, а в атмосфере фтора или использовать любые комбинации известных реакций, приводящих к тем же продуктам, что и в изучаемом процессе. В ряде случаев можно вычислять теплоты с использованием энергетических характеристик молекул: энергии диссоциации, потенциала ионизации, сродства к электрону. Так определяют **энергию кристаллической решетки**, под которой понимают абсолютное значение теплового эффекта реакции образования 1 моля кристалла из свободных одноатомных ионов, находящихся в газовой фазе. На рис. 3 приведена схема расчета энергии кристаллической решетки на основе экспериментальных величин (цикл Борна – Габера).

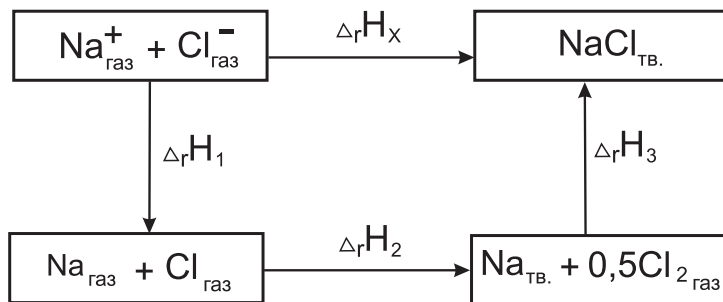


Рис. 3. Схема Борна – Габера для нахождения энергии кристаллической решетки хлорида натрия

Представим себе умозрительную цепочку реакций, приводящих от ионов натрия и хлора к конечному твердому NaCl. Вначале из газообразных ионов образуются газообразные атомы ($\Delta_r H_1$), затем из атомов получают простые вещества: металлический натрий и газообразный молекулярный хлор ($\Delta_r H_2$), из

которых образуется конечный продукт — твердый хлорид натрия ($\Delta_f H_3$). Поскольку тепловой эффект реакции не зависит от пути, то искомое значение теплового эффекта $\Delta_f H_X$, т. е. энергии кристаллической решетки NaCl, будет равно сумме тепловых эффектов умозрительного «обходного» пути. Тепловой эффект первой реакции складывается из энергии ионизации натрия по первой ступени, взятой с обратным знаком, $-I_{\text{Na}} = -495$ кДж/моль и сродства к электрону атома хлора с обратным знаком $-E_{\text{Cl}} = 349$ кДж/моль. Теплота второй реакции — это сумма теплоты сублимации натрия с обратным знаком $-\Delta H_{\text{субл. Na}} = -96$ кДж/моль и энергии диссоциации молекулы хлора тоже с обратным знаком и деленная пополам $-0,5D_{\text{Cl}_2}^0 = -119,6$ кДж/моль. Третья реакция представляет собой реакцию образования твердого хлорида натрия из простых веществ, теплота которой тоже хорошо известна $\Delta_f H_{\text{NaCl}}^0 = -411$ кДж/моль. Значит, искомый тепловой эффект равен $\Delta_f H_X = -772,6$ кДж/моль. Знак минус говорит о том, что, для того чтобы разрушить решетку на ионы, надо затратить тепло, а при образовании твердой соли из тех же ионов тепло выделяется. Из этого следует, что оценочное значение энергии кристаллической решетки хлорида натрия равно 772,6 кДж/моль.

Еще проще можно найти **энергию атомизации** какого-либо соединения, под которой понимают абсолютное значение теплового эффекта реакции образования одного моля вещества из атомов. Например, найдем энергию атомизации все того же хлорида натрия (рис. 4).

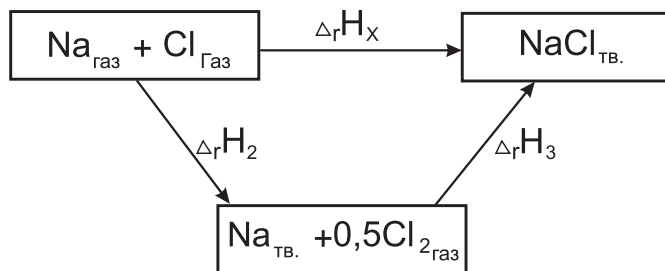


Рис. 4. Схема нахождения энергии атомизации хлорида натрия

Пользуясь предыдущими выкладками, находим, что тепловой эффект рассматриваемой реакции равен $\Delta_f H_X = -626,6$ кДж/моль. Значит, рассчитанная энергия атомизации NaCl равна 626,6 кДж/моль. Из данной величины легко получается приближенное значение энергии связи NaCl.

В общем случае **энергия связи** D_0 — это минимальная энергия, необходимая для удаления двух фрагментов (А и В) молекулы АВ на бесконечно большое расстояние друг от друга при температуре абсолютного нуля: $AB \rightarrow A + B$. В качестве приближенного значения энергии связи можно использовать величину D_{298} , равную изменению внутренней энергии при 298,15 К в реакции диссоциации: $D_{298} = \Delta U_{298} = \Delta H_{298}^0 - \Delta PV$. С использованием вычисленной выше

энергии атомизации хлорида натрия для реакции диссоциации NaCl при 298 К $\Delta_f H_{\text{дисс.}} = 626,6$ кДж/моль и тем, что

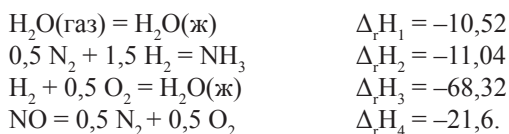
$$\Delta PV = \Delta n R T_0 = 2 \cdot 8,31 \cdot 298 = 4953 \text{ Дж/моль,}$$

находим

$$D_{298} = 626600 - 4953 = 621647 \text{ Дж/моль.}$$

Таким образом, энергия связи NaCl приближенно равна 621,6 кДж/моль. Большинство значений энергий связи лежит в интервале 200–400 кДж/моль, например для молекулы водорода $D_0 = 432,2$ кДж/моль, а для F_2 $D_0 = 154,8$ кДж/моль.

Упражнение 8. Рассчитайте тепловой эффект реакции окисления аммиака $NH_3 + 1,25 O_2 = NO + 1,5 H_2O$, используя тепловые эффекты следующих реакций (ккал/моль):



Все вышеприведенные вычисления тепловых эффектов проводились в предположении, что глубина протекания реакции составляет один моль, поэтому единицы измерения теплот были в Дж/моль или кал/моль.

Для характеристики глубины протекания реакции вводят специальный параметр, называемый **химической переменной** ξ (кси). Рассмотрим систему, в которой протекает одна химическая реакция:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0.$$

Пусть количество вещества A_1 в результате реакции изменилось на Δn_{A_1} , тогда количество любого другого i -го вещества изменится на величину

$$\Delta n_{A_i} = \frac{\Delta n_{A_1}}{\nu_1} \nu_i. \text{ Из этого равенства видно, что } \frac{\Delta n_{A_i}}{\nu_i} = \frac{\Delta n_{A_1}}{\nu_1}, \text{ следовательно, от-}$$

ношение изменения количества любого вещества, участвующего в реакции, к стехиометрическому коэффициенту этого же вещества в уравнении реакции не зависит от природы вещества, а характеризует только глубину протекания реакции. Эта величина и называется химической переменной ξ , единицей измерения которой является моль:

$$\xi = \frac{\Delta n_{A_i}}{\nu_i}.$$

В начальном состоянии считают, что ξ равна нулю, в дальнейшем величина ξ может принимать как положительные значения, если реакция идет в прямом направлении, так и отрицательные, если реакция протекает в обратном направлении. Масштаб изменения величины ξ определяется количеством вещества в системе в исходном состоянии. Очевидно, что в любой момент времени количество вещества в системе будет определяться как $n_i = \xi n_i^0 + \nu_i$, где n_i^0 — количество вещества в начальном состоянии. Часто используют дифференциальное уравнение $dn_i = \nu_i d\xi$. Глубину реакции не стоит путать со **степенью превращения** i -го компонента, которая определяется как $\alpha_i = \frac{\Delta n_i}{n_i^0}$ и может быть различной для всех реагентов реакции.

Упражнение 9. В системе возможны две реакции $A + AB = D$, $A + D = C$. Известны начальные количества веществ: $n_A^0 = 1$ моль, $n_B^0 = 6$ моль, $n_D^0 = n_C^0 = 0$ моль, и конечные количества D и C : $n_D^k = 0,5$ моль, $n_C^k = 0,25$ моль. Найдите глубину реакций ξ_1 , ξ_2 и степень превращения веществ A и B .

Таким образом, для вычисления полного теплового эффекта реакции необходимо знать глубину реакции. Например, если глубина реакции образования энстатита из форстерита и кремнезема составляет 0,5 моль, то в результате реакции выделится $Q = \xi \Delta_r H = -0,5 \cdot 7,2 = -3,6$ кДж (см. следствие 3 закона Гесса).

Упражнение 10. Оцените, за какое время расплавится 1 кг гранита под действием собственной радиоактивности. Известно, что средний уровень радиации гранита составляет $2 \cdot 10^{-7}$ Дж/(кг · ч), теплоту плавления гранита при температуре плавления допустить равной 160 кДж/кг. Считать, что система изолирована, затратами тепла на нагревание гранита пренебречь.

1.4. Зависимость тепловых эффектов от температуры. Закон Кирхгофа

Согласно закону Гесса можно вычислить тепловой эффект реакции при той температуре, при которой известны теплоты образования или теплоты сгорания всех реагентов. Часто бывает необходимо знать тепловой эффект реакции при температурах, при которых неизвестны $\Delta_f H_i$ или $\Delta_c H_i$, для этого нуж-

но знать **теплоемкость** системы — количество теплоты, которое необходимо подвести к системе для того, чтобы повысить ее температуру на один градус.

Средняя теплоемкость гомогенной системы в интервале температур от T_1 до T_2 определяется отношением

$$C_{T_1 \rightarrow T_2} = \frac{Q}{T_2 - T_1},$$

если нагревание или охлаждение не приводит ни к фазовому превращению, ни к изменению состава системы. Теплоемкость, соответствующая бесконечно малому изменению температуры $C = \frac{\delta Q}{dT}$, называется **истинной теплоемкостью**.

Средняя и истинная теплоемкости связаны уравнением

$$C_{T_1 \rightarrow T_2} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT.$$

Поскольку количество сообщенной теплоты в общем случае зависит от характера процесса, т. е. δQ не является полным дифференциалом, то для определения теплоемкости веществ, особенно газов, необходимо указать условия проведения процесса. Для твердых и в большинстве случаев для жидких тел указания на режим нагревания (охлаждения) не обязательны, так как для определения их теплоемкости достаточно одной переменной — температуры. Для газофазного изохорного процесса

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

Для изобарного процесса

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

Найдем связь между C_P и C_V в общем случае:

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial (U + PV)}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \end{aligned}$$

Приняв за независимые переменные V и T , для внутренней энергии получим

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

откуда

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

Окончательно получаем

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Например, для идеального газа $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$, значит, для одного моля газа

разница между изобарной и изохорной теплоемкостями составляет $C_p - C_v = P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = P \frac{R}{P} = R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Для твердого тела при обыч-

ной температуре разность $C_p - C_v < R$ и составляет приблизительно 1 Дж/(моль · К), причем с понижением температуры она уменьшается.

При нагревании или охлаждении индивидуального вещества при постоянном давлении изменение энтальпии будет равно

$$\Delta H = \Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT.$$

В случае когда в интервале температур от T_1 до T_2 произошел фазовый переход вещества

фаза 1 \rightarrow фаза 2

с тепловым эффектом $\Delta H_{\text{ф.п.}}(T^*)$ при температуре T^* , изменение энтальпии вещества примет вид

$$\Delta H = \Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T^*} C_p^{\text{ф.1}} dT + \Delta H_{\text{ф.п.}}(T^*) + \int_{T^*}^{T_2} C_p^{\text{ф.2}} dT,$$

где $C_p^{\text{ф.1}}$, $C_p^{\text{ф.2}}$ — теплоемкости вещества в фазах 1 и 2 соответственно.

Изменение теплового эффекта химической реакции с температурой описывается дифференциальной и интегральной формами **уравнения Кирхгофа** (1858 г.). В системе, в которой протекает химическая реакция $\sum_i \nu_i A_i = 0$, из-

менение теплового эффекта реакции с температурой выражается уравнением

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_p = \sum_i \nu_i C_{p_i} = \Delta_r C_p, \quad (6)$$

где $\Delta_r C_p$ — разность мольных изобарных теплоемкостей продуктов и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Соотношение (6) является дифференциальной формой уравнения Кирхгофа, которое строго справедливо только при условии, что давление над каждым из компонентов при искомой температуре будет таким же, как и при данной температуре. Из (6) следует интегральная форма уравнения Кирхгофа:

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT. \quad (7)$$

Для интегрирования уравнения (7) необходимо знать температурную зависимость $\Delta_r C_p(T)$, а значит, $C_p(T)$ для каждого компонента.

Эмпирические формулы зависимости теплоемкости вещества от температуры обычно представляют в виде многочлена — температурного ряда

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + \dots,$$

в котором a, b, c, \dots — характерные для данного вещества постоянные. При высоких температурах, особенно для твердых веществ, температурная зависимость теплоемкости лучше передается уравнением

$$C_p(T) = a + bT + \frac{c'}{T^2}, \quad (8)$$

где a, b, c' — постоянные, значения которых также приведены в справочниках.

Иногда используют смешанное уравнение

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + \frac{c'}{T^2}.$$

Из квантовой теории следует, что при низких температурах теплоемкость кристаллического тела с объемной решеткой $C_v = \alpha T^3$ (уравнение Дебая), для кристаллов слоистой структуры (типа слюды) $C_v = \alpha T^2$, а для одномерных кристаллов (типа каучука) $C_v = \alpha T$.

Если отсутствуют экспериментальные данные для теплоемкости в твердом или в жидком состоянии, то можно приближенно оценить ее по нескольким эмпирическим правилам. Например, правило Дюлонга — Пти (1819) гласит, что атомная теплоемкость при постоянном объеме для твердого простого вещества приблизительно равна 25 Дж/(моль · К). Это правило более или менее оправдывается для элементов, атомная масса которых выше, чем у калия (> 39 г/моль), и при высоких температурах, близких к температурам плавления твердого вещества. В соответствии с правилом Неймана – Коппа (1831) теплоемкость химического соединения, например $A_n B_m$, равна сумме атомных теплоемкостей, умноженных на количество атомов, в данном случае $C_p = nC_{p_A}^0 + mC_{p_B}^0$. Атомные теплоемкости приведены в табл. 1.

Таблица 1

Атомные теплоемкости веществ в единицах Дж/(моль · К)

Элемент	C	H	B	Si	O	F	S	P	Остальные
C_p^0	7,53	9,62	11,3	15,9	16,74	20,92	22,59	23,01	25,94

Теплоемкость сплава, состоящего из двух веществ, также можно вычислять по правилу аддитивности: $C_p = x_1 C_{p_1} + x_2 C_{p_2}$, где C_{p_1} , C_{p_2} — молярные теплоемкости чистых веществ, x_1 , x_2 — молярные доли компонентов в сплаве.

В качестве наглядного примера зависимости молярной теплоемкости вещества от температуры на рис. 5 приведена $C_p(T)$ метана. Теплоемкость твердых, жидких и газообразных веществ повышается с температурой. Исключение — только одноатомные благородные газы, например гелий и аргон, теплоемкость которых практически не зависит от температуры. При переходе от одной полиморфной формы твердого вещества к другой, а также при изменении агрегатного состояния вещества наблюдается скачок теплоемкости. Теплоемкость веществ в жидком состоянии выше теплоемкости в твердом состоянии; только для отдельных веществ, например для этилена, теплоемкость в твердом состоянии вблизи температуры плавления может быть несколько выше, чем их теплоемкость в жидком состоянии.

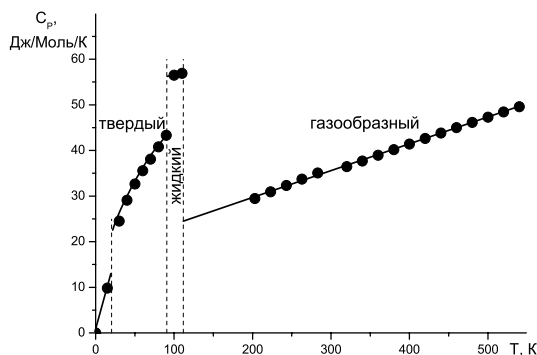


Рис. 5. Зависимость молярной теплоемкости метана от температуры

Зная зависимость теплоемкости каждого из участников реакции от температуры, можно получить значение теплового эффекта реакции при любой температуре.

Например, если известна стандартная энтальпия реакции при 298 К, то при $T \neq 298$ К стандартная энтальпия этой же реакции будет равна

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \left[\sum_i \nu_i a_i + T \sum_i \nu_i b_i + \frac{\sum_i \nu_i c_i'}{T^2} \right] dT.$$

Из этого получаем

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \left[\Delta_r a + \Delta_r b T + \frac{\Delta_r c'}{T^2} \right] dT, \quad (9)$$

где $\Delta_r a$, $\Delta_r b$, $\Delta_r c'$ — разность коэффициентов из соотношения (8) для продуктов и исходных реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов. Проинтегрировав уравнение (9), получим

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r a(T - 298) + \frac{\Delta_r b}{2}(T^2 - 298^2) - \Delta_r c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right).$$

В соответствии с уравнением Кирхгофа, при $\Delta_r C_p > 0$ производная теплового эффекта реакции тоже положительна, т. е. с увеличением температуры тепловой эффект реакции возрастает, при $\Delta_r C_p < 0$ $\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_p < 0$, т. е. с увеличением температуры тепловой эффект реакции уменьшается, а при $\Delta_r C_p = 0$ тепловой эффект не зависит от температуры (рис. 6).

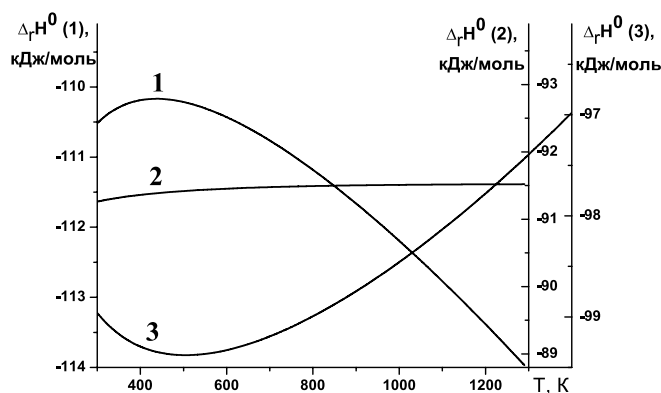


Рис. 6. Зависимость теплового эффекта $\Delta_r H^0$ от температуры реакций:
 $C_{гр.} + 0,5 O_2 = CO$ (1);
 $NO = 0,5 N_2 + 0,5 O_2$ (2);
 $SO_2 + 0,5 O_2 = SO_3$ (3)

В качестве примера рассчитаем стандартную энтальпию образования метана при 500 К: $C_{гр.} + 2 H_{2(газ)} = CH_{4(газ)}$. Расчеты удобнее вести в таблице (табл. 2).

Таблица 2

Расчет $\Delta_r H_{500}^0$ метана по реакции $C_{гр.} + 2 H_{2(газ)} = CH_{4(газ)}$

Реагент	$C_{гр.}$	$H_{2(газ)}$	$CH_{4(газ)}$	$\Delta_r H_{298}^0 = -74850 \text{ Дж/моль}$
$\Delta_r H_{298}^0, \text{ кДж/моль}$	0	0	-74,85	
a	16,86	27,28	13,32	$\Delta_r a = -58,1$
$b \cdot 10^3$	4,77	3,26	74,66	$\Delta_r b = 63,37 \cdot 10^{-3}$
$c \cdot 10^6$	—	—	-17,43	$\Delta_r c = -17,43 \cdot 10^{-6}$
$c' \cdot 10^{-5}$	-8,54	0,50	—	$\Delta_r c' = 7,54 \cdot 10^{-3}$

С помощью уравнения

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{500}^0 = & \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r a(500 - 298) + \frac{\Delta_r b}{2}(500^2 - 298^2) + \\ & + \frac{\Delta_r c}{3}(500^3 - 298^3) - \Delta_r c' \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{298} \right), \end{aligned}$$

подставляя данные из таблицы, получим $\Delta_f H_{500}^0 = -83074$ Дж/моль. Таким образом, стандартная энтальпия образования метана при 500 К равна $\Delta_f H_{500}^0 = -83,07$ кДж/моль.

1.5. Второй и третий законы термодинамики

Процессы, которые протекают сами собой в отсутствие устройств для получения работы, называются **самопроизвольными**. В изолированной системе ввиду отсутствия внешнего воздействия могут протекать только самопроизвольные процессы. Протекание таких процессов завершается равновесным состоянием, из которого сама система без сообщения ей энергии извне выйти не может. На основании первого закона термодинамики нельзя сделать каких-либо выводов о направлении процесса и состоянии равновесия. Например, мяч на вершине холма скатится вниз, в ямку, где он может лежать бесконечно долго. Смесь водорода и кислорода самопроизвольно взрывается с выделением большого количества тепла. Эти процессы кажутся естественными, поскольку в ходе них уменьшается «потенциальная» энергия системы, т. е. энергия, которая может выделяться в самопроизвольном процессе. Однако между мячом и химической системой имеется большое различие. Действительно, если направление движения мяча определяется исключительно направлением уменьшения его потенциальной энергии, то самопроизвольная химическая реакция может протекать и с увеличением внутренней энергии (или ее аналога, энтальпии).

Положите небольшой кристаллик NaCl в стакан с водой и вы увидите, что соль будет самопроизвольно растворяться, несмотря на то что процесс растворения является эндотермическим, т. е. идет с поглощением тепла извне, что вы почувствуете по охлаждению воды в стакане. Известно, что тепловой эффект реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$ положительный и достаточно велик $\Delta_f H^0 = 57,2$ кДж/моль, однако ~19 % газа N_2O_4 при температуре 298 К и давлении 1 атм самопроизвольно диссоциирует. Таким образом, химический процесс может идти самопроизвольно, даже если он приводит к энергетически менее выгодному состоянию. Что же направляет процесс в ту или иную сторону?

Кристаллик соли можно себе представить в виде выстроенных в шеренгу студентов на военных сборах, которых обязали стоять по стойке «смирно». Они находятся в минимуме потенциальной энергии. Но как только раздастся команда «вольно» (кристаллик поместили в воду), студенты разбредутся в разные стороны, потому что в таком вольном состоянии у них больше степеней свободы. При этом на движение студенты затратят энергию, полученную во время обеда, и чем больше энергия студентов, тем больше степеней свободы они имеют и тем больше беспорядка произведут. Следовательно, если в изолированной системе протекает самопроизвольный процесс, то число доступных системе состояний возрастает, и, когда оно достигает максимально возможного

значения, процесс прекращается. В принципе, не исключено, что в какой-то момент студенты сами (без команды извне) построятся в шеренгу, т. е. что процесс начнет идти обратно к исходному состоянию, но вероятность такого события ничтожно мала и эту возможность не имеет смысла рассматривать.

Таким образом, любой самопроизвольный процесс протекает в направлении, в котором система переходит из менее вероятного состояния в более вероятное. Это одна из формулировок **второго закона термодинамики**. Одно и то же макросостояние системы, т. е. состояние, заданное термодинамическими параметрами, может существовать при различном распределении энергии между отдельными молекулами, другими словами, осуществляется очень большим числом микросостояний. Число микросостояний, с помощью которых может быть осуществлено данное макросостояние, называется **термодинамической вероятностью, Ω** . В отличие от математической вероятности (отношение числа случаев, благоприятствующих данному событию, к общему числу равновероятных случаев), которая колеблется от нуля до единицы, термодинамическая вероятность может быть очень большой величиной. Математическая вероятность состояния равна отношению термодинамической вероятности состояния к общему числу возможных микросостояний с одинаковой энергией. Для характеристики системы используют не саму величину термодинамической вероятности Ω , а ее натуральный логарифм, умноженный на значение постоянной Больцмана $k_B = 1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К:

$$S = k_B \ln \Omega. \quad (10)$$

Величина S называется **энтропией**, единицей измерения которой является Дж/К или Дж/(моль \cdot К). Так как число микросостояний какого-либо макросостояния не зависит от пути перехода в него, то энтропия является функцией состояния системы. Увеличение энтропии отражает наиболее вероятные пути развития процессов. Можно переформулировать второй закон термодинамики так: «энтропия самопроизвольных процессов в изолированной системе возрастает», т. е.

$$\Delta S = \Delta S_{\text{системы}} + \Delta S_{\text{окр. среды}} > 0. \quad (11)$$

Однако уменьшение энтропии в таком случае не невозможно, а лишь маловероятно, иными словами второй закон является законом вероятности. Для систем, состоящих лишь из нескольких частиц при обычных временах наблюдения за системами, термодинамические понятия утрачивают свой смысл. Нельзя, например говорить о давлении или об энтропии одной молекулы. Для таких систем пропадает различие между порядком и беспорядком, а поэтому между теплотой и работой, и закон возрастания энтропии теряет смысл. С увеличением же числа частиц или при достаточно долгом наблюдении за системой вероятностные законы становятся правомерными.

Для бесконечно малого изменения энтропии в изолированной системе в случае самопроизвольных необратимых процессов

$$dS = dS_{\text{системы}} + dS_{\text{окр. среды}} > 0, \quad (12)$$

а в случае равновесных (обратимых) процессов энтропия не меняется

$$dS = dS_{\text{системы}} + dS_{\text{окр. среды}} = 0. \quad (13)$$

Когда необратимый процесс приводит изолированную систему в состояние равновесия, ее энтропия достигает максимума.

Как изменение энтропии связано с теплом? Рассмотрим процесс передачи тепла от горячего куска металла холодному в изолированной адиабатной оболочке. Процесс идет самопроизвольно и при сохранении полной энергии системы. Изменение термодинамической вероятности (энтропии) холодного куска будет тем больше, чем больше он получит тепла δQ , и тем меньше, чем больше его температура T_2 , значит, можно записать, что при равновесной передаче тепла в элементарном процессе $dS_2 = \frac{\delta Q}{T_2}$. Аналогично будет происходить

изменение энтропии первого куска только с тем отличием, что энтропия уменьшается, так как первый кусок охлаждается: $dS_1 = \frac{-\delta Q}{T_1}$. Очевидно, что измене-

ние энтропии в этой изолированной системе $dS = dS_1 + dS_2 = \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \delta Q > 0$ при

$T_1 > T_2$, а при $T_1 = T_2$ куски будут находиться в равновесии при неизменной энтропии $dS = 0$. Если попытаться провести процесс в обратном направлении от холодного куска к горячему, то без тепловой машины, работающей в пределах температуры T_2 и более низкой, это сделать будет невозможно, а точнее, маловероятно.

Таким образом, в закрытых системах при протекании равновесного процесса

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (14)$$

Если тот же процесс проходил неравновесно при совпадающих исходном и конечном состояниях, то изменение внутренней энергии системы, а также энтропии в обоих случаях были одинаковы. Поскольку работа в необратимом процессе меньше, чем в обратимом, то $\delta Q_{\text{необр.}} < \delta Q_{\text{обр.}}$. Из этого получаем, что в самопроизвольных неравновесных процессах

$$dS > \frac{\delta Q}{T}. \quad (15)$$

Выражения (11)–(15) представляют собой математическую формулировку второго начала термодинамики.

Второй закон термодинамики был экспериментально установлен в результате исследования коэффициента полезного действия тепловых машин в XIX веке. В частности, выяснилось, что в тепловых машинах теплота, полученная от теплового источника, не может быть полностью переведена в механическую работу. Часть ее должна быть передана третьему телу — холодильнику (Н. Л. С. Карно, 1824 г.). Р. Ю. Э. Клаузиус утверждал, что теплота не может переходить от холодного тела к горячему сама собою, даровым процессом (1850 г.). По У. Томсону (лорду Кельвину), невозможно превратить теплоту какого-либо тела в работу, не производя никакого другого изменения, кроме охлаждения этого тела (1854 г.). Следовательно, невозможно построить двигатель, в котором рабочее тело совершало бы работу, вступая в теплообмен с единственным источником теплоты, например построить периодически действующую машину, все действие которой сводилось бы к поднятию тяжести и охлаждению теплового источника (вечный двигатель второго рода осуществить нельзя). Однако обратное положение неправильно: построить машину, все действие которой сводилось бы к затрате работы и нагреванию теплового источника, вполне возможно. Итак, переход без ограничений теплоты в работу является невозможным, а работа может перейти в теплоту целиком.

При абсолютном нуле большинство чистых веществ в кристаллическом состоянии находятся в самом низком энергетическом состоянии, которое возможно для системы. Оно может реализоваться одним единственным способом. Поэтому в соответствии с (10) энтропия чистых кристаллических веществ при температуре абсолютного нуля ($-273,15^\circ\text{C}$) обращается в нуль. Это **третий постулат термодинамики**, выведенный М. К. Э. Л. Планком в 1911 г. Математическое выражение для него выглядит так: $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$. Именно поэтому, в отличие от энергетических характеристик вещества, можно определить абсолютное значение энтропии чистого вещества при любой температуре, а не только ее изменение относительно произвольно выбранного нулевого уровня. Например, найдем абсолютную стандартную энтропию 1 моля твердого аммиака при $T = 15\text{ K}$, если известно, что при этой температуре $C_p = 0,84\text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$, а в диапазоне температур $0 \div 25\text{ K}$ молярная теплоемкость описывается формулой Дебая: $\bar{C}_p = aT^3$. Изменение энтропии при нагревании, равное разности абсолютных энтропий в конечном и начальном состояниях, вычисляется так:

$$\Delta \bar{S}^0 = \bar{S}_{15\text{K}}^0 - \bar{S}_{0\text{K}}^0 = \int_0^{15} \frac{\alpha T^3}{T} dT = \frac{\alpha T^3}{3} \Big|_0^{15} = \frac{\bar{C}_p(15\text{ K})}{3} = 0,28\text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

Поскольку $\bar{S}_{0\text{K}}^0 = 0$, то абсолютная стандартная энтропия твердого аммиака при $T = 15\text{ K}$ равна $\bar{S}_{15\text{K}}^0 = 0,28\text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$.

Для многих породообразующих минералов низкотемпературная теплоемкость не исследована, и поэтому нет возможности рассчитать для них стандартную энтропию. В таких случаях используют приближенные методы расчета стандартных энтропий минералов. Энтропия солей может быть представлена как сумма энтропий катионов и анионов, составляющих эту соль, а для нахождения энтропии гидратов следует принять для каждого моля гидратной воды величину энтропии, равную 39,3 Дж/(моль · К). Например, для $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ стандартная энтропия при 298 К равна

$$\bar{S}_{298}^0 = \bar{S}_{298}^0(\text{Ba}^{2+}) + 2\bar{S}_{298}^0(\text{Cl}^-) + 2 \cdot 39,3 = 200,87 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

она отличается от экспериментально измеренной величины на 1 %.

Стандартную энтропию силикатов можно рассчитывать суммированием стандартных энтропий окислов, составляющих эти силикаты, в том числе и по реакции обмена. Например, энтропия геленита может быть оценена из данных для акерманита в соответствии с твердофазной реакцией обмена $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + \text{MgO} + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + \text{Al}_2\text{O}_3$:

$$\begin{aligned} \bar{S}_{298}^0(\text{геленита}) &= \\ &= \bar{S}_{298}^0(\text{акерманита}) + \bar{S}_{298}^0(\text{Al}_2\text{O}_3) - \bar{S}_{298}^0(\text{MgO}) - \bar{S}_{298}^0(\text{SiO}_2) = \\ &= 209,33 + 50,92 - 26,94 - 22,688 = 210,62 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

Иногда необходимо вводить эмпирическую поправку на разность мольного объема силиката и суммы мольных объемов окислов:

$$\begin{aligned} \bar{S}^0(\text{силиката}) &= \\ &= \sum v_i \bar{S}^0(\text{окислов}) + 2,5(\bar{V}^0(\text{силиката}) - \sum v_i \bar{V}^0(\text{окислов})). \end{aligned}$$

Погрешность оценки не превышает 5 %.

Энтропию образования простых оксидов, галогенидов и сульфидов можно оценить по эмпирической формуле

$$\bar{S}_{f,298}^0 = A \lg M + B,$$

где А и В — константы, характерные для каждого типа соединений с близкими кристаллическими структурами, М — молекулярная масса минерала. Константы А и В некоторых типов соединений приведены в табл. 3.

В ряде случаев энтропия может быть оценена по плотности, поскольку энтропия тесно связана со структурой вещества. Чем больше плотность вещества, тем меньше его энтропия (рис. 7).

В физико-химических справочниках приведены вычисленные или измеренные значения стандартной энтропии множества веществ, поэтому для определения энтропии часто достаточно определить ее изменение в каком-либо процессе. Далее рассмотрим некоторые примеры расчета изменения энтропии.

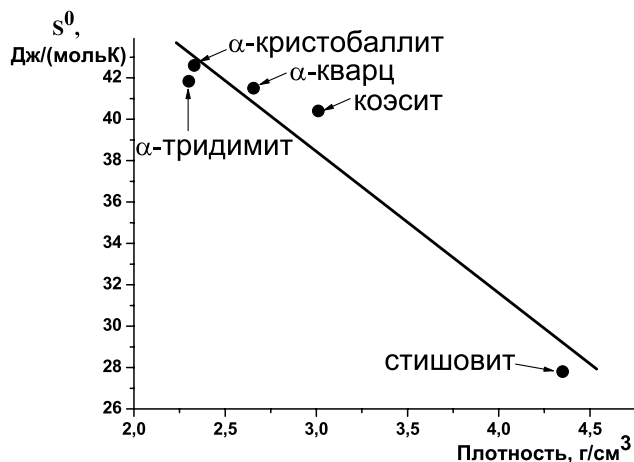


Рис. 7. Взаимосвязь между плотностью и стандартной энтропией при 298 К различных модификаций SiO₂

Таблица 3

Константы А и В простых оксидов, галогенидов и сульфидов для расчета стандартной энтропии образования по формуле

$$\bar{S}_{f,298}^0 = A \lg M + B$$

Тип соединения	А, Дж/(моль·К)	В, Дж/(моль·К)
Э ₂ O	87,45	–87,45
ЭО	60,67	–70,71
Э ₂ O ₃	138,49	–227,61
ЭО ₂	64,02	–68,62
Э ₂ O ₅	133,05	–209,20
ЭХ	62,76	–38,07
ЭХ ₂	136,82	–185,35
ЭС	69,87	–73,22

Расчет изменения энтропии в различных термодинамических процессах проводится следующим образом.

1. Изменение энтропии в ходе равновесного фазового (испарение, возгонка, плавление, аллотропные превращения и др.) **или равновесного химического превращения** из начального состояния 1 в конечное состояние 2. Если превращения происходят в условиях постоянства давления и температуры при $T + T^*$, то $\delta Q_p = dH_i$. Из этого следует, что

$$\Delta S_{п.} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T^*} = \frac{1}{T^*} \int_1^2 dH = \frac{\Delta H_{п.}}{T^*}. \quad (16)$$

Если превращение происходит при постоянном объеме и температуре при $T = T^*$, то $\delta Q_v = dU_{п.}$. Таким образом,

$$\Delta S_{\text{п.}} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T^*} = \frac{1}{T^*} \int_1^2 dU = \frac{\Delta U_{\text{п.}}}{T^*}.$$

2. Изменение энтропии при изменении температуры системы от T_1 до T_2 в отсутствие фазовых переходов при постоянном давлении:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT,$$

при $C_p = \text{const}(T)$ преобразующееся к виду

$$\Delta S = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (17)$$

При постоянном объеме

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v(T)}{T} dT,$$

что при $C_v = \text{const}(T)$ переходит в

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

3. Изменение энтропии идеального газа при равновесном переходе из состояния 1 с параметрами T_1, V_1 в состояние с параметрами T_2, V_2 . Поскольку внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема, то $dU = C_v dT$. Тогда

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + PdV}{T} = \int_1^2 \frac{C_v dT + \frac{RT}{V} dV}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{R dV}{V}.$$

Следовательно, при $C_v = \text{const}(T)$

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (18)$$

Последнее уравнение можно преобразовать по уравнению состояния идеального газа к виду

$$\Delta S = (C_v + R) \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

При изотермическом процессе

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = -R \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (19)$$

4. Изменение энтропии в необратимом процессе на примере реакции затвердевания бензола при $T = -5\text{ }^{\circ}\text{C} = 268\text{ K}$. Известно, что стандартная теплота плавления бензола при температуре равновесного фазового перехода $T^* = 5\text{ }^{\circ}\text{C} = 278\text{ K}$ составляет $\Delta_{\text{пл.}}H_{278}^0 = 9907\text{ Дж/моль}$. Будем считать, что теплоемкость бензола в жидком и твердом состояниях не зависит от температуры и равна $C_p(C_6H_6^{\text{ж}}) = 126,7$ и $C_p(C_6H_6^{\text{тв}}) = 122,5\text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$. Поскольку между переохлажденным жидким бензолом и твердым бензолом термодинамическое равновесие отсутствует (затвердевание при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ идет самопроизвольно, значит, необратимо), $\Delta S < \frac{\Delta H_{268}}{268}$, если рассматривать систему как закрытую или

открытую, и $\Delta S > 0$, если добавить в систему тепловой источник и рассматривать ее как изолированную. Для вычисления точного значения ΔS следует мысленно провести процесс обратимо, т. е. бесконечно медленно при $P = \text{const}$ и так, чтобы в каждый момент температура реактора отличалась от температуры теплового источника на бесконечно малую величину. На рис. 8 представлена схема предложенного процесса.

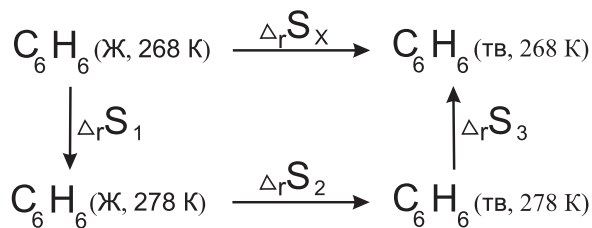


Рис. 8. Схема необратимого и обратимого процессов затвердевания бензола при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$

Сначала произведем обратимое нагревание жидкого бензола от -5 до $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ΔS_1), затем осуществим равновесное затвердевание бензола при $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ΔS_2) и, наконец, обратимо охладим образовавшийся твердый бензол до $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ΔS_3). Так как энтропия — это функция состояния, суммарное изменение энтропии на всех трех стадиях даст искомую величину $\Delta S_x = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$. В соответствии с уравнением (18)

$$\Delta S_1 = 126,7 \cdot \ln \frac{278}{268} = 4,64\text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta S_3 = 122,5 \cdot \ln \frac{278}{268} = -4,49\text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

По уравнению (16) для равновесного фазового перехода кристаллизации бензола

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta_{\text{ед.}}\dot{I}_{278}^0}{278} = \frac{-\Delta_{\text{тв.}}\dot{I}_{278}^0}{278} = -35,64\text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)},$$

где $\Delta_{\text{пл.}}H_{278}^0$ — изменение стандартной энтальпии при равновесном плавлении бензола при 278 K .

Следовательно, изменение энтропии в реакторе составляет $\Delta S_x = -35,5$ Дж/(моль · К), что подтверждает уменьшение числа микросостояний в бензоле при затвердевании. Если же изолировать систему, включив в нее тепловой источник, то изменение энтропии будет складываться из ΔS реактора и ΔS теплового источника: $\Delta S = \Delta S_x + \Delta S_{\text{т.ист.}}$. Поскольку обмен теплотой с тепловым источником проводили обратимо, то его изменение энтропии будет определяться по уравнению (16) $\Delta S_{\text{т.ист.}} = \frac{\Delta H_{268, \text{т.ист.}}}{268}$, с другой стороны,

$\Delta H_{268, \text{т.ист.}} = -\Delta_{\text{кр.}} H_{268} = \Delta_{\text{пл.}} H_{268}$. Тепловой эффект плавления при -5 °С можно легко найти по уравнению Кирхгофа (7):

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{пл.}} H_{268} &= \Delta_{\text{пл.}} H_{278} + \int_{278}^{268} [C_p(C_6H_6^{\text{тв}}) - C_p(C_6H_6^{\text{ж}})] dT = \\ &= 9907 - 4,18 \cdot 10 = 9865 \text{ Дж / моль.} \end{aligned}$$

$$\text{Отсюда } \Delta S_{\text{т.ист.}} = \frac{9865}{268} = 36,8 \text{ Дж/(моль · К).}$$

Следовательно, изменение энтропии в изолированной системе реактор + тепловой источник $\Delta S = -35,5 + 36,8 = 1,3$ Дж/(моль · К) > 0 , чего и следовало ожидать, так как рассматриваемый процесс необратим.

5. Изменение энтропии при изотермическом смешении идеальных газов. Рассмотрим простейший случай расчета, при котором n молей идеального газа А находятся в сосуде емкостью V при давлении P и n молей идеального газа В находятся в сосуде такой же емкости V при том же давлении P . Сосуды соединены перегородкой и помещены в термостат при температуре T . Перегородку убирают и дожидаются состояния равновесия. Изменение энтропии в этом процессе, обозначаемое как ΔS^M , равно сумме изменений энтропии каждого из газов. Однако для того чтобы рассчитать изменение энтропии каждого газа по выражению (19), необходимо мысленно провести процесс равновесно. Используем для этого две подвижные полупроницаемые перегородки, каждая из которых пропускает газ только одного сорта (рис. 9).

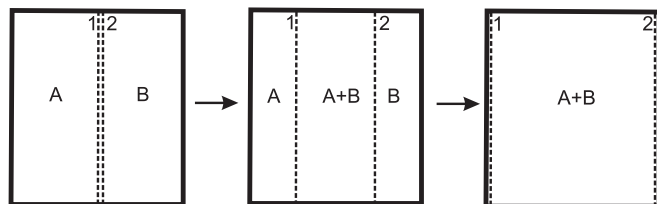


Рис. 9. Схема равновесного смешения двух газов А и В, находящихся исходно при одинаковом давлении

В исходном состоянии перегородки соединены и не пропускают ни один из газов. Слегка придерживая перегородки, можно осуществить процесс смешения газов квазиравновесно: перегородка 1, не пропускающая газ В, будет двигаться влево, а перегородка 2, не пропускающая газ А, будет двигаться вправо.

Состояние равновесия наступит тогда, когда перегородки достигнут стенок, и, если мы уберем перегородки из сосудов, состояние системы не изменится (см. рис. 9). Изменение энтропии в этом процессе равно

$$\Delta S^M = \Delta S_A + \Delta S_B = n R \ln \frac{V + V}{V} + n R \ln \frac{V + V}{V} = 2 R \ln 2.$$

Поскольку процесс совершается изотермически и равновесно, то при смешении газы совершают работу, которая в данном случае равна $W = T \Delta S^M = 2 RT \ln 2$. Чтобы разделить полученную смесь газов, необходимо будет совершить такую же работу, равную $W = 2 RT \ln 2$.

Если в тех же сосудах емкостью V содержится один и тот же газ A при одинаковом давлении P , то пористые перегородки перемещаться не будут и после удаления перегородок состояние системы также не изменится. Значит, работа смещения одинаковых газов в данном случае равна нулю.

Теперь рассмотрим случай, при котором n_A молей идеального газа A находятся в сосуде емкостью V_A при давлении P_A и n_B молей идеального газа B находятся в сосуде емкостью V_B при давлении P_B (рис. 10, верхний ряд). Сосуды снова соединены перегородкой и помещены в термостат при температуре T . Перегородку убирают и ждут состояния равновесия. Снова используем мысленный равновесный процесс смешения газов с помощью подвижных полупроницаемых перегородок.

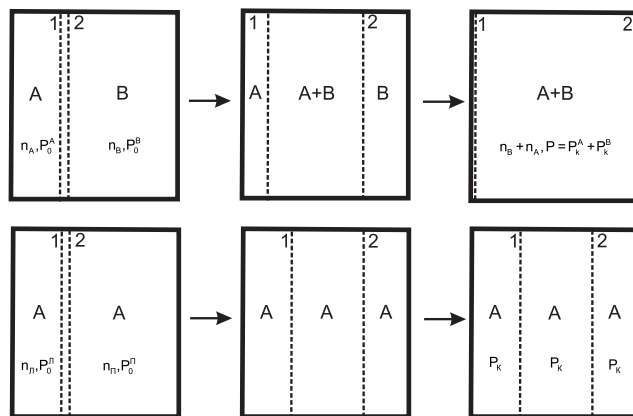


Рис. 10. Схема равновесного смешения газов, находящихся исходно при различном давлении, в случае различных (верхний ряд) и одинаковых (нижний ряд) газов

Состояние равновесия в случае различных газов (см. рис. 10, верхний ряд) наступит, когда перегородки достигнут стенок. Тогда

$$\Delta S^M = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}.$$

Отсюда следует, что

$$\Delta S^M = -(n_A + n_B) R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B), \quad (20)$$

где X_A, X_B — мольные доли газов A и B в конечной смеси.

Можно рассчитать ΔS^M через парциальные давления газов. В случае различных газов конечные парциальные давления компонентов:

$$P_K^A = \frac{n_A P_0^A P_0^B}{n_A P_0^B + n_B P_0^A}$$

и

$$P_K^B = \frac{n_B P_0^A P_0^B}{n_A P_0^B + n_B P_0^A},$$

и значит,

$$\Delta S^M = n_A R \ln \left(\frac{n_A P_0^B + n_B P_0^A}{n_A P_0^B} \right) + n_B R \ln \left(\frac{n_A P_0^B + n_B P_0^A}{n_B P_0^A} \right).$$

В том случае, когда по обе стороны находится один и тот же газ А, перегородка, проницаемая для А, останется неподвижной, а перегородка, проницаемая для В, будет перемещаться в сторону меньшего давления до тех пор, пока давления не уравниваются (см. рис. 10, нижний ряд). Рассчитаем давление газа А в конечном равновесном состоянии, обозначая левый и правый сосуды соответствующими индексами:

$$P_K = \frac{(n_L + n_\Pi) P_0^L P_0^\Pi}{n_L P_0^\Pi + n_\Pi P_0^L},$$

значит,

$$\Delta S^M = n_L R \ln \frac{n_L P_0^\Pi + n_\Pi P_0^L}{(n_L + n_\Pi) P_0^\Pi} + n_\Pi R \ln \frac{n_L P_0^\Pi + n_\Pi P_0^L}{(n_L + n_\Pi) P_0^\Pi}.$$

Например, если в обоих сосудах одинаковое количество одного и того же газа, то перегородка остановится на середине, а после ее удаления состояние системы и энтропия не изменятся. Из этого видно, что энтропия смешения одинаковых газов будет меньше энтропии смешения различных газов.

1.6. Термодинамические потенциалы и соотношения

Первое и второе начала термодинамики, выраженные в уравнениях (5), (14) и (15), можно объединить в общее уравнение вида

$$TdS \geq dU + PdV + \delta W'$$

или

$$\delta W' \leq TdS - dU - PdU.$$

Следовательно, максимальная полезная работа совершается при обратимом процессе, при котором $\delta W'_{\text{макс.}} = TdS - dU - PdV$. Видно, что полезная немеханическая работа определяется не зависящей от пути разностью некоторых функций состояния. По аналогии с механикой, где работа постоянно действующих сил также определяется не зависящей от пути разностью потенциалов этих сил в начальном и конечном состояниях системы, в химической термоди-

наимике различают четыре основных термодинамических потенциала в зависимости от условий протекания процесса.

Если обратимый процесс протекает при $V = \text{const}$ и $S = \text{const}$, то $\delta W'_{\text{макс.}} = -dU_{V,S}$, т. е. внутренняя энергия является **изохорно-изоэнтروпийным потенциалом**, убыль которого в обратимом процессе при $V, S = \text{const}$ равна максимальной полезной работе.

При $P = \text{const}$ и $S = \text{const}$

$$\delta W'_{\text{макс.}} = -dU - PdV = -d(U + PV) = -dH_{P,S},$$

т. е. энтальпия является изобарно-изоэнтропийным потенциалом.

Упражнение 11. Следует ли из последних двух выражений то, что величины ΔU и ΔH , имевшие в разделе 1.3 значения тепловых эффектов, здесь приобрели значение работы?

При $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ $\delta W'_{\text{макс.}} = -dU + TdS = -d(U + TS)$. Видно, что разность $U - TS$ тоже является термодинамическим потенциалом, который называется **термодинамическим потенциалом Гельмгольца**:

$$F = U - TS. \quad (21)$$

F называют свободной (способной превратиться в работу) энергией Гельмгольца: $\delta W'_{\text{макс.}} = -dF_{V,T}$.

При $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$

$$\delta W'_{\text{макс.}} = TdS - dU - PdV = -d(U + PV - TS).$$

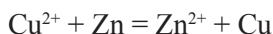
Комбинация $U + PV - TS$ называется **термодинамическим потенциалом Гиббса**:

$$G = U + PV - TS = H - TS, \quad (22)$$

или свободной энергией Гиббса: $\delta W'_{\text{макс.}} = -dG_{P,T}$.

Соответствующие пары переменных для термодинамических потенциалов: (S, V) для U , (S, P) для H , (T, V) для F и (T, P) для G — называют **стандартными** или **естественными переменными**. Однако это не означает, что величины U , H , F , G нельзя рассматривать как функции нестандартных пар переменных, это означает, что только при постоянстве естественных переменных изменение соответствующего потенциала равно максимальной полезной работе.

Для того чтобы лучше понять физический смысл термодинамических потенциалов, в частности энергии Гиббса, рассмотрим несколько химических реакций, протекающих обратимо в гальваническом элементе при давлении 1 бар и температуре 298 К. Для реакции



согласно закону Гесса тепловой эффект равен

$$\begin{aligned}\Delta_f H_{298}^0 &= \Delta_f H_{298}^0(\text{Zn}^{2+}) - \Delta_f H_{298}^0(\text{Cu}^{2+}) = \\ &= -153,64 - 66,94 = -220,58 \text{ кДж/моль},\end{aligned}$$

т. е. реакция экзотермическая. Изменение энтропии реакции равно

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{298}^0 &= S_{298}^0(\text{Cu}) + S_{298}^0(\text{Zn}^{2+}) - S_{298}^0(\text{Cu}^{2+}) - S_{298}^0(\text{Zn}) = \\ &= 33,14 - 110,62 - (-92,72) - 41,63 = -26,39 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Так как температура фиксирована и равна 298 К, то

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{298}^0 &= \Delta_f H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta_r S_{298}^0 = -220580 + 298 \cdot 26,39 = \\ &= -212716 \text{ Дж/моль} = -212,7 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Поэтому максимальная полезная работа (превращающаяся в электрическую энергию) данной реакции равна $W'_{\text{макс.}} = 212,7 \text{ кДж/моль}$. Следовательно, при экзотермической реакции только часть $\Delta_f H^0$ превращается в полезную работу, остальное — в количестве $T\Delta_r S^0 = 7864 \text{ Дж/моль} = -7,9 \text{ кДж/моль}$ — отдается системой внешней среде.

Для другой реакции

$$\begin{aligned}\text{Cu}^{2+} + \text{Pb} &= \text{Pb}^{2+} + \text{Cu} \\ \Delta_f H_{298}^0 &= \Delta_f H_{298}^0(\text{Pb}^{2+}) - \Delta_f H_{298}^0(\text{Cu}^{2+}) = \\ &= -1,18 - 66,94 = -68,12 \text{ кДж/моль},\end{aligned}$$

т. е. реакция тоже экзотермическая. Однако энтропия в данной закрытой системе увеличивается:

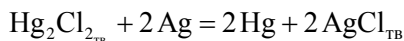
$$\begin{aligned}\Delta_r S_{298}^0 &= S_{298}^0(\text{Cu}) + S_{298}^0(\text{Pb}^{2+}) - S_{298}^0(\text{Cu}^{2+}) - S_{298}^0(\text{Pb}) = \\ &= 33,14 - 24,32 - (-92,72) - 64,81 = 36,73 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.\end{aligned}$$

Таким образом,

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{298}^0 &= \Delta_f H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta_r S_{298}^0 = -68120 - 298 \cdot 36,73 = \\ &= -79065,5 \text{ Дж/моль} = -79,1 \text{ кДж/моль},\end{aligned}$$

а максимальная полезная работа реакции равна $W'_{\text{макс.}} = 79,1 \text{ кДж/моль}$. Следовательно, в данной экзотермической реакции полезная работа больше $\Delta_f H^0$, а теплота в количестве $T\Delta_r S^0 = 10,9 \text{ кДж/моль}$ поглощается системой из внешней среды при работе гальванического элемента.

Для эндотермической реакции



$\Delta_f H_{298}^0 = 11,5 \text{ кДж/моль}$, энтропия закрытой системы увеличивается: $\Delta_r S_{298}^0 = 66,4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$, $\Delta_r G_{298}^0 = -8287,2 \text{ Дж/моль} = -8,3 \text{ кДж/моль}$. Получаем, что полезная работа реакции равна $W'_{\text{макс.}} = 8,3 \text{ кДж/моль}$. Следовательно, в данной эндотермической реакции источником энергии как для осуществления реакции, так и для производства полезной работы является внешняя среда.

Из этого следует, что свободную энергию Гиббса нельзя рассматривать как часть энтальпии системы, которая может быть использована для производства полезной работы при постоянных температуре и давлении. $\Delta_r G$ представляет собой сумму двух факторов, влияющих на протекание процессов — энтальпийного ($\Delta_r H$) и энтропийного ($-T\Delta_r S$), которые могут действовать противоположно. В результате сложения получается максимальная полезная работа в обратимом термодинамическом процессе при $P, T = \text{const}$.

Рассмотрим теперь, как по изменению термодинамических потенциалов можно определить возможность самопроизвольного процесса и равновесия. Так как изменения потенциалов U, H, F, G не зависят от пути процесса, а работа при необратимом процессе будет меньше, чем работа при обратимом, то пределы изменения полезной работы определяются неравенством

$$0 \leq \delta W' \leq -\Delta \Pi_{A,B}, \quad (23)$$

где $\Pi_{A,B}$ обозначает термодинамический потенциал при фиксированных естественных переменных A и B . Если система находится только под действием внешнего давления, т. е. может совершать только механическую работу, то $W' = 0$ и уравнение (23) примет вид

$$\Delta \Pi_{A,B} < 0,$$

т. е. при любом самопроизвольном процессе термодинамический потенциал уменьшается при фиксированных естественных переменных A и B .

Очевидно, что термодинамический потенциал, убывая по мере протекания процесса, в момент равновесия достигает минимума. Значит, в равновесии

$$d\Pi_{A,B} = 0$$

или

$$\Delta \Pi_{A,B} = 0.$$

Исторически первым критерием направления процесса, введенным в науку, было изменение энтропии в изолированной системе, т. е. уравнения (14), (15). К представлению о величинах F и G , как о функциях, изменение которых также характеризует направление процесса, пришли от представления об энтропии. Действительно, если S возрастает, то из уравнений (21), (22) следует, что значения F и G уменьшаются. Однако расчет процесса с помощью энтропии громоздок, так как протекание химических реакций всегда связано с тепловым эффектом и надо учитывать изменение энтропии теплового источника, чтобы считать систему изолированной. Внутренняя энергия и энтальпия как потенциалы в расчетах тоже почти не используются, ввиду того что условия их применения (соответственно $S, V = \text{const}$ и $S, P = \text{const}$) редко встречаются в практике. В большинстве случаев удобнее принимать в качестве независимых переменных P и T , потому что многие физические и химические процессы протекают при постоян-

ной температуре и постоянном давлении. Изоляция же системы в случае применения функции G не нужна. Важно и то, что в момент равновесия именно P и T становятся равными во всех фазах системы, поэтому в качестве критерия равновесия и самопроизвольности процессов предпочитают пользоваться функцией G . Тогда самопроизвольный процесс будет возможен, если $\Delta G_{P,T} < 0$, а критерием равновесия в закрытой системе будет $\Delta G_{P,T} = 0$.

Необходимо сказать, что для практического осуществления интересующей нас реакции необходимо располагать данными не только о $\Delta_f G_{P,T}$, но и о скорости ее протекания. Если скорость химической реакции окажется очень малой, то термодинамическая возможность реакции не реализуется. Например, для газообразного бензола $\Delta_f G_{298}^0 = 129,68$ кДж/моль, т. е. он термодинамически неустойчив и должен был бы разлагаться на простые вещества (для реакции распада $\Delta_f G_{298}^0 = -\Delta_f G_{298}^0 = -129,68$ кДж/моль), но скорость этого процесса ничтожно мала, поэтому он является кинетически устойчивым. Другим ярким примером кинетических затруднений термодинамически возможного процесса является реакция синтеза аммиака из водорода и азота: $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 = 2 \text{NH}_3$, — для которой $\Delta_f G_{298}^0 = -33$ кДж/моль. Скорость реакции при относительно низкой температуре чрезвычайно мала, а при высоких температурах хоть и увеличивается скорость, но смещается термодинамическое равновесие влево, поэтому попытки промышленного синтеза аммиака долгое время были безуспешными. Всего сто лет назад (1904–1909 гг.) Ф. Габеру и К. Бошу удалось создать аппарат по получению аммиака (за что им была присуждена Нобелевская премия). Практическая осуществимость процесса стала возможной вследствие применения катализаторов, увеличивающих скорость реакции, а также в результате сочетания повышенной температуры, при которой активны катализаторы с высоким давлением, которое смещает равновесие вправо по принципу Ле Шателье.

Рассмотрим некоторые математические соотношения, позволяющие связывать различные термодинамические величины друг с другом, а также с экспериментально измеряемыми параметрами системы.

Для системы, не совершающей полезной работы, в которой протекает обратимый процесс, выполняется основное термодинамическое равенство:

$$dU = TdS - PdV. \quad (24)$$

Из последнего уравнения и определений потенциалов Гельмгольца (21) и Гиббса (22) получаются следующие выражения для дифференциалов других термодинамических потенциалов:

$$dH = TdS + VdP, \quad (25)$$

$$dF = -SdT - PdV, \quad (26)$$

$$dG = -SdT + VdP. \quad (27)$$

Упражнение 12. Пользуясь уравнением (24) и определениями потенциалов F и G , выведите уравнения (25)–(27).

Поскольку потенциалы являются функциями состояния, то для них верны уравнения (2)–(4), в соответствии с которыми получаются следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \\ \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P &= T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \\ \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V &= -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \end{aligned} \quad (28)$$

Последние равенства в строчках (28) представляют собой **соотношения Максвелла**. Из соотношений (28) в последней строке следует, что энтропия служит мерой убыли энергии Гиббса с возрастанием температуры при постоянном давлении, а объем системы — мерой возрастания энергии Гиббса с возрастанием давления при постоянной температуре. Это будет важно вспомнить при рассмотрении влияния температуры и давления на химическое равновесие.

Пользуясь вышеописанными соотношениями, найдем зависимость внутренней энергии системы от объема $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$. Поскольку $dU = TdS - PdV$, то, разделив обе части уравнения на dV и потребовав постоянства температуры, получим $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$, а из соотношения Максвелла (28) для потенциала Гельмгольца следует, что

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

Видно, что для идеального газа внутренняя энергия не зависит от объема:

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

Упражнение 13. Определите, зависит ли внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса от объема?

Для термодинамических расчетов полезны еще выражения для теплоемкостей, которые следуют из уравнений (23) и (25):

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v, \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p.$$

Используя выражения для S , легко получаются **соотношения Гиббса – Гельмгольца**:

$$\begin{aligned} F &= U - TS = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v, \\ G &= H - TS = G + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \end{aligned} \quad (29)$$

которые верны и для конечного изменения потенциалов при равенстве температуры начального и конечного состояний:

$$\begin{aligned} \Delta F &= \Delta U - T \Delta S = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_v, \\ \Delta G &= \Delta H - T \Delta S = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p. \end{aligned} \quad (30)$$

Могут быть интересны расчеты следующих выражений: $\left(\frac{\partial G/T}{\partial T} \right)_p$ или

$\left(\frac{\partial F/T}{\partial T} \right)_v$. Например, рассмотрим первое выражение, его можно написать

в виде $\left(\frac{\partial G/T}{\partial T} \right)_p = \frac{T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - G}{T^2}$, а уравнение (29) позволяет нам его преобразо-

вать: $\left(\frac{\partial G/T}{\partial T} \right)_p = \frac{T \left(\frac{G - T^2}{T} \right)_p - G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$. Аналогично можно получить второе

выражение: $\left(\frac{\partial F/T}{\partial T} \right)_v = -\frac{U}{T^2}$.

В вычислениях удобно пользоваться следующими приемами, вытекающими из правил дифференцирования сложной функции $Z(X, Y)$:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y = \left(\frac{\partial Z}{\partial M} \right)_Y \left(\frac{\partial M}{\partial X} \right)_Y, \quad (31)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y \left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z} \right)_X = -1. \quad (32)$$

Например, требуется найти функцию $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ для газа Ван-дер-Ваальса.

Сделать это напрямую из уравнения состояния достаточно трудно, поскольку потребуется решить квадратное уравнение $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$, а затем взять

производную. Задача облегчается, если воспользоваться уравнением (31):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1, \text{ из которого следует, что } \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V / \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P.$$

Производные температуры по давлению и объему легко находятся:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{V-b}{R} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{P + \frac{2ab}{V^3} - \frac{a}{V^2}}{R}, \quad \text{следовательно,}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{b-V}{P + \frac{2ab}{V^3} - \frac{a}{V^2}}.$$

1.7. Химический потенциал

В разделе 1.4 мы рассматривали процессы без изменения состава системы. Однако в ходе химической реакции количество реагентов меняется, поэтому любое из свойств системы будет зависеть от двух переменных из P, V, T, U, H и т. д. и от количеств (числа молей) отдельных веществ (n_i). В частности, если в химической реакции принимает участие k веществ, то термодинамические потенциалы U, H, F, G будут зависеть не только от своих стандартных переменных, но и от числа молей всех веществ:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k), \quad H = H(S, P, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k), \\ F = F(T, V, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k), \quad G = G(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k).$$

Для бесконечно малого изменения свойств:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i, \\ dH &= TdS + VdP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i \\ dF &= -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i \\ dG &= -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i. \end{aligned} \quad (33)$$

Величина $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}}$, т. е. приращение внутренней энергии данной фазы

системы при увеличении массы данного вещества на единицу, если энтропия, объем и масса всех остальных веществ остаются постоянными, была введена Гиббсом (1875 г.) и названа **химическим потенциалом** (μ_i).

μ_i является потенциалом химической энергии, т. е. когда две системы с различными потенциалами вступают во взаимодействие, то происходит выравнивание потенциалов за счет изменения массы или количества вещества в системах. В гомогенной системе процесс выравнивания потенциалов приводит к установлению химического равновесия, в гетерогенной системе с различными фазами — к фазовому равновесию. В момент наступления равновесия химический потенциал становится одинаковым во всех фазах, в которых находится данное вещество.

Нетрудно доказать, что

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

т. е. химический потенциал вещества равен частной производной от любого термодинамического потенциала системы по числу молей данного вещества при условии неизменности естественных параметров состояния системы.

Таким образом, основные уравнения термодинамики (33) можно представить в следующей форме:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \\ dH &= TdS + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \\ dF &= -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \\ dG &= -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \end{aligned} \quad (34)$$

Уравнения (34) описывают термодинамику обратимых и необратимых процессов в системах любых типов: открытых, закрытых и изолированных, с одним ограничением, что на систему действует лишь внешнее давление.

Поскольку процессы, связанные с изменением состава системы, изучаются большей частью при $P, T = \text{const}$, то далее мы будем пользоваться исключи-

тельно величиной $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$, обозначая ее через \bar{G}_i — парциальный

молярный потенциал Гиббса. При этом полная энергия Гиббса системы — это сумма энергий Гиббса компонентов: $G = \sum_i \mu_i \cdot n_i = \sum_i \bar{G}_i \cdot n_i$.

Рассмотрим систему, состоящую из одного вещества в двух фазах α и β , находящуюся при фиксированных значениях P и T . Допустим, происходит перенос вещества в количестве $-dn$ из фазы α в количестве dn в фазу β . Тогда потенциал Гиббса системы будет меняться так: $dG = -\mu^\alpha dn + \mu^\beta dn$. Самопро-

извольный процесс в данном направлении будет возможен, если $dG < 0$, т. е. в том случае, когда химический потенциал вещества в фазе β ниже, чем в фазе α : $\mu^\alpha > \mu^\beta$. В состоянии равновесия $dG = 0$, значит, $-\mu^\alpha dn + \mu^\beta dn = 0$ или $\mu^\alpha = \mu^\beta$, т. е. в равновесии химический потенциал вещества в обеих фазах сравняется. Если в системе несколько веществ в двух фазах, то в равновесии

$$dG = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i - \sum_i \mu_i^\beta dn_i = 0,$$

что возможно только при равенстве потенциалов по каждому из веществ в обеих фазах: $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$.

Рассмотрим зависимость химического потенциала от давления и температуры.

При фиксированной температуре для **несжимаемого твердого тела**, содержащего n молей вещества с мольным объемом \bar{V} , $dG = VdP = n\bar{V}dP$. Проинтегрировав последнее уравнение, получаем $\int_{G^0}^G dG = n\bar{V}(P - P^0)$, где G^0 , P^0 — стандартные значения энергии Гиббса и давления. Следовательно, $G = G^0 + n\bar{V}(P - P^0)$. Тогда для идеального твердого i -го компонента химический потенциал определяется как

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T, P^0) + \bar{V}_i(P - P^0), \quad (35)$$

где $\mu_i^0(T, P^0)$ — стандартный химический потенциал твердого компонента, который равен стандартной молярной энергии Гиббса образования i -го вещества: $\mu_i^0(T, P^0) = \Delta \bar{G}_f^0(T)$.

Например, найдем, при каком давлении термодинамически возможен самопроизвольный фазовый переход графит \rightarrow алмаз при 298 К. Воспользуемся справочными данными об энергии Гиббса образования графита и алмаза: $\Delta \bar{G}_f^0(\text{графит}) = 0$ и $\Delta \bar{G}_f^0(\text{алмаз}) = 2,83$ кДж/моль, а также об их молярных объемах: $\bar{V}_{298}^0(\text{графит}) = 5,298$ и $\bar{V}_{298}^0(\text{алмаз}) = 3,417$ см³/моль, с помощью которых найдем химический потенциал углерода в обеих фазах:

$$\mu_{\text{гр.}} = \Delta \bar{G}_{f,298}^0(\text{графит}) + \bar{V}_{298,\text{гр.}}^0(P - P^0) = 0 + 5,298 \cdot 10^{-6}(P - 10^5)$$

и

$$\mu_{\text{алм.}} = \Delta \bar{G}_{f,298}^0(\text{алмаз}) + \bar{V}_{298,\text{алм.}}^0(P - P^0) = 2830 + 3,417 \cdot 10^{-6}(P - 10^5).$$

Самопроизвольный переход графит \rightarrow алмаз будет осуществляться при $\mu_{\text{гр.}} > \mu_{\text{алм.}}$, из чего следует, что

$$P - 10^5 > \frac{\Delta_f G_{298}^0}{-\Delta_f \bar{V}_{298}^0} = \frac{2830}{-(3,417 - 5,298) \cdot 10^{-6}} = 1,5 \cdot 10^9 \text{ Па.}$$

Значит, переход термодинамически (но не кинетически!) возможен при температуре 298 К только тогда, когда давление составляет не менее 15 000 атм.

Для **идеальных растворов** химический потенциал растворенного компонента выражается формулой $\mu_i(T, X) = \mu_i^*(T) + RT \ln X_i$, где X_i — мольная доля компонента в растворе: $X_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$, а $\mu_i^*(T)$ — стандартный химический потенциал компонента при температуре T .

Для растворенного компонента в **неидеальном растворе** химический потенциал определяется как

$$\mu_i(T, a_i) = \mu_i^*(T) + RT \ln a_i, \quad (36)$$

где a_i — это активность компонента в растворе.

Активность компонентов раствора — это эффективная концентрация компонентов с учетом различных взаимодействий между ними в **растворе**, т. е. с учетом отклонения поведения системы от модели **идеального раствора**. В случае твердых растворов, а также жидких растворов с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в качестве $\mu_i^*(T)$ удобно выбирать потенциал чистого вещества при $X_i = 1$, тогда активность выражается через мольную долю вещества: $a_i = \gamma_i X_i$, где γ_i — коэффициент активности компонента. При растворении газов или твердых веществ в жидкостях, а также в растворах электролитов, в качестве $\mu_i^*(T)$ часто выбирают потенциал компонента при его концентрации, равной единице (молярности или моляльности), что соответствует предельно разбавленному раствору, тогда активность определяется по молярности или моляльности: $a_i = \gamma_i C_i$. Подробнее об активности, коэффициенте активности и стандартном состоянии компонентов в растворах написано в разделе 4.3.

Для **идеального газа** при фиксированной температуре $dG = n\bar{V}dP = \frac{nRT}{P}dP$, значит, $G - G^0 = nRT \ln \frac{P}{P^0}$ или $G = G^0 + nRT \ln \frac{P}{P^0}$. Значит, в идеальной газовой смеси химический потенциал для i -го компонента определяется как $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$, где P_i^0 — стандартное парциальное давление компонента, а P_i — парциальное давление компонента в смеси. Поскольку $P_i^0 = 1$ бар, то можно записать так:

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^0(T, P_i^0) + RT \ln P_i, \quad (37)$$

если использует бар (или атм) в качестве единицы измерения парциального давления компонента.

Во многих геологических процессах при повышенных давлениях газ уже нельзя рассматривать как идеальный. Связано это с тем, что в идеальном газе не учитываются ван-дер-ваальсовы взаимодействия между молекулами, однако благодаря силам притяжения и отталкивания между молекулами реаль-

ный газ изменяет свое фазовое состояние, например сжижается или переходит в твердое состояние при понижении температуры. Межмолекулярные взаимодействия оказывают влияние и на химический процесс и на равновесные состояния, поэтому часто ими нельзя пренебрегать, особенно при изучении процессов при повышенных давлениях и низких температурах.

В изотермическом процессе с участием **реального газа**, как и в случае идеального газа, для расчета изменения энергии Гиббса требуется вычисление интеграла $\int VdP$. Однако в отличие от идеальных газов, зависимость $V(P)$ для разных газов может сильно различаться, поэтому результат интегрирования будет принимать разный вид. Для формального описания зависимости химического потенциала реального газа от давления пользуются методом Льюиса, согласно которому вводится новая функция f , называемая **фугитивностью**, или **летучестью**, и имеющая размерность давления. Результат интегрирования имеет такую же математическую форму, как и в случае идеального газа:

$$\int_{P_1}^{P_2} \bar{V} dP = RT \ln \frac{f_2}{f_1},$$

только вместо давления используют фугитивность. Таким образом, в газовой неидеальной смеси химический потенциал i -го компонента записывается так:

$$\mu_i(T, f_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln f_i, \quad (38)$$

причем фугитивность f_i связана с парциальным давлением P_i через безразмерный коэффициент фугитивности γ_i :

$$f_i = \gamma_i P_i.$$

Коэффициент фугитивности является функцией давления и температуры, причем характер зависимости $\gamma(P, T)$ индивидуален и обусловлен природой газа. С приближением реального газа к идеальному состоянию, например в случае разреженных газов, фугитивность по величине приближается к давлению, значит, $\lim_{P \rightarrow 0} \gamma = 1$.

Рассмотрим, как определяют значения фугитивности газов, приведенные в справочниках. Из соотношения $\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P} \right)_T = \bar{V}$ следует, что

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{V}}{RT}. \quad (39)$$

Введем величину $\alpha = \bar{V}_{\text{ид.}} - \bar{V} = \frac{RT}{P} - \bar{V}$, которая характеризует степень отклонения реального газа от идеального. Тогда $\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{P} - \alpha$, что приводит к выражению

$$RT \ln f = RT \ln P - \int_0^P \alpha dP$$

или

$$\ln \gamma = -\frac{1}{RT} \int_0^P \alpha dP.$$

Величину $\alpha = \frac{RT}{P} - \bar{V}$, соответствующую каждому значению P , определя-

ют из экспериментальных данных, измеряя \bar{V} при различных P . Затем интегрируют зависимость $\alpha(P)$, например графическим интегрированием, и находят значение γ при данном значении давления. При больших давлениях $\frac{RT}{P}$

может быть значительно меньше реального мольного объема газа вследствие отталкивания сжимаемых молекул, поэтому коэффициент фугитивности может сильно отличаться от единицы, особенно при низких температурах (рис. 11).

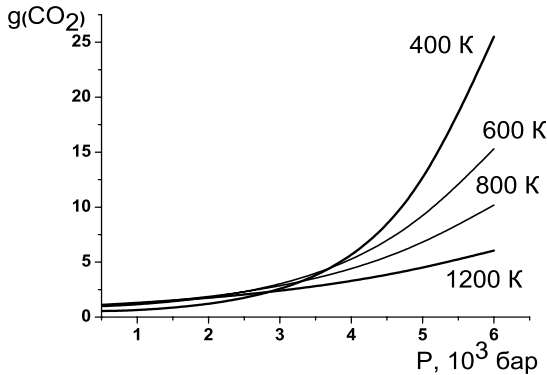


Рис. 11. Зависимость коэффициента фугитивности углекислого газа γ_{CO_2} от давления

Существуют и аналитические методы расчета фугитивности. Если уравнение состояния реального газа позволяет явно выразить V как функцию P , то фугитивность можно найти прямым интегрированием уравнения (39). Если функция $V(P)$ сложна для интегрирования по давлению, то можно воспользоваться выражением (31), из которого следует, что $\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln f}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$.

Из этого получаем второе уравнение для вычисления фугитивности:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial V}\right)_T = \frac{\bar{V}}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \quad (40)$$

Например, для газа Ван-дер-Ваальса (1) вычисления фугитивности проще проводить по уравнению (40): вначале взять производную давления по объему

$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(\bar{V} - b)^2} + \frac{2a}{\bar{V}^3}$, а потом подставить ее в уравнение (40). Получаем

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial V}\right)_T = \frac{\bar{V}}{RT} \left(-\frac{RT}{(\bar{V}-b)^2} + \frac{2a}{\bar{V}^3} \right) = -\frac{1}{\bar{V}-b} - \frac{b}{(\bar{V}-b)^2} + \frac{2a}{RT\bar{V}^2},$$

и после интегрирования:

$$\ln f = -\ln(\bar{V}-b) + \frac{b}{(\bar{V}-b)} - \frac{2a}{RT\bar{V}} + C,$$

где $C = \text{const}$. Если перенести $\ln P$ из левой части последнего уравнения в правую часть, то получим

$$\ln \gamma = -\ln(P(\bar{V}-b)) + \frac{b}{(\bar{V}-b)} - \frac{2a}{RT\bar{V}} + C.$$

Значение C можно найти, воспользовавшись следующим приближением: при $P \rightarrow 0$ и $V \rightarrow \infty$ фугитивность становится близкой к давлению $f \rightarrow P$, коэффициент фугитивности $\gamma \rightarrow 1$, а $\ln \gamma = 0$. При таком приближении выражения в правой части уравнения принимают следующие значения: $\ln(P(\bar{V}-b)) = \ln RT$, $\frac{b}{(\bar{V}-b)} = 0$ и $\frac{2a}{RT\bar{V}} = 0$, значит, $C = \ln RT$. В итоге получаем выражение для

расчета фугитивности газа Ван-дер-Ваальса:

$$\ln f = \ln \frac{RT}{\bar{V}-b} + \frac{b}{(\bar{V}-b)} - \frac{2a}{RT\bar{V}}.$$

Для вычисления фугитивности газа таким способом необходимо знать значения констант, входящих в уравнения состояния, которые различны для разных газов. Поэтому иногда пользуются обобщенным методом расчета коэффициента фугитивности газов, основанным на принципе соответственных состояний, в котором давление π , объем δ и температуру τ (так называемые приведенные давление, объем и температуру или соответственные переменные) выражают в единицах, отнесенных к значениям параметров в критической точке: $\pi = \frac{P}{P_c}$, $\delta = \frac{V}{V_c}$ и $\tau = \frac{T}{T_c}$. Использование соответственных переменных и уравнения газа Ван-дер-Ваальса приводит к единому для различных

газов уравнению состояния: $\pi = \frac{8}{3} \frac{\tau}{\delta-1/3} - \frac{3}{\delta^2}$, что значительно упрощает рас-

четы фугитивности. Коэффициенты фугитивности, вычисленные из такого уравнения состояния, занесены в таблицы справочников, из которых уже можно определять коэффициенты фугитивности для разных газов в любой газовой смеси. Для вычисления фугитивности компонента в реальной газовой смеси используют приближение Льюиса — Рэндалла, согласно которому

$$f_i = \gamma_i(P) X_i P,$$

где $\gamma_i(P)$ — коэффициент фугитивности i -го компонента газовой смеси, который зависит от общего давления смеси (а не от парциального давления компонента), X_i — мольная доля компонента, P — общее давление. Такое приближение для $\gamma_i(P)$ означает, что взаимодействие различных молекул А и В в смеси эквивалентно взаимодействию молекул А и А или В и В. Для определения γ_i для каждого i -го газа смеси находят приведенное значение давления π , причем в качестве P входит общее давление смеси, и приведенную температуру τ . А затем из обобщенной таблицы находят коэффициент фугитивности компонента $\gamma_i(\pi_i, \tau_i)$ и его фугитивность f_i .

Рассмотрим зависимость химического потенциала от температуры. Из уравнения (22) следует, что при фиксированной температуре стандартная энергия Гиббса образования какого-либо вещества определяется как $\Delta \bar{G}_f^0(T) = \Delta \bar{H}_f^0(T) - T \Delta \bar{S}_f^0(T)$. Поскольку в химических процессах количества элементов не меняются, то можно не учитывать энтропию базисных веществ, из которых образуются компоненты реакции (они сократятся при вычитании химпотенциалов конечных продуктов и начальных реагентов), тогда стандартный химический потенциал можно записать как $\mu_i^0(T) = \Delta \bar{H}_f^0(T) - T \bar{S}_i^0(T)$. Следовательно, зная зависимость энтальпии и энтропии образования вещества от температуры, можно определить химический потенциал этого вещества при любой температуре и, значит, определить направление химической реакции. Найдем, при каком давлении самопроизвольно пойдет рассмотренная выше реакция графит \rightarrow алмаз при температуре 1 000 К. Будем считать, что мольные объемы фаз не меняются от температуры. Тогда

$$\mu_{\text{гр.}}(1000\text{K}) = \Delta \bar{G}_{f,1000}^0(\text{графит}) + \bar{V}_{\text{гр.}}^0(P - P^0)$$

и

$$\mu_{\text{алм.}}(1000\text{K}) = \Delta \bar{G}_{f,1000}^0(\text{алмаз}) + \bar{V}_{\text{алм.}}^0(P - P^0),$$

откуда следует, что процесс пойдет при

$$P - 10^5 > \frac{\Delta \bar{G}_{f,1000}^0(\text{алмаз}) - \Delta \bar{G}_{f,1000}^0(\text{графит})}{\bar{V}_{\text{гр.}}^0 - \bar{V}_{\text{алм.}}^0} = \frac{\Delta_r G_{1000}^0}{-\Delta_r \bar{V}_{298}^0}.$$

Величину $\Delta_r G_{1000}^0$ можно определить двумя следующими способами.

1. По формуле $\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$, в соответствии с которой нужно вначале найти $\Delta_r H_T^0$ и $\Delta_r S_T^0$, а затем $\Delta_r G_T^0$. Для этого нам потребуются следующие данные: $\Delta_f H_{298,\text{гр.}}^0 = 0$, $\Delta_f H_{298,\text{алм.}}^0 = 1,83$ кДж/моль, $S_{298,\text{гр.}}^0 = 5,74$ Дж/(моль \cdot К), $S_{298,\text{алм.}}^0 = 2,37$ Дж/(моль \cdot К), а также зависимость теплоемкости обеих фаз углерода от температуры:

$$C_p(\text{графит}) = 16,86 + 4,77 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{8,54 \cdot 10^5}{T^2}$$

и

$$C_p(\text{алмаз}) = 9,12 + 13,22 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{6,19 \cdot 10^5}{T^2}.$$

В соответствии с уравнением Кирхгофа (7) получаем

$$\Delta_r H_{1000}^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{1000} \Delta_r C_p dT,$$

где

$$\Delta_r C_p = C_p(\text{алмаз}) - C_p(\text{графит}) = -7,74 + 8,45 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{2,35 \cdot 10^5}{T^2},$$

значит,

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{1000}^0 &= 1830 - 7,74 \cdot (1000 - 298) + \frac{8,45 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (1000^2 - 298^2) + \\ &+ 2,35 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{298} \right) = -307,3 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Стандартное изменение энтропии реакции при 1 000 К можно найти в соответствии с уравнением (17):

$$\Delta_r S_{1000}^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^{1000} \frac{\Delta_r C_p}{T} dT.$$

Подставим известные значения:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{1000}^0 &= -3,37 - 7,74 \cdot \ln \frac{1000}{298} + 8,45 \cdot 10^{-3} + \\ &+ \frac{2,35 \cdot 10^5}{2} \cdot \left(\frac{1}{1000^2} - \frac{1}{298^2} \right) = -13,9 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

Тогда $\Delta_r G^0(T) = -307,3 + 1000 \cdot 13,9 = 13593 \text{ Дж/моль}$.

2. С использованием **метода Темкина и Шварцмана**. Данный способ используется для упрощения процедуры вычисления $\Delta_r G_T^0$. Принимается, что

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^0 &= \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 - \\ &- T(\Delta_r a \cdot M_0 + \Delta_r b \cdot M_1 + \Delta_r c \cdot M_2 + \Delta_r c' \cdot M_{-2}), \end{aligned}$$

где $\Delta_r a$, $\Delta_r b$, $\Delta_r c$, $\Delta_r c'$ — алгебраическая разность коэффициентов, входящих в уравнение зависимости теплоемкости веществ от температуры, с учетом стехиометрических коэффициентов реакции, а M_0 , M_1 , M_2 , M_{-2} — функции, зависящие только от температуры, которые вычислены и приведены в таблице справочника. При 1 000 К функции M_n имеют следующие значения: $M_0(1\,000\text{ К}) = 0,5088$, $M_1(1\,000\text{ К}) = 0,2463 \cdot 10^3$, $M_{-2}(1\,000\text{ К}) = 0,2783 \cdot 10^{-5}$, поэтому для реакции графит \rightarrow алмаз можно записать:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{1000}^0 &= 1830 + 1000 \cdot 3,37 - 1000 \cdot (-7,74 \cdot 0,5088 + 8,45 \cdot 0,2463 + \\ &+ 2,35 \cdot 0,2783) = 6403 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Обратим внимание, что с увеличением температуры стандартная энергия Гиббса реакции увеличивается, т. е. переход графита в алмаз становится еще менее термодинамически выгодным, чем при комнатной температуре, значит, следует прикладывать еще большее давление на систему, чтобы сдвинуть равновесие вправо.

Воспользуемся последним вычисленным значением $\Delta_r G_{1000}^0$ превращения графита в алмаз для определения давления: $P - 10^5 > \frac{6403}{1,881 \cdot 10^{-6}} = 3,4 \cdot 10^9$ Па,

откуда видно, что давление, необходимое для осуществления перехода при 1 000 К, составляет не менее 34 000 атм. Вспомним, что при комнатной температуре это давление было не менее 15 000 атм.

Тем не менее, эксперименты, проводимые при давлении 427 000 атм и комнатной температуре, были неудачны. Объяснялось это тем, что скорость процесса очень мала, а время опыта было недостаточным. Успешные эксперименты по получению алмазов из графита проводятся при давлении около 70 000 атм и температуре 1 100 °С. Высокая температура в реакции необходима для ускорения диффузии атомов углерода к поверхности алмазного зародыша.

II. РАВНОВЕСИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

2.1. Константа равновесия газофазных химических реакций. Закон действующих масс

Рассмотрим простую реакцию $A \rightleftharpoons B$, протекающую в закрытой системе при постоянных значениях температуры и давления. Изменение полной энергии Гиббса системы при бесконечно малой глубине превращения $d\xi$ равно $dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi$. Откуда следует, что производная полной энергии Гиббса системы по химической переменной равна разности химических потенциалов компонентов с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \mu_B - \mu_A.$$

Величину производной энергии Гиббса системы по химической переменной $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$ в соответствии с правилами *IUPAC* неудачно обо-

значают как $\Delta_r G_T$, однако ее нельзя рассматривать как изменение энергии Гиббса системы при переходе системы из начального состояния в конечное состояние, равно изменению энергии Гиббса реакции $A \rightleftharpoons B$ только в том случае, когда 1 моль вещества А превращается в 1 моль вещества В при фиксированном составе системы. Это означает, что количества веществ А и В в реакции должны быть очень большими по сравнению с 1 молем. Иногда величину $-\Delta_r G_T$ называют **сродством химической реакции**, которая характеризует степень отклонения системы, не совершающей полезной работы, от состояния равновесия. В соответствии с уравнением (34) реакция находится в равновесии, если $\mu_B = \mu_A$ или $\Delta_r G_T = 0$; реакция самопроизвольно идет вправо, если $\mu_B < \mu_A$ или $\Delta_r G_T < 0$; и реакция самопроизвольно идет влево, если $\mu_B > \mu_A$ или $\Delta_r G_T > 0$.

При протекании более сложной химической реакции $\sum_i \nu_i A_i = 0$ при постоянной температуре получаем следующее общее выражение:

$$\Delta_r G_T = \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i, \quad (41)$$

для которого справедливы описанные выше условия для $\Delta_r G_T$, определяющие направление реакции: если $\Delta_r G_T = 0$, то система находится в равновесии; если $\Delta_r G_T < 0$, то реакция самопроизвольно идет вправо; если $\Delta_r G_T > 0$, то реакция самопроизвольно идет влево.

Рассмотрим газофазную реакцию в состоянии равновесия, в котором $\Delta_r G_T = 0$. Химический потенциал каждого компонента реакции определяется выражением (37), значит:

$$\sum_{i=1}^k \left[\mu_i v_i^0(T, P^0) + v_i RT \ln \left(\frac{\tilde{P}_i}{P^0} \right) \right] = 0,$$

где \tilde{P}_i — равновесное парциальное давление i -го компонента (параметр со значком « \sim », например давление, концентрация, количество молей и т. д., обозначает величину этого параметра в равновесии). Преобразуем сумму логарифмов давлений в логарифм произведения давлений и получим

$$\prod_i \left(\frac{\tilde{P}_i}{P^0} \right)^{v_i} = \exp \left(\frac{-\sum_{i=1}^k \mu_i v_i^0(T, P^0)}{RT} \right), \quad (42)$$

где $\prod_i \left(\frac{\tilde{P}_i}{P^0} \right)^{v_i}$ — произведение по всем компонентам отношений парциального

давления компонента в равновесной смеси к стандартному давлению компонента в степени, соответствующей стехиометрическому коэффициенту в химической реакции. Уравнение (42) представляет собой формулировку **закона действующих масс**. Видно, что справа стоит величина, зависящая только от температуры, но не зависящая от полного давления или от парциальных давлений компонентов. Поэтому как правая, так и левая части уравнения (42) представляют собой константу, которая зависит только от температуры и не зависит от условий проведения реакции при заданной температуре. Эта константа называется **константой равновесия** и обозначается как $K_p(T)$:

$$\prod_i \left(\frac{\tilde{P}_i}{P^0} \right)^{v_i} = K_p(T), \quad (43)$$

Если в вычислениях константы равновесия используют давления, выраженные в барах (или атмосферах), то $P^0 = 1$ бар и стандартное давление можно опустить. Тогда получаем, что

$$\prod_i \tilde{P}_i^{v_i} = K_p(T). \quad (44)$$

Величина $\sum_{i=1}^k v_i \cdot \mu_i^0(T, P^0)$ является стандартным изменением энергии Гиб-

бса системы, когда химическая переменная равна 1 моль, а все участники реакции находятся в стандартном состоянии:

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^0(T, P^0) = \Delta_r G^0(T, P^0). \quad (45)$$

$\Delta_r G^0(T, P^0)$ можно обозначить как $\Delta_r G_T^0$, значение которой при любой температуре вычисляют по уравнению

$$\Delta_r G_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T) - T \sum_i \nu_i S_i^0(T) = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 \quad (46)$$

либо методом Темкина – Шварцмана, что описано в конце 1-й главы.

В итоге получаем следующие формулы:

$$K_p(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}\right)$$

или

$$\ln K_p(T) = -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}. \quad (47)$$

Для примера рассчитаем константу равновесия реакции $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ при 298 К. Можно воспользоваться справочными значениями энергии Гиббса образования участников реакции при 298 К, тогда получим $\Delta_r G_{298}^0 = 2 \cdot 52,29 - 99,68 = 4,9$ кДж/моль, отсюда

$$K_p(298) = \exp\left(-\frac{4900}{8,31 \cdot 298}\right) = 0,138. \text{ Значит, давления газов } N_2O_4 \text{ и } NO_2, \text{ выра-}$$

женные в барах, в равновесии должны находиться в соотношении $\frac{\tilde{P}_{NO_2}^2}{\tilde{P}_{N_2O_4}} = 0,138$.

Теперь рассмотрим ту же газофазную реакцию, не находящуюся в состоянии равновесия, и допустим, что в момент приготовления реакционной смеси имеются как исходные, так и конечные реагенты с парциальными давлениями P_i . В соответствии с (41) получаем, что

$$\Delta_r G_T = \sum_{i=1}^k \left[\nu_i \mu_i^0(T, P^0) + \nu_i RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right) \right], \quad (48)$$

и если давления выражены в барах, то

$$\Delta_r G_T = \sum_{i=1}^k \left[\nu_i \mu_i^0(T, P^0) + \nu_i RT \ln P_i \right] = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^0(T, P^0) + RT \sum_{i=1}^k \ln P_i^{\nu_i}. \quad (49)$$

Подставим выражения (45) и представим сумму логарифмов как логарифм произведения:

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \prod_i P_i^{\nu_i}. \quad (50)$$

Величина $\prod_i P_i^{\nu_i}$ называется **произведением реакции**, которая в общем

случае может принимать любые значения в зависимости от условий проведения реакции. Поскольку

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln \prod_i \tilde{P}_i^{v_i} = -RT \ln K_p(T),$$

то, обозначая произведение реакции просто как $\prod_i P_i^{v_i}$ (аналогично обозначению K_p , индекс «р» означает, что произведение реакции выражено в давлениях), получим

$$\Delta_r G_T = -RT \ln K_p + RT \ln \prod_i P_i. \quad (51)$$

Выражения (48)–(51) являются формулировками одного и того же уравнения, называемого **уравнением изотермы химической реакции**. Это уравнение позволяет предсказать направление протекания реакции при заданных условиях, если известны парциальные давления всех реагентов и константа равновесия. Если при заданной температуре $P_p > K_p$, то $\Delta_r G_T > 0$ и самопроизвольное протекание реакции возможно в направлении образования исходных веществ, т. е. влево; при $P_p = K_p$, $\Delta_r G_T = 0$ — система находится в состоянии равновесия; а при $P_p < K_p$, $\Delta_r G_T < 0$ и самопроизвольное протекание реакции возможно в направлении образования продуктов, т. е. вправо.

Упражнение 14. В сосуде объемом 1 л при температуре 900 °С находится газ CO_2 при давлении 2 атм. Как будет меняться давление углекислого газа, если в сосуд постепенно вводить CaO ? Для реакции $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ при данной температуре стандартная энергия Гиббса равна нулю.

Различные выражения для константы равновесия

В некоторых ситуациях используют математические выражения для константы равновесия, отличные от (43) и (44). Если концентрацию i -го газа в смеси выражать в мольных (или молярных) долях

$$X_i = \frac{n_i}{N} = \frac{P_i}{P_{\text{общ.}}},$$

где n_i — количество молей i -го газа, N — общее количество молей газовой смеси, P_i — парциальное давление i -го газа, $P_{\text{общ.}}$ — общее давление в системе, то можно прийти к константе равновесия, определяемой через мольные доли

в равновесной смеси, $K_X = \prod_i \tilde{X}_i^{v_i} = \prod_i \left(\frac{\tilde{P}_i}{P_{\text{общ.}}} \right)^{v_i}$:

$$K_p = \prod_i \left(\frac{\tilde{P}_i}{P_i^0} \right)^{v_i} = \prod_i \left(\frac{\tilde{P}_i}{P_{\text{общ.}}} \cdot \frac{P_{\text{общ.}}}{P_i^0} \right)^{v_i} =$$

$$= \prod_i \left(\frac{\tilde{P}_i}{P_{\text{общ.}}} \right)^{v_i} \prod_i \left(\frac{P_{\text{общ.}}}{P_i^0} \right)^{v_i} = K_X \prod_i \left(\frac{P_{\text{общ.}}}{P_i^0} \right)^{v_i}.$$

Если давления выражены в барах, то после преобразования $\prod_i (P_{\text{общ.}})^{v_i} = P_{\text{общ.}}^{\Delta v}$ получим

$$K_p = K_X P_{\text{общ.}}^{\Delta v}.$$

Из этого следует

$$K_X = K_p P_{\text{общ.}}^{-\Delta v} = \exp \left[-\frac{\Delta_r G^0(T, P^0)}{RT} + \Delta v \ln \left(\frac{P_{\text{общ.}}}{P_i^0} \right) \right]. \quad (52)$$

Видно, что константа равновесия K_X , в отличие от K_p , зависит от полного давления системы.

Если реакция исследуется при постоянных температуре и объеме, то в расчетах часто используют молярную концентрацию (в моль/л):

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

а в качестве стандартного состояния выбирают $C_i^0 = 1$ М. Введем обозначение константы равновесия, выраженной через концентрации веществ в смеси:

$$K_C = \prod_i \left(\frac{\tilde{C}_i}{C_i^0} \right)^{v_i},$$

где \tilde{C}_i — концентрация i -го газа в равновесии. Тогда

$$K_p = \prod_i \left(\frac{\tilde{C}_i}{C_i^0} \cdot \frac{C_i^0 RT}{P_i^0} \right)^{v_i} = \prod_i \left(\frac{\tilde{C}_i}{C_i^0} \right)^{v_i} \prod_i \left(\frac{C_i^0 RT}{P_i^0} \right)^{v_i} = K_C \left(\frac{C^0 RT}{P^0} \right)^{\Delta v}. \quad (53)$$

Выражение константы K_C через энергетические параметры будет выглядеть следующим образом:

$$K_C = \exp \left[-\frac{\Delta_r G^0(T, P^0)}{RT} + \Delta v \ln \left(\frac{C^0 RT}{P^0} \right) \right]. \quad (54)$$

Следует обратить внимание, что если концентрации выражены в М, давления — в барах, $R = 8,31$ Дж/(моль·К), то величины стандартных концентраций и давления можно опустить, а выражения (53), (54) преобразовать так:

$$K_C = K_p (10^{-2} RT)^{-\Delta v} = \exp \left[-\frac{\Delta_r G^0(T, P^0)}{RT} + \Delta v \ln (10^{-2} RT) \right].$$

Если в химической реакции число частиц не меняется, т. е. $\Delta\nu = 0$, то

$$K_p = K_X = K_C. \quad (55)$$

Упражнение 15. Докажите, что в случае неизменного числа молей в реакции справедливо следующее выражение:

$$K_C = \exp \left[-\frac{\Delta_r F^0(T, C^0)}{RT} \right],$$

где $\Delta_r F^0(T, C^0)$ — стандартное изменение энергии Гельмгольца реакции при температуре T .

Решение задач по определению равновесного состава

Наиболее простые уравнения для расчета равновесного состава получают тогда, когда суммы стехиометрических коэффициентов в левой и правой частях химического уравнения одинаковы, т. е. $\Delta\nu = 0$. Допустим, при температуре T в объем V внесли вещества в исходных количествах $n_i^0 \cdot \Delta_r G_T^0$ реакции можно вычислить по формуле (46), воспользовавшись справочными данными, и из нее рассчитать величину K_p в соответствии с (47). Если глубина реакции в момент наступления равновесия равна ξ , то равновесные количества каждого вещества определяются как $n_i = n_i^0 + \xi \nu_i$. Нетрудно показать, что в случае неизменного количества частиц $K_X = \prod_i n_i^{\nu_i}$, тогда в соответствии с (55) получим

легко решаемое одно уравнение с одной неизвестной ξ :

$$K_p = \prod_i (n_i^0 + \xi \cdot \nu_i)^{\nu_i}.$$

Например, смешаем 1 моль H_2 и 0,5 молей I_2 и посмотрим, какой будет выход иодида водорода при 718 К. Из справочных данных находим, что для реакции $H_2 + I_2 = 2HI$ при 718 К $K_p = 45,7$, значит, $45,7 = \frac{(2\xi)^2}{(1-\xi)(0,5-\xi)}$. Отбра-

сывая значение ξ , не имеющее физического смысла, получаем $\xi = 0,46$ моль. Из этого находим равновесные количества веществ: $n_{H_2} = 0,54$, $n_{I_2} = 0,04$, $n_{HI} = 0,92$ молей. Можно вычислить молярные доли веществ в равновесной смеси: $X_{H_2} = \frac{0,54}{1,5} = 0,36$, $X_{I_2} = 0,03$, $X_{HI} = 0,61$, — и степени превращения

реагентов: $\alpha_{H_2} = \frac{0,46}{1} \cdot 100\% = 46\%$, $\alpha_{I_2} = \frac{0,46}{0,5} \cdot 100\% = 92\%$.

Немного сложнее получаются расчеты равновесного состава в системах, где протекают реакции с изменением числа частиц. В таких случаях необходимо учитывать, в каких условиях проходит реакция. Обычно рассматривают два

типа задач на расчет равновесного состава при протекании химической реакции: при постоянном объеме либо при постоянном давлении.

Если в ходе реакции меняется и то, и другое, то можно умозрительно разбить процесс на два перечисленных и провести их последовательно: вначале изменим давление при постоянном объеме и рассчитаем получающийся состав системы, который далее будет служить начальными количествами веществ; затем изменим объем при постоянном давлении и пересчитаем равновесный состав исходя из вычисленных значений начальных количеств реагентов.

Рассмотрим первый тип задач, в которых требуется определить равновесный состав, если известно, что при температуре T в объем V внесены вещества в исходных количествах n_i^0 . Например, введем 10^{-2} молей димера диоксида азота в сосуд объемом 1 л и дождемся наступления равновесия $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ при 298 К. В данной реакции $\Delta\nu = 1$, газы будем считать идеальными. Выше мы уже вычислили значение $K_p = 0,138$ при комнатной температуре, значит, $\frac{\tilde{P}_{NO_2}^2}{\tilde{P}_{N_2O_4}} = 0,138$. С другой стороны, количества веществ в равновесии будут $\tilde{n}_{N_2O_4} = 10^{-2} - \xi$, $\tilde{n}_{NO_2} = 2\xi$. Так как $V = \text{const}$, то парциальное давление каждого вещества пропорционально количеству вещества:

$$\tilde{P}_{N_2O_4} = \frac{(10^{-2} - \xi)RT}{V}, \quad \tilde{P}_{NO_2} = \frac{2\xi RT}{V}.$$

Тогда

$$\frac{\tilde{P}_{NO_2}^2}{\tilde{P}_{N_2O_4}} = \frac{4\xi^2}{(10^{-2} - \xi)} \cdot \frac{RT}{V} = \frac{4\xi^2}{(10^{-2} - \xi)} \cdot 24,4 = 0,138.$$

Решая квадратное уравнение и отбрасывая отрицательный корень, поскольку в начальный момент времени диоксида азота в системе не было и реакция не могла пойти влево, получаем $\xi = 0,0031$ моль. Отсюда в заданных условиях равновесные количества веществ $\tilde{n}_{N_2O_4} = 0,0069$ молей, $\tilde{n}_{NO_2} = 0,0062$ молей, а давления $\tilde{P}_{N_2O_4} = 0,168$ атм, $\tilde{P}_{NO_2} = 0,152$ атм.

Во втором типе задач вещества вносят в систему в начальных количествах n_i^0 при температуре T и поддерживают постоянным давление. Например, введем 10^{-2} молей N_2O_4 в сосуд и будем поддерживать общее давление в системе равное 1 атм при 298 К (можно представить, что наполнили воздушный шарик димером диоксида азота). В таком случае, когда меняется объем, нужно рассчитывать равновесный состав, пользуясь мольными долями веществ, поскольку парциальное давление компонента пропорционально его мольной доле:

$$\tilde{P}_{N_2O_4} = X_{N_2O_4} P_{\text{общ.}}, \quad \tilde{P}_{NO_2} = X_{NO_2} P_{\text{общ.}}.$$

Равновесные количества веществ по-прежнему будут $\tilde{n}_{N_2O_4} = 10^{-2} - \xi$, $\tilde{n}_{NO_2} = 2\xi$, однако общее количество частиц в процессе реакции меняется и в равновесии равно

$$\tilde{N} = \tilde{n}_{\text{N}_2\text{O}_4} + \tilde{n}_{\text{NO}_2} = 10^{-2} - \xi + 2\xi = 10^{-2} + \xi.$$

Отсюда находим мольные доли компонентов:

$$X_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{\tilde{n}_{\text{N}_2\text{O}_4}}{\tilde{N}} = \frac{10^{-2} - \xi}{10^{-2} + \xi}, \quad X_{\text{NO}_2} = \frac{\tilde{n}_{\text{NO}_2}}{\tilde{N}} = \frac{2\xi}{10^{-2} + \xi}.$$

Независимо от условий проведения реакции $\frac{\tilde{P}_{\text{NO}_2}^2}{\tilde{P}_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 0,138$, тогда подстав-

ляем в это уравнение выражения для парциальных давлений и получаем

$$\frac{4\xi^2 P_{\text{общ.}}}{(10^{-2} - \xi)(10^{-2} + \xi)} = \frac{4\xi^2}{10^{-4} - \xi^2} = 0,138.$$

Таким образом, глубина реакции равна $\xi = 0,0018$ молей. Видно, что при постоянном объеме степень диссоциации димера диоксида азота выше, чем при постоянном давлении при той же температуре: в первом случае $\alpha = \frac{\xi}{10^{-2}} \cdot 100 \% = 31 \%$, а во втором $\alpha = 18 \%$. Равновесные количества ве-

ществ при постоянном давлении будут $\tilde{n}_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,0082$ молей, $\tilde{n}_{\text{NO}_2} = 0,0036$ молей, зато парциальные давления будут больше, чем в первом случае: $\tilde{P}_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,69$ атм, $\tilde{P}_{\text{NO}_2} = 0,31$ атм.

Упражнение 16. Определите изменение объема шарика с димером диоксида азота в результате протекания реакции диссоциации при комнатной температуре, если исходно был внесен только N_2O_4 в количестве 10^{-2} молей.

2.2. Влияние температуры и давления на химическое равновесие.

Уравнение изобары реакции

Для определения зависимости константы равновесия химической реакции $\sum_i \nu_i A_i = 0$ от температуры при постоянном давлении

воспользуемся соотношением Гиббса – Гельмгольца (30), согласно которому

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 + T \left(\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T} \right)_P.$$

Из этого следует, что

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r G^0}{T} - \frac{\Delta_r H^0}{T}. \quad (56)$$

С другой стороны, можно продифференцировать $\Delta_r G^0$, выраженное через константу равновесия, по температуре и получить

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} (-RT \ln K_p) = -R \ln K_p - RT \frac{\partial \ln K_p}{\partial T}. \quad (57)$$

Объединим выражения (56) и (57) и получим выражение

$$\frac{\Delta_r G^0}{T} - \frac{\Delta_r H^0}{T} = -R \ln K_p - RT \frac{\partial \ln K_p}{\partial T},$$

в котором первые слагаемые в правой и левой частях равны. Из этого следует выражение

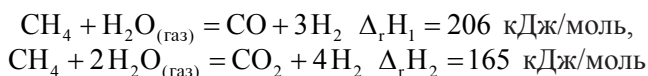
$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}. \quad (58)$$

Если считать, что стандартный тепловой эффект реакции не зависит от температуры в интервале температур $T_1 \div T_2$, то уравнение (58) легко интегрируется к виду

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (59)$$

Уравнения (58), (59) называются **уравнениями изобары Вант – Гоффа** в дифференциальном и интегральном виде соответственно. Согласно уравнению изобары влияние температуры на константу равновесия обуславливается знаком теплового эффекта. Если $\Delta_r H^0(T) > 0$ (эндотермический процесс), то константа равновесия будет расти при повышении температуры, т. е. равновесие будет смещаться в сторону образования продуктов реакции. Например, в реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\Delta_r H_1 = 206$ кДж/моль, поэтому в первой стадии промышленного процесса паровой конверсии метана температуру поднимают до 800 °С, чтобы сместить равновесие вправо. При $\Delta_r H^0(T) < 0$ (экзотермический процесс) константа равновесия уменьшается при увеличении температуры, значит, равновесие будет смещаться в сторону исходных веществ. Например, во второй стадии паровой конверсии метана $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\Delta_r H_1 = -41$ кДж/моль, поэтому температуру необходимо снижать с 800 °С до 350 °С, чтобы равновесие не сдвигалось в сторону CO и H_2O .

При одинаковом знаке теплового эффекта влияние температуры будет сказываться на константе равновесия тем сильнее, чем больше абсолютная величина теплового эффекта. Например, при протекании двух параллельных реакций



константа равновесия первой реакции будет увеличиваться с ростом температуры значительно, чем второй реакции, так как $\Delta_r H_1 > \Delta_r H_2$.

Если $\Delta_r H^0(T) = 0$, то температура не оказывает влияния на химическое равновесие.

Качественные выводы о влиянии температуры на химическое равновесие могут быть получены из **принципа Ле Шателье**, предложенного в 1884 году французским химиком А.Л. Ле Шателье и в 1887 году немецким физиком К.Ф. Брауном: «Внешние воздействия, выводящие термодинамическую систему из состояния устойчивого равновесия, вызывают в ней протекание процессов, которые уменьшают влияние этих внешних возмущений». Если в результате протекания реакции тепло выделяется, то увеличение температуры должно приводить к смещению равновесия в сторону исходных продуктов, чтобы уменьшить тепловыделение. Если же в реакции тепло поглощается, то вследствие повышения температуры равновесие будет смещать в сторону образования продуктов.

Выражение (59) позволяет вычислить константу равновесия при любой температуре температурного интервала $T_1 \div T_2$, если известно значение K_p при другой температуре этого же интервала. Если известны значения констант равновесия при двух или более температурах, то можно вычислить тепловой эффект реакции.

Например, если реакция осуществляется только при высоких температурах, то непосредственное калориметрическое определение теплового эффекта затруднено. В таких случаях используют зависимость логарифма константы равновесия от температуры. Если считать, что $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ не зависят от температуры в интервале $T_1 \div T_2$, то зависимость константы равновесия примет следующий вид:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$$

или

$$\lg K_p = \frac{A}{T} + B, \quad (60)$$

где

$$A = -\frac{\Delta_r H^0}{2,303 \cdot R} \text{ и } B = \frac{\Delta_r S^0}{2,303 \cdot R}.$$

Согласно уравнению (60) зависимость $\lg K_p$ от обратной температуры выражается прямой линией, тангенс угла наклона которой равен A ; отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен B . Тогда $\Delta_r H^0 = -2,303 \cdot R \cdot A$, а $\Delta_r S^0 = 2,303 \cdot R \cdot B$. На рис. 12 приведена зависимость логарифма константы равновесия реакции синтеза аммиака из водорода и азота от обратной температуры в интервале 298÷1400 К. Экспериментальная зависимость хорошо описывается прямой $\lg K_p = \frac{2788}{T} - 6,5$. Значит, для данного температурного интер-

вала

$$\Delta_r H^0 = -2,303 \cdot 8,31 \cdot 2788 = -53400 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta_r S^0 = -2,303 \cdot 8,31 \cdot 6,5 = -124,4 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.$$

Из рис. 12 видно, что с увеличением температуры константа равновесия экзотермической реакции синтеза аммиака уменьшается, чего и следовало ожидать в соответствии с принципом Ле Шателье.

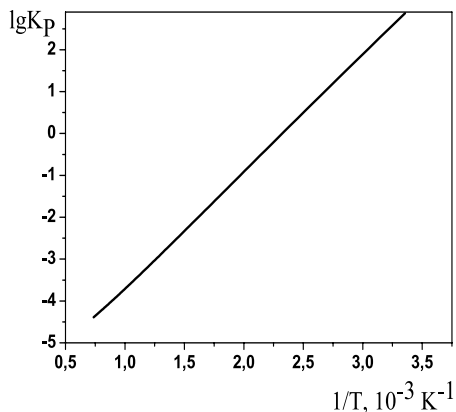


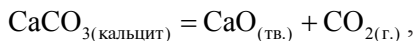
Рис. 12. Зависимость логарифма константы равновесия реакции синтеза аммиака $1,5\text{H}_2 + 0,5\text{N}_2 = \text{NH}_3$ от температуры

Перейдем теперь к рассмотрению зависимостей констант равновесия газо-фазных реакций от давления. В случае идеальных газов величина K_p не зависит от давления. Однако это не означает, что с изменением общего давления не может меняться относительный химический состав равновесной смеси. Как мы видели ранее, константа равновесия, выраженная через мольные доли, зависит от общего давления следующим образом (52): $K_x = K_p P_{\text{общ.}}^{-\Delta v}$. Значит, если реакция идет с увеличением числа молей ($\Delta v > 0$), то увеличение общего давления приведет к уменьшению относительного содержания продуктов реакции. Равновесие будет смещаться влево в соответствии с принципом Ле Шателье: на увеличение общего давления система реагирует уменьшением числа частиц. Если в реакции число молей уменьшается, то увеличение давления будет способствовать увеличению доли продуктов. Например, в реакции синтеза аммиака $\Delta v = -1$ и $K_x = K_p P$, поэтому повышение давления приводит к сдвигу равновесия в сторону образования продукта реакции, что используется в промышленности для получения аммиака.

2.3. Химическое равновесие в гетерофазных системах

Основная особенность вывода уравнения равновесия для гетерофазных систем заключается в том, что необходимо учитывать зависимость химического потенциала от давления и температуры для всех участников реакции, находящихся в разных фазах.

Рассмотрим это на примере равновесия



в котором участвуют две твердые фазы и газ. Как и в случае гомогенной газофазной реакции, о направлении процесса можно судить по знаку $\Delta_r G = \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i$. Используя выражения для химических потенциалов твердого тела (50) и газа (53), можно записать, что

$$\mu_{\text{CaCO}_3} = \mu_{\text{CaCO}_3}^0 + \bar{V}_{\text{CaCO}_3} (P - P^0),$$

$$\mu_{\text{CaO}} = \mu_{\text{CaO}}^0 + \bar{V}_{\text{CaO}} (P - P^0),$$

$$\mu_{\text{CO}_2} = \mu_{\text{CO}_2}^0 + RT \ln f_{\text{CO}_2}.$$

Следовательно, в положении равновесия

$$\Delta_r G = \mu_{\text{CaO}}^0 + \bar{V}_{\text{CaO}} (P - P^0) + \mu_{\text{CO}_2}^0 + RT \ln f_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{CaCO}_3}^0 - \bar{V}_{\text{CaCO}_3} (P - P^0) = 0.$$

Последнее уравнение преобразуется к виду

$$(\bar{V}_{\text{CaO}} - \bar{V}_{\text{CaCO}_3})(P - P^0) + RT \ln f_{\text{CO}_2} = -(\mu_{\text{CO}_2}^0 + \mu_{\text{CaO}}^0 - \mu_{\text{CaCO}_3}^0) = -\Delta_r G^0.$$

Из справочных данных известно, что при 298 К

$$\Delta_r G^0 = 129,42 \text{ кДж/моль},$$

$$\bar{V}_{\text{CaCO}_3} = 36,934 \text{ см}^3/\text{моль},$$

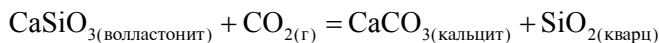
$$\bar{V}_{\text{CaO}} = 16,494 \text{ см}^3/\text{моль},$$

из чего следует, что значение $(\bar{V}_{\text{CaCO}_3} - \bar{V}_{\text{CaO}})(P - P^0) = \Delta_r \bar{V}_{\text{тв.}} (P - P^0)$ при малых давлениях меньше $\Delta_r G^0$ в 10^{-5} раз. Поэтому при малых давлениях отклонением химического потенциала твердых тел от стандартного значения можно пренебречь. Фугитивность газа при таких условиях можно приравнять к давлению. Тогда равновесное давление углекислого газа в реакции разложения карбоната кальция при малых давлениях выражается следующим образом:

$$P_{\text{CO}_2} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right), \text{ если давление выражено в барах. Обратите внимание, что}$$

в таких случаях сохраняется понятие константы равновесия, в которую входят значения давления газообразных участников реакции: $K_p = P_{\text{CO}_2}$.

В случае больших давлений, воздействующих на твердую фазу, например при литостатическом давлении на глубинах несколько десятков километров, пренебрегать отклонением химического потенциала твердых тел от стандартного значения нельзя, а также необходимо учитывать неидеальность газов. Например, определим направление гетерофазной реакции



при температуре 327 °С и литостатическом давлении 1 000 бар в зависимости от парциального давления углекислого газа. Уравнение изотермы химической реакции выглядит так:

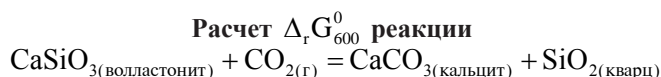
$$\Delta_r G_T = \mu_{\text{CaCO}_3}^0 + \bar{V}_{\text{CaCO}_3} (P - P^0) + \mu_{\text{SiO}_2}^0 + \bar{V}_{\text{SiO}_2} (P - P^0) - \\ - \mu_{\text{CaSiO}_3}^0 - \bar{V}_{\text{CaSiO}_3} (P - P^0) - RT \ln f_{\text{CO}_2},$$

оно переходит в

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + \Delta_r \bar{V}_{\text{тв.}} (P - P^0) - RT \ln f_{\text{CO}_2},$$

где $\Delta_r \bar{V}_{\text{тв.}} = \bar{V}_{\text{CaCO}_3} + \bar{V}_{\text{SiO}_2} - \bar{V}_{\text{CaSiO}_3}$. Вначале с помощью справочных данных и метода Темкина – Шварцмана рассчитаем стандартное изменение энергии Гиббса реакции при 600 К (табл. 4).

Таблица 4



T = 600 К	CaSiO ₃	CO ₂	CaCO ₃	SiO ₂	Δ _r	
v	–1	–1	1	1	0	
Δ _r H ₂₉₈ ⁰ , кДж/моль	–1634,77	–393,51	–1207,37	–910,70	–89,79	
S ₂₉₈ ⁰ Дж/(К·моль)	81,03	213,79	91,71	41,46	–161,65	
a	111,46	44,22	99,55	44,60	–11,53	M ₀ = 0,1962
b · 10 ³	15,06	8,79	27,14	37,75	41,04	M ₁ = 0,0759 · 10 ^{–3}
c' · 10 ^{–5}	27,28	8,62	21,48	10,02	–4,4	M _{–2} = 0,1423 · 10 ⁵
$\Delta_r G_{600}^0 = -89790 - 600(-161,65) - \\ 600(-11,53 \cdot 0,1962 + 41,04 \cdot 0,0759 - 4,4 \cdot 0,1423) = 7064 \text{ Дж / моль}$						

Далее для расчета $\Delta_r \bar{V}_{\text{тв.}} = \bar{V}_{\text{CaCO}_3} + \bar{V}_{\text{SiO}_2} - \bar{V}_{\text{CaSiO}_3}$ воспользуемся справочными данными о мольных объемах (табл. 5).

Таблица 5

Стандартные мольные объемы твердых CaCO₃, SiO₂, CaSiO₃ при 298 К

	CaCO ₃	SiO ₂	CaSiO ₃
\bar{V}_{298}^0 , см ³ /моль	36,934	22,688	39,93

Поскольку объем твердых веществ в связи с изменением температуры и давления меняется незначительно и это изменение примерно одинаково для большей части твердых веществ, то можно считать, что молярные объемы волластонита и кальцита при 600 К и повышенном давлении равны их молярным объемам при 298 К и стандартном давлении: $\bar{V}(600 \text{ К}, P) = \bar{V}_{298}^0$. Тогда $\Delta_r \bar{V}_{\text{ТВ.}} = 22,692 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$; а в соответствии с рис. 9 можно сделать еще одно допущение о том, что фугитивность углекислого газа при 1 000 бар равна его парциальному давлению: $f_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2}$. В итоге уравнение изотермы реакции приводится к следующему виду:

$$\Delta_r G_T = 7064 + 22,692 \cdot 10^{-6} \cdot (1000 - 1) \cdot 10^5 - 4986 \cdot \ln P_{\text{CO}_2} = 9331 - 4986 \cdot \ln P_{\text{CO}_2}.$$

Из этого получаем, что при парциальном давлении газа $P_{\text{CO}_2} > 6,5$ бар устойчивыми фазами являются продукты реакции (кальцит и кварц), при $P_{\text{CO}_2} < 6,5$ бар — волластонит, а при давлении $P_{\text{CO}_2} = 6,5$ бар все фазы находятся в равновесии.

В случае гетерофазной реакции, в которой участвуют только твердые вещества, например в рассмотренном в разделе 1.5 переходе графита в алмаз, понятия константы равновесия не существует. О направлении протекания процесса судят по сродству химической реакции, учитывая зависимость химических потенциалов от температуры и давления. Если система находится при стандартном давлении, то при $\Delta_r G_T^0 < 0$ реакция идет в сторону образования продуктов, при $\Delta_r G_T^0 > 0$ — в сторону образования исходных веществ, а при $\Delta_r G_T^0 = 0$ фазы находятся в равновесии. Поскольку химический потенциал вещества является интенсивным параметром, т. е. не зависит от количества вещества, то реакция будет самопроизвольно идти до исчерпания какого-либо из реагентов.

Упражнение 17. Найдите равновесный состав системы, в которой протекает реакция $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4$ при 298 К и стандартном давлении, если в начальный момент было взято 1 моль FeO и 2 моля Fe_2O_3 .

Часто необходимо делать быстрые оценки температуры, при которой происходит смещение (или сдвиг) химического равновесия от состояния с преобладанием одного вида реагентов к состоянию с преобладанием реагентов другого вида. Наиболее явно такой сдвиг проявляется при изменении знака величины $\Delta_r G^0$ в твердофазных реакциях. Температуру T^* , при которой $\Delta_r G_T^0 = 0$, часто называют **температурой сдвига химического равновесия**. Очевидно, что

$$T^* = \frac{\Delta_r H_{T^*}^0}{\Delta_r S_{T^*}^0}.$$

Для приближенных оценок T^* часто можно пренебречь температурной зависимостью $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$, поскольку поправки на теплоемкость обычно малы по сравнению с самой величиной теплового эффекта типичной химической реакции (десятки–сотни кДж/моль) и изменением энтропии в ходе химического превращения (десятки–сотни Дж/(моль·К)). В этом случае справедлива достаточно корректная оценка

$$T^* \approx \frac{\Delta_r H_{298}^0}{\Delta_r S_{298}^0},$$

позволяющая напрямую использовать первичные данные физико-химических справочников.

III. ОСНОВЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

3.1. Понятия и определения статистической термодинамики

Выше мы рассмотрели законы классической термодинамики, которые управляют химическими процессами на макроскопическом уровне. Однако в этих законах ничего не говорится о том, что происходит на микроскопическом или атомарном уровне. Эти два крайних случая связывает статистическая механика — теория, основанная Людвигом Больцманом в конце XIX века. Поскольку теория предшествовала открытию квантовой механики, основывалась она на классических представлениях о движении и взаимодействии молекул. Главное отличие от классической термодинамики, в которой энергия является непрерывной функцией, состоит в том, что энергия частицы может принимать только определенные разрешенные значения, иными словами, считают, что частица находится на так называемом уровне энергии из некоторого ряда возможных уровней.

В пункте 1.3 мы уже сталкивались с элементами статистической термодинамики при определении энтропии (10): $S = k \cdot \ln \Omega$, где Ω — термодинамическая вероятность, или число микросостояний. Рассмотрим более подробно понятия статистической термодинамики на простейшем примере системы, имеющей три уровня энергии и состоящей из двух частиц (рис. 13).

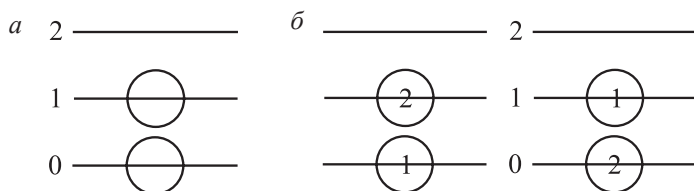


Рис. 13. Схема простой трехуровневой системы: *a* — из неразличимых частиц в состоянии (1,1,0); *б* — из различимых частиц в том же состоянии (1,1,0)

Состояние, изображенное на рис. 13, обозначается как (1,1,0), поскольку первый и второй уровни заполнены, а третий — пустой, это значит, что одна частица имеет энергию U_0 , а другая — U_1 . Если возбудить частицу с энергией U_1 , то ее энергией станет U_2 , и система будет характеризоваться другим состоянием — (1,0,1). В случае различимых частиц состояние (1,1,0) с энергией $U_0 + U_1$ может реализоваться двумя способами (см. рис. 13, б), каждый из которых представляет собой микросостояние. Таким образом, **число микросостояний** — это число способов расположения различимых частиц по уровням энергии при заданном макросостоянии системы. Когда число частиц и количество

уровней энергии малы, мы можем получить число микросостояний с помощью простых перестановок частиц по уровням. Однако при большом числе частиц и уровней необходим более общий путь вычисления числа микросостояний. Этот путь выведен в теории вероятностей, и он приводит к формуле

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_{i=1}^k n_i!}, \quad (61)$$

где k — число уровней энергии, N — общее число частиц, n_i — число частиц на i -м уровне. Очевидно, что

$$N = \sum_{i=1}^k n_i.$$

Напомним, что $N! = N \cdot (N-1) \cdot (N-2) \cdot (N-3) \cdot \dots \cdot 2 \cdot 1$.

Также важно знать, что $0! = 1$, следовательно, незаселенные уровни не влияют на число микросостояний.

Зная термодинамическую вероятность системы, можно определить ее абсолютную энтропию. Например, найдем термодинамическую вероятность состояния системы $(3, 2, 1, 0, 0)$, которая состоит из шести частиц и пяти уровней энергии (рис. 14):

$$\Omega = \frac{6!}{3!2!1!0!0!} = \frac{720}{6 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1} = 60.$$

Отсюда, пользуясь формулой Больцмана (10), вычислим энтропию такой системы: $S = 1,38066 \cdot 10^{-23} \cdot \ln 60 = 5,65 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. Значение энтропии мало, поскольку система состоит из шести частиц.

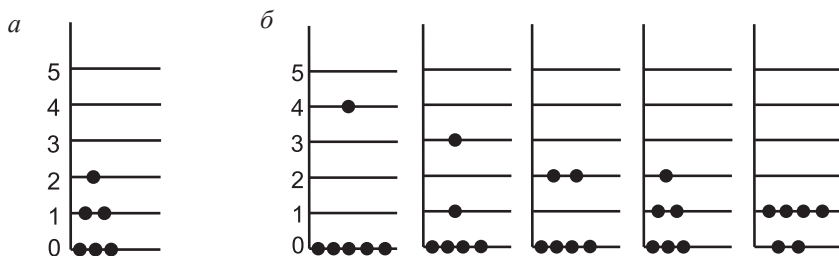


Рис. 14. Пятиуровневая система из шести частиц: a — в состоянии $(3, 2, 1, 0, 0)$; $б$ — пять возможных способов реализации системы, обладающей энергией $4 \cdot 10^{-20}$ Дж

Экспериментальные оценки абсолютной энтропии твердого монооксида углерода CO при температуре, близкой к абсолютному нулю, показали, что $S = 5,7$ Дж/(К·моль), что находится в противоречии с третьим постулатом термодинамики, в котором утверждается, что при абсолютном нуле число микросостояний равно 1, а $S = 0$. Однако в этом факте нет нарушения третьего закона термодинамики! Объяснение ненулевой экспериментально измеренной энтро-

пии СО при 0 К заключается в следующем. Энергетически выгодное положение молекул СО относительно друг друга — это параллельное расположение дипольных моментов, которое можно схематично изобразить так: $:C=O :C=O$. Однако при температурах, отличных от нуля, наблюдается дезорганизация молекул, когда они могут располагаться еще и антипараллельно: $:C=O O=C:$. Очевидно, что при неодинаковой ориентации молекул число микросостояний больше, чем в случае с их одинаковой ориентацией. Когда твердое вещество остужают до абсолютного нуля, дезорганизованное состояние «замораживается», т. е. молекулам нужно преодолеть потенциальный барьер для изменения ориентации и перехода в более выгодное состояние, поэтому такой переход может потребовать очень много времени, а измеряемая энтропия при 0 К окажется не равной нулю. Таким образом, возможно кинетическое торможение в метастабильном состоянии. Из значения 5,7 Дж/(К·моль) можно вычислить число микросостояний: $\Omega = \exp\left(\frac{5,7}{8,31}\right) = 2$, что, как и пред-

полагалось, соответствует двум микросостояниям (двум возможным ориентациям молекул) в твердом СО.

Теперь представим себе, что в системе (см. рис. 14, а) уровни энергии располагаются равномерно через $1 \cdot 10^{-20}$ Дж, начиная с нулевого уровня, имеющего энергию 0 Дж. Внутренняя энергия изображенной системы равна $4 \cdot 10^{-20}$ Дж. Возможны ли другие состояния данной системы с такой же энергией? Да, возможно пять способов распределения частиц по уровням энергии, дающие в сумме $4 \cdot 10^{-20}$ Дж (см. рис. 14, б). Однако все они имеют различную термодинамическую вероятность реализации, разные энтропию и свободную энергию. Рассчитаем эти параметры при комнатной температуре 298 К по формулам

$$\Omega = \frac{6!}{n_1! \cdot n_2! \cdot n_3! \cdot n_4! \cdot n_5!} \quad (61),$$

$$S = 1,38066 \cdot 10^{-23} \cdot \ln \Omega \quad (10) \text{ и } F = U - TS \quad (21).$$

Состояние	Ω	$S, 10^{-20}$ Дж/К	$U, 10^{-20}$ Дж	$F, 10^{-20}$ Дж
1	6	2,47	4,00	3,26
2	30	4,70	4,00	2,60
3	15	3,74	4,00	2,89
4	60	5,65	4,00	2,32
5	15	3,74	4,00	2,89

Видно, что наибольшую термодинамическую вероятность имеет система в четвертом состоянии, в котором энтропия максимальна, а свободная энергия минимальна. Кроме того, поскольку внутренняя энергия всех систем одинакова, данный вывод не зависит от температуры.

Для систем, состоящих из небольшого количества частиц, можно следовать вышеописанному методу перебора возможных состояний с заданной энергией, чтобы находить преимущественное распределение частиц, при котором свободная энергия минимизируется. Однако для реальных систем, в которых количество частиц порядка числа Авогадро, данный метод неприемлем. В таких случаях используют **распределение Больцмана**, которое выглядит следующим образом:

$$n_i = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{U_i}{k_A \cdot T}\right), \quad (62)$$

где n_i , n_0 — число частиц на i -м и 0-м уровнях соответственно, U_i — внутренняя энергия на i -м уровне. Поскольку вероятность обнаружить частицу на i -м уровне равна количеству частиц на этом уровне, деленному на общее количество частиц, то из уравнения (62) следует, что 1) данное состояние тем более вероятно, чем ниже его уровень энергии; 2) при температурах близких к абсолютному нулю все молекулы переходят на низший энергетический уровень; 3) с ростом температуры увеличивается вероятность высоких уровней энергии; 4) при очень высоких температурах, когда $T \gg \frac{\Delta U}{k_A}$, где ΔU — разница

энергии между i -м и $(i+1)$ -м уровнями, распределение приближается к равномерному (рис. 15).

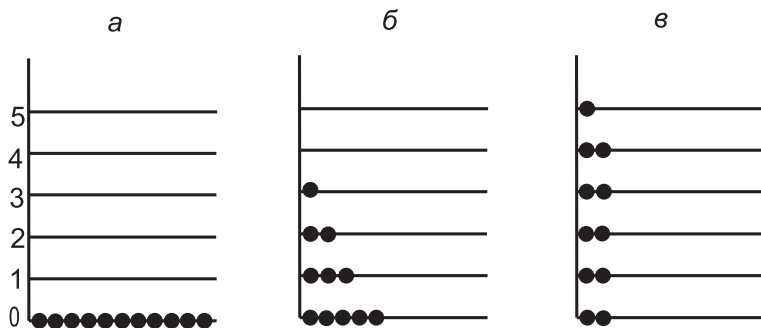


Рис. 15. Схематичное изображение заполнения уровней энергии при различных температурах: а — $T = 0$; б — $T \approx \frac{\Delta U}{k_A}$; в — $T \gg \frac{\Delta U}{k_A}$

Напомним, что данное распределение можно применять только при большом количестве частиц. Например, было бы неверным использовать его для вычисления энтропии и свободной энергии системы, изображенной на рис. 14.

Некоторые уровни энергии могут быть близкими настолько, что их нельзя различить. Поэтому их объединяют, приписывая им **статистический вес** g_i , равный числу уровней с одинаковой энергией U_i . Величину g_i можно рассматривать как мультиплетность или «вырождение» данного энергетического

уровня, проявляющуюся вследствие каких-либо возмущающих факторов, например действия соседних частиц. Статистический вес является вероятностью состояния с энергией U_i , так как в случае возможности осуществить это состояние g_i способами, оно будет в g_i раз вероятнее, чем при отсутствии вырождения. Тогда число частиц на уровне энергии U_i равно $g_i \cdot n_i$. Если общее число молекул равно N , то

$$N = \sum n_i g_i = g_0 \cdot n_0 + g_1 \cdot n_0 \cdot e^{-\frac{U_1}{k_A T}} + g_2 \cdot n_0 \cdot e^{-\frac{U_2}{k_A T}} + g_3 \cdot n_0 \cdot e^{-\frac{U_3}{k_A T}} + \dots$$

Величина

$$Q = \sum g_i \cdot e^{-\frac{U_i}{k_A T}} \quad (63)$$

характеризует число уровней энергии, заселенных при данной температуре, и называется **статистической суммой** (или суммой состояний, или функцией распределения). Вероятность найти систему в i -м состоянии можно определить, учитывая, что вероятность найти систему во всем диапазоне доступных энергий равна единице:

$$W_i = \frac{g_i \cdot e^{-\frac{U_i}{k_A T}}}{\sum_i g_i \cdot e^{-\frac{U_i}{k_A T}}} = \frac{g_i \cdot e^{-\frac{U_i}{k_A T}}}{Q}.$$

Реальные системы содержат большое количество одинаковых частиц, поэтому задача вычисления статсуммы всей системы Q сводится к нахождению статсуммы отдельной частицы, обозначаемой как q .

3.2. Вычисление полной статсуммы системы

Рассмотрим идеальный газ невзаимодействующих одинаковых молекул. Все молекулы неразличимы, они свободно перемещаются по системе, меняя свое положение относительно друг друга. Состояния, получаемые перестановкой молекул, также будут неразличимы. Кроме того, заселение уровней в одной молекуле не зависит от заселения уровней в другой молекуле. Тогда, если известна статсумма одной молекулы q , то статсумма всей системы выражается следующим образом:

$$Q = \frac{q^N}{N!}. \quad (64)$$

Если бы мы рассматривали твердое тело, например кусок металла, то атомы были бы различимы, так как они связаны с определенным положением в кристаллической решетке и не могут свободно перескакивать с одного места на другое. Таким образом, каждый атом можно отличить по координатам положения. В твердом теле полная статсумма выглядит так:

$$Q = q^N.$$

Если газ представляет собой смесь двух типов молекул, то полная статсумма равна

$$Q = \frac{q_1^{N_1}}{N_1!} \cdot \frac{q_2^{N_2}}{N_2!},$$

где q_1 и q_2 — статсуммы молекул первого и второго типов, а N_1 и N_2 — количество молекул первого и второго типов соответственно.

Энергию молекулы можно разделить на энергию поступательного движения и внутримолекулярную энергию, обусловленную вращательным и колебательным движениями, а также электронным и ядерным состоянием. Если эти отдельные виды энергии независимы, то полную энергию молекулы можно представить так:

$$U = U_{\text{пост.}} + U_{\text{вращ.}} + U_{\text{кол.}} + U_{\text{эл.}} + U_{\text{яд.}}$$

Тогда статсумма молекулы является произведением статсумм отдельных видов движения:

$$q = q_{\text{пост.}} \cdot q_{\text{вращ.}} \cdot q_{\text{кол.}} \cdot q_{\text{эл.}} \cdot q_{\text{яд.}} \quad (65)$$

Теперь перейдем к расчету статсуммы молекулы по отдельным видам энергии.

3.3. Поступательная статсумма

Для вычисления поступательной статсуммы молекулы надо знать уровни энергии поступательного движения. С помощью решения уравнения Шредингера для частицы, движущейся в кубическом сосуде с длиной ребра l , получаем для энергии уровня j формулу

$$U_{\text{пост.}j} = \frac{h^2}{8ml^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2),$$

где n_x, n_y, n_z — квантовые числа в каждом из трех направлений, которые принимают значение от 1 до ∞ .

Рассмотрим, сколько потребуется энергии, чтобы возбудить атом водорода с массой $m = 1,674 \cdot 10^{-24}$ г, который находится в кубическом сосуде с ребром 1 м, из основного состояния ($n_x = 1, n_y = 1, n_z = 1$) в первое возбужденное состояние ($n_x = 2, n_y = 1, n_z = 1$). Поскольку возбуждение происходит только по направлению x , то можно сразу перейти к изменению энергии только в одном направлении:

$$\Delta U = \frac{(2^2 - 1^2) \cdot (6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})^2}{8 \cdot (1,674 \cdot 10^{-27} \text{ кг}) \cdot (1 \text{ м})^2} = 9,85 \cdot 10^{-41} \text{ Дж}.$$

Из этого видно, что разница в уровнях энергии поступательного движения очень мала.

Поступательная статсумма молекулы выглядит следующим образом:

$$q_{\text{пост.}} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8ml^2k_B T}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)} = \left(\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2 n^2}{8ml^2k_B T}} \right)^3. \quad (66)$$

Поскольку уровни энергии поступательного движения находятся очень близко друг к другу, сумму в уравнении (66) можно заменить интегралом:

$$q_{\text{пост.}} = \left(\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2 n^2}{8ml^2k_B T}} \right)^3 = \left(\int_1^{\infty} e^{-\frac{h^2 n^2}{8ml^2k_B T}} dn \right)^3.$$

Кроме того, можно перейти от интеграла по n от 1 до ∞ к интегралу по n от 0 до ∞ и получить стандартный интеграл, значение которого дано в математическом справочнике:

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

Тогда

$$q_{\text{пост.}} = \left(\int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2 n^2}{8ml^2k_B T}} dn \right)^3 = \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V, \quad (67)$$

где m — масса молекулы в кг, T — температура в К, V — объем, в котором находятся молекулы, в м^3 .

Найдем поступательную статсумму молекулы кислорода при 273,15 К, находящейся в объеме 22,414 дм^3 . Сначала пересчитаем массу одного моля кислорода в единицах СИ: $m = \frac{32 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 5,32 \cdot 10^{-26}$ кг. Затем найдем статсумму:

$$q_{\text{пост.}} = \left(\frac{2 \cdot 3,14 \cdot 5,32 \cdot 10^{-26} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273,15}{(6,63 \cdot 10^{-34})^2} \right)^{3/2} \cdot 22,414 \cdot 10^{-3} = 3,43 \cdot 10^{30}.$$

Таким образом, при 0 °С в молекуле кислорода заселено огромное количество уровней поступательного движения.

3.4. Вращательная статсумма

Рассмотрим вращающуюся молекулу, которая состоит из двух разных атомов с массами m_1 и m_2 . Свойства вращения и, значит, уровни энергии такой молекулы определяются **моментом инерции**, который в общем случае равен сумме произведений элементарных масс m_i на квадрат их расстояний до центра масс x_i :

$$I = \sum_{i=1}^N m_i x_i^2.$$

I — это мера инертности тела во вращательном движении вокруг оси, подобно тому как масса тела — мера его инертности в поступательном движении. Для двухатомной молекулы момент инерции легко вычислить по формуле

$$I = \mu r^2, \quad (68)$$

где $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ — приведенная масса системы, r — длина связи в молекуле.

Из решение уравнения Шредингера для свободно вращающейся молекулы получаем следующее выражение для уровней энергии:

$$U_{\text{вращ.}j} = BJ(J+1), \quad (69)$$

где B — вращательная постоянная, которая зависит от момента инерции

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}, \quad (70)$$

а J — это вращательное квантовое число, принимающее значение целого числа от 0 до ∞ . Строго говоря, B не является константой в действительности, поскольку длина связи зависит от состояния молекулы. Однако часто можно считать молекулу **жестким ротатором**, когда длина связи, момент инерции не зависят от энергетического состояния. В выражении (70) вращательная постоянная дана в энергетических единицах измерения Дж. Как правило, в справочниках приводят B в частотных единицах, например см^{-1} . Очевидно, что $B(\text{Дж}) = B(\text{см}^{-1}) \cdot hc$.

Набор возможных уровней вращательного движения показан на рис. 16. Следует обратить внимание на то, что вращательные уровни вырождены с мультиплетностью $g_j = 2J + 1$.

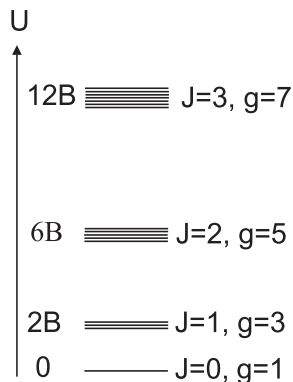


Рис. 16. Вращательные уровни энергии для жесткой двухатомной молекулы

Если подставить (69) в уравнение (63), то получится вид вращательной статсуммы жесткой **двухатомной гетероядерной** молекулы:

$$q_{\text{вращ.}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \cdot e^{-\frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I k_B T}}. \quad (71)$$

Аналогично поступательному движению, разница между вращательными уровнями обычно также очень мала в сравнении с $k_B T$, значит, суммирование снова можно заменить интегрированием, чтобы упростить вычисления. Однако это верно только для молекул с большими моментами инерции, например для молекул с тяжелыми атомами или большими длинами связи. В общем случае, вна-

чале мы должны сравнить величину $\Delta U_{\text{вращ.}}$ с тепловой энергией при данной температуре и после этого проводить вычисления вращательной статсуммы. Для этого введем понятие характеристической вращательной температуры:

$$\theta_{\text{вращ.}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B}. \quad (72)$$

Если $\theta_{\text{вращ.}} \ll T$, то $\Delta U_{\text{вращ.}} \ll k_B T$ и можно использовать интеграл вместо суммы (71):

$$q_{\text{вращ.}} = \int_0^{\infty} (2J+1) \cdot e^{-\frac{J(J+1)\theta_{\text{вращ.}}}{T}} dJ.$$

Для того чтобы вычислить интеграл, произведем замену переменных $x = J(J+1)$, $dx = (2J+1)dJ$:

$$q_{\text{вращ.}} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{вращ.}}}{T} x} dx = \left[-\frac{T}{\theta_{\text{вращ.}}} e^{-\frac{\theta_{\text{вращ.}}}{T} x} \right]_0^{\infty}.$$

Подставим пределы интегрирования и получим конечный результат:

$$q_{\text{вращ.}} = \frac{T}{\theta_{\text{вращ.}}} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2}. \quad (73)$$

В случае $\theta_{\text{вращ.}} \geq T$, $\Delta U_{\text{вращ.}} \geq k_B T$ необходимо учитывать квантовую природу молекулы и рассчитывать статсумму честным суммированием по всем вращательным состояниям, которые вносят существенный вклад в энергию вращения.

Для иллюстрации рассчитаем статсумму молекулы HD при 298,15 K, воспользовавшись справочными данными о моменте инерции $I = 0,61 \cdot 10^{-47}$ кг/м². Характеристическая вращательная температура

$$\theta_{\text{вращ.}} = \frac{(6,626 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot 3,14^2 \cdot 0,61 \cdot 10^{-47} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23}} = 64 \text{ K.}$$

Поэтому можно использовать результат интегрирования вместо суммирования: $q_{\text{вращ.}} = \frac{298,15}{64} = 4,66$. В результате честного суммирования получаем

$$q_{\text{вращ.}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \cdot e^{-\frac{J(J+1) \cdot 64}{298,15}} = 1,000 + 1,952 + 1,379 + 0,532 + 0,123 + 0,017 + 0,002 + \dots$$

Из этого ряда видно, что уровень с $J=1$ вносит максимальный вклад в статсумму, а уровнями с $J > 6$ можно пренебречь. Это связано с тем, что статсумма представляет собой произведение двух функций: первая — вырождение, $g = 2J+1$, линейно увеличивается при росте J , а вторая — $e^{-\frac{J(J+1)\theta_{\text{вращ.}}}{T}}$, экс-

пониженно уменьшается и начинает доминировать при больших J . Сумма сходится на значении 5,005, которое отличается от вышеприведенного результата, полученного с помощью интегрирования. Связано это с потерей точности при замене суммы интегралом в первом случае, поскольку температуру 64 К нельзя считать много меньшей 298 К.

Мы рассмотрели вращение двухатомной гетероядерной молекулы. Однако при вычислении статсуммы **двухатомной гомоядерной** молекулы следует учитывать правило отбора, запрещающее: 1) четные вращательные уровни в молекуле, состоящей из двух бозонов (ядра с целочисленным спином: 0, 1, 2, ..., например, дейтерий, ^{16}O); 2) нечетные уровни в молекуле, состоящей из двух фермионов (ядра с полуцелым спином: $1/2, 3/2, \dots$, например, протон, ^{13}C). По этой причине при вычислении вращательной статсуммы гомоядерной двухатомной молекулы при больших температурах следует убрать из рассмотрения половину членов суммы (71), что означает деление на 2 интеграла (73), и тогда получаем

$$q_{\text{вращ.}} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{2h^2}.$$

В общем случае, когда молекула имеет вращательную симметрию, число состояний уменьшается из-за ядерного спина. Поэтому вводят так называемое число симметрии, σ , на которое нужно делить вращательную статсумму, чтобы учесть только доступные уровни энергии. Для **жестких линейных молекул**, у которых две вращательные степени свободы, как и у двухатомной молекулы, при $\theta_{\text{вращ.}} \ll T$ вращательная статсумма имеет вид

$$q_{\text{вращ.}} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2}. \quad (74)$$

Для **жестких нелинейных молекул** при $\theta_{\text{вращ.}} \ll T$ вид статсуммы немного сложнее:

$$q_{\text{вращ.}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}, \quad (75)$$

где I_1, I_2, I_3 — главные моменты инерции молекулы. В случае многоатомных молекул под характеристической вращательной температурой понимают максимальное значение $\theta_{\text{вращ.}, i}$, которое рассчитывается из минимального момента инерции I_i по формуле (72).

Приведем величины $\theta_{\text{вращ.}}$ для отдельных молекул в табл. 6.

Таблица 6

Характеристическая вращательная температура некоторых молекул

Молекула	H_2	D_2	N_2	O_2	HCl	HI	CH_4	CCl_4
$\theta_{\text{вращ.}}, \text{K}$	85	42	2,85	2,07	14,5	9,0	7,5	0,08

В табл. 6 видно, что квантовые эффекты нужно учитывать во вращении при низких температурах и для легких молекул.

Число симметрии σ можно найти из группы симметрии молекулы (табл. 7) или путем перебора сосчитать все различные положения молекулы, в которых она совмещается сама с собой.

Таблица 7

Число симметрии для молекул с различной симметрией

Группа симметрии	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	C_{6v}	D_{2h}	D_{3h}	D_{4h}	D_{6h}	T_d	O_h
σ	2	3	4	6	4	6	8	12	12	24

В следующей таблице приведены элементы вращательной симметрии некоторых молекул и число симметрии, которое равно количеству элементов (табл. 8).

Таблица 8

Элементы вращательной симметрии и число симметрии некоторых молекул

Молекула	Элементы вращательной симметрии	σ
HCl	E	1
O ₂	E, C ₂	2
H ₂ O	E, C ₂	2
NH ₃	E, 2C ₃	3
CH ₄	E, 8C ₃ , 3C ₂	12
C ₆ H ₆	E, 2C ₆ , 2C ₃ , C ₂	6

3.5. Колебательная статсумма

Рассмотрим двухатомную молекулу. Такая частица имеет только одну колебательную степень свободы. Если считать, что молекула — это гармонический осциллятор, то частота, с которой молекула может изменять длину связи, рассчитывается по формуле

$$\nu = \frac{c}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

где c — скорость света, равная $2,9979 \cdot 10^8$ м/с, μ — приведенная масса молекулы, k — силовая постоянная.

Единицей частоты колебаний в Международной системе единиц СИ является Герц (Гц, Hz), который равен количеству колебаний, совершенных за

одну секунду. В литературе часто используют не частоту, а волновое число собственных колебаний $\tilde{\omega}_e$, измеряемое в см^{-1} . Очевидно, что $\nu = \tilde{\omega}_e \cdot c$, где c — это скорость света.

С помощью решения уравнения Шредингера для гармонического осциллятора получим набор равномерно расположенных невырожденных уровней энергии:

$$U_{\text{кол.}}^{n,v} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \cdot h\nu, \quad (76)$$

где n — колебательное квантовое число, принимающее целочисленные значения $n = 0, 1, 2 \dots$ (рис. 17).

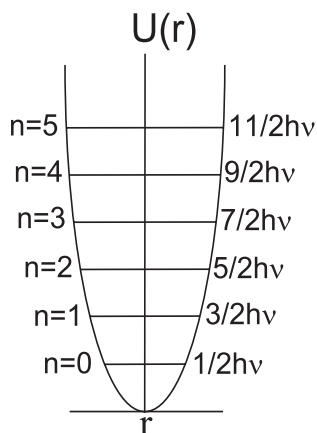


Рис. 17. Колебательные уровни энергии для гармонического осциллятора, наложенные на кривую потенциальной энергии

Отметим, что при $n = 0$ молекула имеет колебательную энергию, равную $\frac{1}{2}h\nu$, которая назы-

вается **энергией нулевых колебаний**. Ненулевое значение этой энергии согласуется с принципом неопределенности Гейзенберга, который говорит о том, что невозможно измерить координату и импульс частицы одновременно. Иными словами, энергия нулевых колебаний не дает молекуле остановиться полностью с нулевыми координатами и импульсом.

Подставив выражение (76) в (93), получим выражение для колебательной статсуммы

$$q_{\text{кол.}} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left(- \frac{\left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu}{k_B T} \right).$$

В отличие от других форм энергии, рассмотренных выше, разница между колебательными уровнями практически всегда значительно больше $k_B T$, особенно при комнатной температуре. Поэтому колебательную статсумму нужно вычислять как сумму, а не приближать интегралом, как мы делали это ранее.

Подобно характеристической вращательной температуре, если мы объединим все константы в показателе экспоненты, то получим

$$\theta_{\text{кол.}} = \frac{h\nu}{k_B}. \quad (77)$$

В справочниках чаще всего приведены значения волнового числа, из которых легко получить характеристическую температуру: $\theta_{\text{кол.}} = \frac{hc\tilde{\omega}_e}{k_B} = 1,44 \cdot \tilde{\omega}_e$, если единицы измерения $\tilde{\omega}_e$ см^{-1} , а $\theta_{\text{кол.}}$ — К.

В табл. 9 приведены частоты колебаний, характеристические температуры и степень вырождения колебаний для некоторых молекул. Обратите внимание, что число степеней свободы колебательного движения для линейных молекул равно $3N-5$, для нелинейных — $3N-6$, где N — количество атомов в молекуле. Например, в линейной трехатомной молекуле CS_2 четыре колебательных степени свободы, которые проявляются в двух валентных колебаниях (симметричное с $\theta_{\text{кол.}} = 946,8$ К и асимметричное с $\theta_{\text{кол.}} = 2205,3$ К) и двух вырожденных деформационных колебаниях с $\theta_{\text{кол.}} = 570,8$ К.

Из табл. 9 видно, что при комнатных температурах часто можно считать, что колебания заморожены и колебательная статсумма равна единице. Колебательные уровни начинают заселяться при температурах выше 1000 К.

Колебательная статсумма гармонического осциллятора выглядит так:

$$q_{\text{кол.}} = \exp\left(-\frac{h\nu}{2k_{\text{Б}}T}\right) + \exp\left(-\frac{3h\nu}{2k_{\text{Б}}T}\right) + \exp\left(-\frac{5h\nu}{2k_{\text{Б}}T}\right) + \dots$$

Таблица 9

Волновое число, характеристическая температура и степень вырождения колебаний некоторых молекул

Молекула	$\tilde{\omega}_e$, см^{-1}	$\theta_{\text{кол.}}$, К	Степень вырождения
H_2	4396,6	6235,8	1
N_2	2358,0	3392,7	1
CS_2 (линейная)	657,98	946,8	1
	1532,5	2205,3	1
	396,7	570,8	2
CH_4	2916,5	4196,3	1
	3019,5	4344,5	3
	1533,6	2206,5	2
	1300,2	1879,4	3

Вынесем за скобки $\exp\left(-\frac{h\nu}{2k_{\text{Б}}T}\right) = e^{-\frac{U_0}{k_{\text{Б}}T}}$ и получим бесконечно убываю-

щую геометрическую прогрессию со знаменателем $\exp\left(-\frac{h\nu}{k_{\text{Б}}T}\right)$ и первым членом, равным единице:

$$q_{\text{кол.}} = e^{-\frac{U_0}{k_{\text{Б}}T}} \cdot \left(1 + \exp\left(-\frac{h\nu}{k_{\text{Б}}T}\right) + \exp\left(-\frac{2h\nu}{k_{\text{Б}}T}\right) + \exp\left(-\frac{3h\nu}{k_{\text{Б}}T}\right) + \dots\right).$$

Используя формулу для суммы бесконечно убывающей геометрической прогрессии, получим

$$q_{\text{кол.}} = e^{-\frac{U_0}{k_B T}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}, \quad (78)$$

где $U_0 = \frac{h\nu}{2}$. Из выражения (78) следует, что при $T \rightarrow 0$ $\exp(-\infty) \rightarrow 0$, поэтому

$q_{\text{кол.}} \rightarrow 0$, однако согласно физическому смыслу статсуммы при $T = 0$ молекула должна находиться в основном невырожденном колебательном состоянии, значит, колебательная статсумма должна быть равна единице. Причина расхождения заключается в том, что основное состояние имеет ненулевую энергию и потенциальная энергия колебаний отсчитывается не от нулевого уровня, а от минимума потенциальной энергии (см. рис. 17). В результате появляется мно-

житель $e^{-\frac{U_0}{k_B T}}$, который стремится к нулю при $T \rightarrow 0$. Если отсчитывать энергию от основного колебательного уровня, принимая $U_0 = 0$, то выражение (78) преобразуется к виду $q_{\text{кол.}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}$ и $q_{\text{кол.}} = 0$ при $T = 0$. Для расчетов кон-

станты равновесия в большинстве случаев так и поступают, однако в расчетах реакций с участием изотопов необходимо учитывать разницу нулевых колебательных уровней относительно минимума потенциальной энергии. Это становится особенно важным в теории переходного состояния, применяемой при расчетах скорости химических реакций.

Если в молекуле имеется несколько колебаний, то колебательная статсумма представляет собой произведение колебательных статсумм для каждого колебания $q_{\text{кол.}}$ в степени, равной вырождению i -го колебания g_i :

$$q_{\text{кол.}} = \prod_i q_{i \text{ кол.}}^{g_i} = \prod_i \left(\frac{e^{-\frac{U_{0i}}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}}} \right)^{g_i}. \quad (79)$$

В табл. 10 приведены колебательные статсуммы некоторых молекул при разных температурах. Для каждой молекулы в первом столбце даны статсуммы, вычисленные с помощью выражения (79), во втором — с допущением, что $U_0 = 0$.

Таблица 10

Колебательная статсумма молекул при различных температурах

Т, К	$q_{\text{кол.}}$							
	H_2		N_2		CS_2		CH_4	
298,15	$2,85 \cdot 10^{-5}$	1,000	0,003	1,000	0,0011	1,437	$1,36 \cdot 10^{-20}$	1,0067
1000	0,044	1,002	0,190	1,035	1,135	9,708	$2,61 \cdot 10^{-6}$	2,192
2000	0,220	1,046	0,524	1,225	22,015	64,39	0,0177	16,226
3000	0,404	1,143	0,839	1,477	115,62	236,45	1,149	108,42

Из табл. 10 видно, что при комнатной температуре среди представленных частиц только в молекуле CS_2 колебательное движение вносит ощутимый вклад в статсумму, чего и следовало ожидать, поскольку характеристические температуры колебаний для этой молекулы значительно ниже, чем $\theta_{\text{кол}}$ для H_2 , N_2 и CH_4 .

3.6. Электронная статсумма

Энергия электронного возбуждения значительно выше тепловой энергии, поэтому для вычисления электронной статсуммы в большинстве случаев важно только основное состояние. Например, для возбуждения электрона молекулы H_2 на низший незаполненный уровень потребуется $1,6 \cdot 10^{-18}$ Дж, что соответствует характеристической температуре $\theta_{\text{эл.}} = 115886$ К. Очевидно, что электронная статсумма H_2 при обычных условиях равна единице, учитывая, что основное состояние не вырождено.

Упражнение 18. Пересчитайте энергию электронного возбуждения молекулы водорода в единицах см^{-1} .

Тем не менее существуют атомы и молекулы, у которых основное состояние либо вырождено, либо возбужденные состояния близки к основному. Рассмотрим электронные уровни (термы) атома кислорода (рис. 18).

Основной терм атома кислорода $^3\text{P}_2$ пятикратно вырожден, следующий $^3\text{P}_1$ — имеет мультиплетность 3, третий $^3\text{P}_0$ — не вырожден. Возбуждение электрона на два следующих терма: $^1\text{D}_2$ ($g=5$) и $^1\text{S}_0$ ($g=1$) — потребует значительно большей энергии: $15\,807 \text{ см}^{-1}$ и $33\,662 \text{ см}^{-1}$ соответственно, поэтому доля последних двух уровней в величине электронной статсуммы при $T < 3\,000$ К меньше 0,04 % и их можно не принимать в расчет. Тогда в соответствии с (63) электронная статсумма атома кислорода выглядит следующим образом:

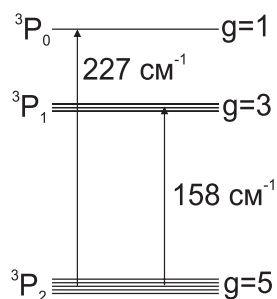


Рис. 18. Три первых электронных терма атома кислорода

$$q_{\text{эл.}} = 5 \cdot \exp\left(-\frac{0}{T}\right) + 3 \cdot \exp\left(-\frac{1,44 \cdot 158}{T}\right) + \exp\left(-\frac{1,44 \cdot 227}{T}\right).$$

При температуре 298 К $q_{\text{эл.}} = 6,733$, при 1 000 К $q_{\text{эл.}} = 8,111$.

3.7. Вычисление термодинамических свойств из статсуммы

Начнем с вычисления **внутренней энергии** системы. U можно рассматривать как сумму по всем состояниям произведения вероятности состояния на внутреннюю энергию состояния:

$$U = \sum_i W_i \cdot U_i = \sum_i U_i \cdot \frac{g_i \cdot e^{-\frac{U_i}{k_B T}}}{Q}. \quad (80)$$

Попробуем перейти от сложной функции, содержащей и энергию, и статсумму, в правой части выражения к функции, зависящей только от Q .

Для дальнейшего рассмотрения нам потребуются некоторые математические выражения:

1) производная степенной функции

$$\frac{d}{dx}(x^m) = m \cdot x^{(m-1)},$$

2) производная натурального логарифма

$$\frac{d}{dx}(\ln x) = \frac{1}{x}, \quad (81)$$

3) производная произведения функций

$$\frac{d}{dx}(uv) = u \cdot \frac{dv}{dx} + v \cdot \frac{du}{dx}, \quad (82)$$

4) производная сложной функции

$$\frac{d}{dx}(f(y)) = \frac{df}{dy} \cdot \frac{dy}{dx}.$$

Вычислим первую производную статсуммы, определяемой выражением (63), по температуре:

$$\frac{dQ}{dT} = \sum_i g_i \cdot \frac{U_i}{k_B T^2} \cdot e^{-\frac{U_i}{k_B T}}. \quad (83)$$

После небольшого преобразования и деления обеих частей выражения (83) на Q получим

$$\frac{k_B T^2}{Q} \frac{dQ}{dT} = \sum_i U_i \cdot \frac{g_i \cdot e^{-\frac{U_i}{k_B T}}}{Q}. \quad (84)$$

Сравнение выражений (84) и (80) позволяет заключить, что $U = \frac{k_B T^2}{Q} \frac{dQ}{dT}$,

а используя уравнение (81), приходим к конечному результату:

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V. \quad (85)$$

Выражение (85) означает, что внутренняя энергия системы зависит от скорости, с которой заселяются более высокие уровни при увеличении температуры.

Найдем внутреннюю энергию системы, состоящей из одного моля одинаковых неразличимых частиц. В соответствии с (64) статсумма всей системы будет равна $Q = \frac{q^{N_A}}{N_A!}$, тогда выражение (85) преобразуется к виду

$$U = N_A k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V.$$

С учетом (65) величина внутренней энергии будет иметь вид

$$U = RT^2 \left[\frac{\partial \ln q_{\text{пост.}}}{\partial T} + \frac{\partial \ln q_{\text{вращ.}}}{\partial T} + \frac{\partial \ln q_{\text{кол.}}}{\partial T} + \frac{\partial \ln q_{\text{эл.}}}{\partial T} \right].$$

Тогда внутренняя энергия поступательного движения с учетом выражения (67) и (81) равна

$$U_{\text{пост.}} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{пост.}}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} RT,$$

вращательного движения линейных молекул с учетом (74) —

$$U_{\text{вращ.}} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{вращ.}}}{\partial T} \right)_V = RT,$$

вращательного движения нелинейных молекул с учетом (75) —

$$U_{\text{вращ.}} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{вращ.}}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} RT.$$

Видно, что на каждую поступательную и вращательную степень свободы одного моля молекул приходится энергия, равная $\frac{1}{2} RT$.

Внутренняя энергия колебания молекулы в соответствии со (79) равна

$$U_{\text{кол.}} = U_0 + RT^2 \sum_i \left(\frac{\partial \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}}} \right)^{g_i}}{\partial T} \right)_V = U_0 + R \sum_i \left(\frac{g_i \theta_i e^{-\frac{\theta_i}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}}} \right).$$

Если умножить во втором слагаемом числитель и знаменатель на $e^{\frac{\theta_i}{T}}$, то получим

$$U_{\text{кол.}} = U_0 + R \sum_i \left(\frac{g_i \theta_i}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1} \right). \quad (86)$$

Перейдем к вычислению **энергии Гельмгольца**, определяемой выражением (21). Для этого воспользуемся уравнением (82) и найдем производную $\frac{F}{T}$

при постоянном объеме:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right)_V = -\frac{F}{T^2} + \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V.$$

Из соотношений Максвелла (28) следует, что $\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{F - U}{T}$, тогда получаем, что

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right)_V = -\frac{U}{T^2}. \quad (87)$$

Подставив в выражение (87) полученное ранее выражение (85), приходим к выражению

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right)_V = -\frac{k_B T^2}{T^2} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = -k_B \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V,$$

из которого следует, что

$$F - F(0) = -k_B T \ln Q. \quad (88)$$

Если в системе один моль частиц, то опять $Q = \frac{q^{N_A}}{N_A!}$. Используя **формулу**

Стирлинга $N! \approx N^N \exp(-N)$, получим

$$F - F(0) = -RT \left[\ln \frac{q_{\text{пост.}}}{N_A} + 1 + \ln q_{\text{вращ.}} + \ln q_{\text{кол.}} + \ln q_{\text{эл.}} \right].$$

Тогда

$$F_{\text{пост.}} = -RT \left[\ln \frac{q_{\text{пост.}}}{N_A} + 1 \right],$$

$$F_{\text{вращ.}} = -RT \ln q_{\text{вращ.}},$$

$$F_{\text{кол.}} = -RT \ln q_{\text{кол.}},$$

$$F_{\text{эл.}} = -RT \ln q_{\text{эл.}}$$

При вычислении $F_{\text{кол.}}$ и $q_{\text{кол.}}$ не нужно учитывать нулевой уровень энергии, поскольку $F_0 = U_0$.

Зная энергию Гельмгольца, легко выразить **энтропию** через статсумму:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = k_B \ln Q + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V.$$

Для системы из одного моля частиц имеем

$$S = R \left(\ln \frac{q}{N_A} + 1 \right) + RT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V.$$

В случае поступательного движения энтропия одного моля газа

$$S_{\text{пост.}} = R \left(\ln \frac{q_{\text{пост.}}}{N_A} + 1 \right) + RT \left(\frac{\partial \ln q_{\text{пост.}}}{\partial T} \right)_V = R \ln \frac{q_{\text{пост.}}}{N_A} + \frac{5}{2} R,$$

и после подстановки выражения (67) получим

$$S_{\text{пост.}} = R \ln \left[\left(\frac{2 \pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{V}{N_A} \right] + \frac{5}{2} R = R \ln \left[\left(\frac{2 \pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{RT}{N_A P} \right] + \frac{5}{2} R.$$

Слагаемое $\frac{5}{2} R$ мы отнесли к поступательной энтропии.

Для примера рассчитаем поступательную энтропию аргона с $M_r = 39,948$ г/моль при 298,15 К и давлении 1 бар. Подставим все значения в единицах СИ:

$$S_{\text{пост.}} = 8,314 \ln \left[\left(\frac{2 \cdot 3,142 \cdot 39,948 \cdot 10^{-3} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298,15}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot (6,626 \cdot 10^{-34})^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{8,314 \cdot 298,15}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^5} \right] + \frac{5}{2} \cdot 8,314 = 154,8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

что хорошо совпадает с калориметрически измеренной величиной энтропии аргона, равной 154,6 Дж/(моль · К).

Вращательная энтропия равна

$$S_{\text{вращ.}} = R \ln q_{\text{вращ.}} + RT \left(\frac{\partial \ln q_{\text{вращ.}}}{\partial T} \right)_V. \quad (89)$$

С учетом (74) для линейных молекул

$$S_{\text{вращ.}} = R \ln q_{\text{вращ.}} + R = R \left[\ln \left(\frac{8 \pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \right) + 1 \right].$$

Для нелинейных молекул с помощью подстановки (75) в (89) получаем

$$S_{\text{вращ.}} = R \ln q_{\text{вращ.}} + \frac{3R}{2} = R \left[\ln \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \cdot \left(\frac{8 \pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} (I_1 \cdot I_2 \cdot I_3)^{1/2} \right) + \frac{3}{2} \right].$$

Из выражения (78) следует, что энтропия i -го колебания с характеристической температурой θ_i равна

$$S_{i \text{ кол.}} = R \ln q_{i \text{ кол.}} + \frac{RT \partial \ln q_{i \text{ кол.}}}{\partial T} = R \left[-\ln(1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}}) + \frac{\theta_i / T}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1} \right].$$

Полная колебательная энтропия с учетом вырождения i -го колебания g_i равна

$$S_{\text{кол.}} = \sum_i g_i S_{i \text{ кол.}}.$$

Нетрудно получить электронную энтропию для общего случая:

$$S_{i \text{ эл.}} = R \ln q_{\text{эл.}} + \frac{RT \partial \ln q_{\text{эл.}}}{\partial T} = R \left[\ln q_{\text{эл.}} + \frac{1}{q_{\text{эл.}}} \sum_i g_i \frac{\theta_i}{T} e^{-\frac{\theta_i}{T}} \right].$$

Если же энергия возбужденных состояний велика, то электронная энтропия принимает вид

$$S_{\text{эл.}} = R \ln g_0,$$

где g_0 — это вырождение основного электронного состояния.

В табл. 11 приведены результаты расчетов молярной энтропии и ее составляющих по отдельным видам движения атомов хлора и метана при температурах 298,15 и 1000 K, а также энтропия, вычисленная из термохимических данных. Величины энтропии стандартные, т. е. рассчитаны для идеального газа при давлении 1 бар. Принято также естественное усреднение по массам изотопов.

Таблица 11

Статистически вычисленная стандартная молярная энтропия в единицах Дж/(моль·K) атома хлора и метана при двух температурах в сравнении с S^0 , полученной из термохимических данных

Cl						
T, K	S _{пост.}	S _{эл.}		S ⁰ (стат.)		S ⁰ (табл.)
298,15	153,3	11,6		164,9		165,2
1 000	178,5	11,8		190,3		192,4
CH ₄						
T, K	S _{пост.}	S _{вращ.}	S _{кол.}	S _{эл.}	S ⁰ (стат.)	S ⁰ (табл.)
298,15	143,4	42,4	0,419	0	186,2	188,7
1 000	168,6	57,5	21,5	0	247,6	247,5

Перейдем к статистическому расчету **теплоемкости**. Поскольку $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$, то теплоемкость нетрудно рассчитать, пользуясь вышеприведенными выражениями для внутренней энергии. Теплоемкость поступательного движения равна

$$C_{v \text{ пост}} = \frac{3}{2} R,$$

вращательного движения линейных молекул —

$$C_{V \text{ вращ.}} = R,$$

и нелинейных молекул —

$$C_{V \text{ вращ.}} = \frac{3}{2} R,$$

если вращения полностью разморожены, т. е. при $T \gg \theta_{\text{вращ.}}$. Если температура системы ниже $\theta_{\text{вращ.}}$, то необходимо использовать точные выражения для статсумм.

Видно, что на каждую поступательную и вращательную степень свободы приходится по $R/2$.

В соответствии с выражением (86) колебательная теплоемкость

$$C_{V \text{ кол.}} = R \sum_i \left(\frac{g_i (\theta_i / T)^2 e^{\frac{\theta_i}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1 \right)^2} \right).$$

Если в молекуле одно колебание, то $C_{V \text{ кол.}} = R \frac{(\theta / T)^2 e^{\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1 \right)^2}$, откуда видно,

что при $T \rightarrow \infty$ $C_{V \text{ кол.}} = R$, значит, на каждую колебательную степень свободы приходится величина теплоемкости, равная R .

Если известны энергии электронного возбуждения частицы, то можно получить выражение для электронной теплоемкости. Однако в случае когда близлежащие электронные уровни в частице отсутствуют, $C_{V \text{ эл.}} = 0$ независимо от кратности вырождения основного состояния.

Полные величины теплоемкости при постоянном объеме или давлении представляют собой суммы:

$$C_V = C_{V \text{ пост.}} + C_{V \text{ вращ.}} + C_{V \text{ кол.}} + C_{V \text{ эл.}},$$

$$C_p = C_V + R.$$

В табл. 12 приведены значения теплоемкостей (в Дж/(моль·К)) метана, рассчитанные статистически и с использованием термодинамических табличных данных. Зависимость теплоемкости от температуры при обычных и более высоких температурах обусловлена главным образом размораживанием колебательных степеней свободы.

Таблица 12

**Теплоемкости метана, полученные статистическими расчетами
и из термохимических данных**

T, K	$C_{V \text{ пост.}}$	$C_{V \text{ вращ.}}$	$C_{V \text{ кол.}}$	C_V	$C_p \text{ (стат.)}$	$C_p \text{ (табл.)}$
298,15	12,47	12,47	2,38	27,32	35,63	35,65
1000	12,47	12,47	38,53	63,47	71,78	71,79
2000	12,47	12,47	61,13	86,07	94,38	93,24

Как видно, статистический метод расчета хорошо согласуется с результатами, полученными в термохимических экспериментах.

Для теплоемкости можно выделить три предельных значения: низкотемпературное, промежуточное и высокотемпературное. При очень низких температурах, когда $T \ll \theta_{\text{вращ.}}$, разморожено только поступательное движение. Вращательные и колебательные степени свободы выморожены. В этом случае в газовой фазе $C_p = C_{V \text{ пост.}} + R = \frac{5}{2}R$.

В промежуточной области $\theta_{\text{вращ.}} \ll T \ll \theta_{\text{кол.}}$ вращательные степени полностью разморожены, а колебательные выморожены. Тогда $C_p = C_{V \text{ пост.}} + C_{V \text{ вращ.}} + R$, значит, для линейных молекул в таком случае $C_p = \frac{7}{2}R$, для нелинейных $C_p = 4R$. Если температуры высокие и $T \gg \theta_{\text{кол.}}$,

то $C_p = C_{V \text{ пост.}} + C_{V \text{ вращ.}} + C_{V \text{ кол.}} + R$. Тогда для N-атомной линейной молекулы $C_p = \frac{7}{2}R + (3N - 5)R$, а для нелинейной — $C_p = 4R + (3N - 6)R$. Например,

для метана при температурах ниже 7,5 K теплоемкость $C_p = \frac{5}{2}R$, в промежу-

точной области 7,5 K $\ll T \ll 1880$ K $C_p = 4R$, а при температурах значительно выше 4345 K $C_p = 13R$.

В случае твердых тел при достаточно высоких температурах теплоемкость C_v можно оценивать, используя правило Дюлонга и Пти (см. раздел 1.4), согласно которому одному молю атомов в твердом теле можно приписать $C_v \approx 3R$ в соответствии с тремя колебательными степенями свободы.

Большинство реакций протекает при постоянных температуре и давлении, в таких случаях для расчета константы равновесия нужно знать **энергию Гиббса** системы. Из выражений (21) и (22) следует, что $G = F + PV$. Если мы рассматриваем идеальный газ в количестве n молей, то это выражение можно преобразовать к виду $G = F + nRT$. Значит, в соответствии с (88) $G = F(0) - k_B T \ln Q + nRT$. Поскольку при $T = 0$ K $G(0) = F(0) = U(0)$, то $G = U(0) - k_B T \ln Q + nRT$. Если в системе N частиц, то

$$G = U(0) - k_B T \ln \frac{q^N}{N!} + nRT = U(0) - Nk_B T \ln q + k_B T \ln N! + nRT. \text{ С учетом фор-}$$

мулы Стирлинга и соотношения $nR = Nk_B$ имеем $G = U(0) - nRT \ln q + nRT \ln N - nRT + nRT$. Из этого получаем

$$G = U(0) - nRT \ln \frac{q}{N}.$$

Тогда энергия Гиббса системы, в которой содержится один моль частиц идеального газа, выражается через статсумму каждой молекулы следующим образом:

$$G = U(0) - RT \ln \frac{q}{N_A}. \quad (90)$$

Сведем наиболее часто применяемые формулы статистической термодинамики в одну таблицу (табл. 13).

3.8. Химический потенциал. Константа равновесия

Из выражения (47) следует, что для вывода константы равновесия статистическим способом необходимо знать выражение для $\Delta_r G^0$. В соответствии с (90) стандартная энергия Гиббса компонента равна

$$G_i^0 = U_i^0(0) - RT \ln \frac{q_i^0}{N_A},$$

где q_i^0 — статсумма i -й молекулы в объеме $V = \frac{RT}{P^0}$.

Для простейшей реакции $A \rightarrow B$ $\Delta_r G^0 = G_B^0 - G_A^0$, значит,

$$\Delta_r G^0 = U_B^0(0) - RT \ln \frac{q_B^0}{N_A} - U_A^0(0) + RT \ln \frac{q_A^0}{N_A}.$$

Из этого следует, что

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r U^0(0) - RT \ln \frac{q_B^0 / N_A}{q_A^0 / N_A},$$

где $\Delta_r U^0(0)$ — разница внутренней энергии продукта и исходного вещества при $T = 0$ К.

В химической реакции, в которой происходит переход какого-либо атома по одной связи в положение с другой связью, удобно за нуль отсчета внутренней энергии принять состояние молекул исходного и конечного веществ, в котором этот атом удален на бесконечность. Тогда можно выразить внутреннюю энергию молекулы через экспериментально измеряемую энергию диссоциации данной связи. Если энергия колебаний молекулы определяется от минимума потенциальной энергии, то стандартная внутренняя энергия i -го вещества при $T = 0$ К $U_i^0(0) = -D_{0i} - U_{0i}$, где D_{0i} — энергия диссоциации i -го вещества, U_{0i} — энергия нулевых колебаний i -го вещества (рис. 19).

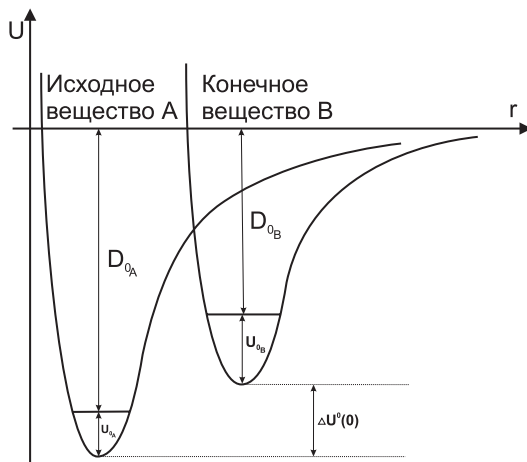


Рис. 19. Кривые потенциальной энергии веществ А и В. Изображен только нулевой колебательный уровень молекул

Следовательно,

$$\Delta_r U^0(0) = -D_{0B} - U_{0B} + D_{0A} + U_{0A} = -\Delta_r D_0 - \Delta_r U_0.$$

Теперь можно обобщить полученный результат на химическую реакцию в общем случае:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r U^0(0) - RT \ln \prod_i \left(\frac{q_i^0}{N_A} \right)^{v_i}.$$

Тогда в соответствии с (66) можно выразить константу равновесия через статсумму частиц:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta_r U^0(0)}{RT}} \prod_i \left(\frac{q_i^0}{N_A} \right)^{v_i}. \quad (91)$$

Таким образом, если известны частоты колебаний конечных и начальных веществ, энергии диссоциации разрываемых связей, а также рассчитаны стандартные статсуммы молекул, то можно определить константу равновесия химической реакции. Обратите внимание, что в формуле (91) колебательные статсуммы могут принимать значения меньше единицы.

Рассмотрим расчет константы равновесия газовой реакции изотопного обмена $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$ при 800 К. Известны следующие величины для всех молекул: вращательная постоянная B , волновое число собственных колебаний $\tilde{\omega}_e$, энергия диссоциации на невозбужденные атомы D_0 при нуле K (табл. 14). Молекулярные массы H и D составляют 1,008 и 2,014 г/моль соответственно.

Таблица 13

**Статистические данные для различных видов движения
молекул идеального газа**

Е	Порядок величины E , Дж/моль	Число степеней свободы	Статистическая сумма частицы, q	Порядок величины q	S , Дж/(моль · К)	$\Delta U = U - U_0$, Дж/моль	ΔF , Дж/моль	C_V , Дж/(моль · К)
Поступательная	10^{-21}	3	$\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V$	$(10^{31} - 10^{32}) \cdot V$	$R \ln \frac{q_{\text{пост}}}{N_A} + \frac{5}{2} R$	$\frac{3}{2} \frac{RT}{2}$	$-RT \left[\ln \frac{q_{\text{пост}}}{N_A} + 1 \right]$	$\frac{3}{2} \frac{RT}{2}$
Вращательная* (линейные молекулы)		2	$\frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2}$	10^{-10^2}	$R \ln q_{\text{вращ}} + R$	RT	$-RT \ln q_{\text{вращ}}$	RT
Вращательная* (нелинейные молекулы)	10^{-10^2}	3	$\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \cdot \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot (I_1 \cdot I_2 \cdot I_3)^{1/2}$	$10^2 - 10^3$	$R \ln q_{\text{вращ}} + \frac{3}{2} R$	$\frac{3}{2} \frac{RT}{2}$		$\frac{3}{2} \frac{RT}{2}$
Колебательная**	$10^3 - 10^5$	3N-5 (линейные) 3N-6 (нелинейные)	$\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}$	1-10	$R \left[-\ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_{\text{кол}}}{T}} \right) + \frac{\theta_{\text{кол}}/T}{e^{\frac{\theta_{\text{кол}}}{T}} - 1} \right]$	$\frac{R\theta_{\text{кол}}}{e^{\frac{\theta_{\text{кол}}}{T}} - 1}$	$-RT \ln q_{\text{кол}}$	$R \frac{\theta_{\text{кол}}}{\left(e^{\frac{\theta_{\text{кол}}}{T}} - 1 \right)^2} e^{\frac{\theta_{\text{кол}}}{T}}$

* — статсумма дана при $T \gg \theta_{\text{вращ.}}$

*** — данные приведены на одну колебательную степень свободы

Таблица 14

Константы двухатомных молекул H_2 , D_2 , HD

молекула	B , см^{-1}	$\tilde{\omega}_e$, см^{-1}	D_0 , кДж/моль
H_2	60,864	4400,39	432,06
D_2	30,442	3118,46	439,60
HD	45,638	3811,46	435,50

В соответствии с (91) выражение для константы равновесия преобразуется к виду

$$K_p = e^{-\frac{\Delta_r U(0)}{RT}} \frac{q_{HD}^2}{q_{H_2} q_{D_2}},$$

где статсумма для каждой молекулы равна $q_i = q_{\text{пост.}} q_{\text{вращ.}} q_{\text{кол.}}$, а электронные статсуммы равны единице. Рассчитаем компоненты статсуммы по отдельным видам энергии для молекулы H_2 . Из выражения (100) следует, что

$$q_{H_2 \text{ пост.}} = \left(\frac{2 \cdot 3,14 \cdot \frac{2 \cdot 1,008 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 800}{(6,63 \cdot 10^{-34})^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{8,314 \cdot 800}{1 \cdot 10^5} = 8,094 \cdot 10^{29}.$$

Комбинируя выражения (70) и (74), можно преобразовать вращательную статсумму двухатомных молекул к виду $q_{\text{вращ.}} = \frac{k_B T}{\sigma B}$. Тогда

$$q_{H_2 \text{ вращ.}} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 800}{2 \cdot 60,864 \cdot 10^2 \cdot 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 2,9979 \cdot 10^8} = 4,5678.$$

Из выражений (78) и (77) следует, что характеристическая температура колебания H_2 равна $\theta_{\text{кол.}} = 1,44 \cdot 4400,39 = 6336,6 \text{ К}$, $e^{-\frac{U_0}{k_B T}} = e^{-\frac{h\nu}{2k_B T}} = e^{-\frac{hc\tilde{\omega}_e}{2k_B T}} = e^{-\frac{\theta}{2T}}$,

$$\text{значит, } q_{H_2 \text{ кол.}} = \frac{e^{-\frac{6336,6}{2 \cdot 800}}}{1 - e^{-\frac{6336,6}{800}}} = 0,0191.$$

Аналогично проведем расчеты статсумм по компонентам для молекул D_2 и HD , учитывая, что их числа симметрии равны 2 и 1 соответственно. Результаты расчетов приведены в табл. 15.

Таблица 15

Статсуммы по компонентам и полная статсумма молекул H_2 , D_2 , HD

Молекула	$q_{\text{пост.}}$	$q_{\text{вращ.}}$	$q_{\text{кол.}}$	q
H_2	$8,094 \cdot 10^{29}$	4,5678	0,019	$7,02 \cdot 10^{28}$
D_2	$2,286 \cdot 10^{30}$	9,1325	0,061	$1,274 \cdot 10^{30}$
HD	$1,485 \cdot 10^{30}$	12,183	0,032	$5,8 \cdot 10^{29}$

Теперь найдем

$$\Delta_r U_0^0 = \frac{6,6262 \cdot 10^{-34} \cdot 2,99 \cdot 10^{10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{2} \cdot \Delta_r \tilde{\omega}_e (\text{см}^{-1}) = 623 \text{ Дж/моль},$$

из которой определим

$$\Delta_r U(0) = 432,06 + 439,60 - 2 \cdot 435,50 - 0,623 = 0,037 \text{ кДж/моль}.$$

Подставим все полученные значения в выражение для константы равновесия и получим

$$K_p = e^{-\frac{37}{8,314 \cdot 800}} \cdot \frac{(5,8 \cdot 10^{29})^2}{7,02 \cdot 10^{28} \cdot 1,27 \cdot 10^{30}} = 3,74.$$

Более простую оценку константы равновесия можно получить, сделав следующие приближения:

массы всех молекул-аналогов равны;

моменты инерции всех молекул-аналогов равны;

частоты аналогичных колебаний у всех молекул-аналогов равны;

разность энергий продуктов и исходных веществ $\Delta_r U(0) = 0$.

Эти приближения означают, что молекулы-аналоги отличаются только числом симметрии σ . Тогда для рассмотренной реакции изотопного обмена

$$K_p = \frac{\sigma_{\text{H}_2} \cdot \sigma_{\text{D}_2}}{\sigma_{\text{HD}}^2} = 2 \cdot 2 = 4.$$

Рассмотрим еще один пример расчета константы равновесия в газовой реакции диссоциации $\text{Li}_2 = 2\text{Li}$ при 298,15 К. Известны энергии диссоциации Li_2 $D_0 = 99,38$ кДж/моль, длина связи $r = 0,2673$ нм, волновое число собственных колебаний $\tilde{\omega}_e = 353,59$ см^{-1} , молекулярная масса $M_r(\text{Li}) = 6,94$ г/моль. Допустим, вещества находятся в основном электронном состоянии. В соответствии с (91) константа равновесия данной реакции записывается так:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta_r U(0)}{RT}} \frac{q_{\text{Li}}^2}{q_{\text{Li}_2} \cdot N_A},$$

где $q_{\text{Li}_2} = q_{\text{Li}_2 \text{ пост.}} \cdot q_{\text{Li}_2 \text{ вращ.}} \cdot q_{\text{Li}_2 \text{ кол.}} \cdot q_{\text{Li}_2 \text{ эл.}}$ и $q_{\text{Li}} = q_{\text{Li пост.}} \cdot q_{\text{Li эл.}}$.

Поступая аналогично предыдущим вычислениям, рассчитаем компоненты статсуммы двухатомного лития и поступательную статсумму атома лития:

$$q_{\text{Li}_2 \text{ пост.}} = \left(\frac{2 \cdot 3,14 \cdot \frac{2 \cdot 6,94 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298,15}{(6,63 \cdot 10^{-34})^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{8,314 \cdot 298,15}{1 \cdot 10^5} = 1,24 \cdot 10^{30},$$

$$q_{\text{Li пост.}} = \left(\frac{2 \cdot 3,14 \cdot \frac{6,94 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298,15}{(6,63 \cdot 10^{-34})^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{8,314 \cdot 298,15}{1 \cdot 10^5} = 4,37 \cdot 10^{29}.$$

Для вычисления вращательной статсуммы Li_2 из имеющихся данных нужно рассчитать момент инерции по формуле (68):

$$I = \frac{6,94 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 0,2673 \cdot 10^{-9} = 8,24 \cdot 10^{-46}.$$

Тогда в соответствии с (74)

$$q_{\text{Li}_2 \text{ вращ.}} = \frac{8 \cdot 3,14^2 \cdot 8,24 \cdot 10^{-46} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298,15}{2 \cdot (6,62 \cdot 10^{-34})^2} = 304,5.$$

Из выражений (78) и (77) найдем характеристическую температуру колебания Li_2 :

$$\theta_{\text{кол.}} = 1,44 \cdot 353,59 = 509,2 \text{ К},$$

$$\text{тогда } q_{\text{Li}_2 \text{ кол.}} = \frac{e^{-\frac{509,2}{2 \cdot 298,15}}}{1 - e^{-\frac{509,2}{298,15}}} = 0,520.$$

Результаты приведем в таблице 16.

Таблица 16

Статсуммы по компонентам и полная статсумма молекул Li_2 и Li

Молекула	$q_{\text{пост.}}$	$q_{\text{вращ.}}$	$q_{\text{кол.}}$	$q_{\text{эл.}}$	q
Li_2	$1,24 \cdot 10^{30}$	304,5	0,52	1	$1,96 \cdot 10^{32}$
Li	$4,37 \cdot 10^{29}$	—	—	2	$8,75 \cdot 10^{29}$

Теперь найдем

$$\Delta_r U_0^0 = - \frac{6,6262 \cdot 10^{-34} \cdot 2,99 \cdot 10^{10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{2} \cdot 353,59 = -2\,109 \text{ Дж/моль}$$

и определим $\Delta_r U(0) = 99\,380 + 2\,109 = 101\,489 \text{ Дж/моль}$.

$$\text{Следовательно, } K_p = e^{-\frac{101489}{8,314 \cdot 298,15}} \cdot \frac{(8,75 \cdot 10^{29})^2}{1,96 \cdot 10^{32} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,07 \cdot 10^{-14}.$$

Таким образом, молекулы лития очень устойчивы и практически не диссоциируют в стандартных условиях при комнатной температуре.

IV. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

4.1. Правило фаз Гиббса

В 1875 г. Дж. У. Гиббс установил, что в многофазной многокомпонентной системе число фаз Φ , сосуществующих в равновесии, не превосходит числа независимых компонентов K системы более чем на два: $\Phi \leq K + 2$. Это ограничение возникает вследствие того, что в равновесной системе химические потенциалы веществ в разных фазах жестко связаны, а не принимают произвольные значения.

Рассмотрим многофазную многокомпонентную равновесную систему без химических реакций, на которую не воздействует магнитное или электрическое поле. Для характеристики системы, состоящей из Φ фаз и K компонентов, необходимо указать количества всех компонентов во всех фазах и еще два параметра — температуру и давление, которые в равновесной системе одинаковы для всех фаз, значит, необходимо задать $K\Phi + 2$ параметров. Однако не все эти параметры линейно независимы. Например, если известны количества всех компонентов в какой-либо фазе j , то можно определить количество этой фазы: $n_j = \sum_i^K n_i^{(j)}$, где $n_i^{(j)}$ — количество i -го компонента в j -й фазе. Изменение

количества фазы без изменения ее относительного состава не изменяет химического потенциала отдельных компонентов, поэтому Φ параметров, характеризующих количество каждой фазы, нельзя считать линейно независимыми. Итак, минимальное число параметров, которое нужно знать, чтобы охарактеризовать гетерогенную систему, равно $K\Phi + 2 - \Phi = (K - 1)\Phi + 2$. С другой стороны, в термодинамическом равновесии в гетерогенной системе химические потенциалы i -го компонента во всех фазах должны быть равны:

$$\begin{aligned}\mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\Phi)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\Phi)} \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_K^{(1)} &= \mu_K^{(2)} = \dots = \mu_K^{(\Phi)}.\end{aligned}$$

Число независимых уравнений, связывающих потенциалы одного компонента, равно $\Phi - 1$, а всех компонентов — $K(\Phi - 1)$. Тогда число независимых параметров, изменение которых приводит к изменению химических потенциалов, равно $(K - 1)\Phi + 2 - K(\Phi - 1) = K + 2 - \Phi$. Независимый термодинамический параметр равновесной системы, изменение которого в определенных пределах приводит к изменению химического потенциала одного или более компонентов и не вызывает исчезновения одних и образования других фаз или

компонентов, называется **термодинамической степенью свободы**. Число независимых термодинамических степеней свободы называется **вариантностью** системы N_F . Таким образом, **правило фаз Гиббса** выглядит так:

$$N_F = K + 2 - \Phi. \quad (92)$$

Число степеней свободы возрастает с увеличением числа компонентов и уменьшается с увеличением числа фаз. Поскольку число степеней свободы не может быть отрицательным, число фаз в равновесной системе не может превышать $K + 2$.

Правило фаз Гиббса справедливо, если фазы однородны во всем объеме и имеют достаточно большие размеры, так что можно пренебречь поверхностными явлениями, и если каждый компонент может беспрепятственно проходить через поверхности раздела фаз, т. е. отсутствуют полупроницаемые перегородки. Если на систему действуют внешние силы, например электрическое или магнитное поле, то число степеней свободы возрастает на число независимых внешних сил. При рассмотрении фазового равновесия в системах с дисперсной какой-либо фазой необходимо учитывать силы поверхностного натяжения. В этом случае число степеней свободы возрастает на единицу и правило фаз выражается соотношением $\Phi \leq K + 3$ или $N_F = K + 3 - \Phi$.

Выражение (92) справедливо в том случае, когда в системе не происходит химических превращений, поэтому число независимых компонентов равно числу веществ, из которых состоит смесь. Если в системе протекают химические реакции, то условия равновесия включают, помимо обычных условий равновесия фаз, уравнения химических реакций. Следовательно, в системе, состоящей из K компонентов и Φ фаз, в которой протекает R независимых реакций, вариантность системы равна

$$N_F = K + 2 - \Phi - R.$$

Если на систему наложены какие-либо дополнительные условия в количестве q , то число степеней свободы оказывается равным

$$N_F = K + 2 - \Phi - R - q. \quad (93)$$

Например, если из внешних факторов на систему оказывает влияние только давление ($T = \text{const}$) или температура ($P = \text{const}$), то вариантность системы уменьшается на единицу. Если составы двух равновесных фаз, например жидкой и парообразной, одинаковы, то следует учитывать еще одно уравнение, связывающее концентрации компонентов $X_i^{\text{ж}} = X_i^{\text{п}}$, тогда в выражении (93) $q = 1$.

Упражнение 19. Объясните, почему чистая медь плавится при фиксированной температуре (1083 °C), а сплав, состоящий из меди и мышьяка, плавится в диапазоне температур (от 800 до 1050 °C).

4.2. Фазовые равновесия в однокомпонентной системе

Для однокомпонентной системы, на равновесие которой из внешних факторов оказывают влияние только давление и температура, правило фаз Гиббса выражается уравнением

$$N_F = 1 + 2 - \Phi = 3 - \Phi.$$

Таким образом, в однокомпонентной системе в равновесии никогда не может сосуществовать более трех фаз одновременно. Вариантность системы с тремя сосуществующими фазами, например системы с твердой, жидкой и паровой фазами, равна нулю, т. е. соответствует тройной точке (рис. 22). Любое изменение температуры или давления относительно их значений в тройной точке приводит к исчезновению одной из фаз. Вариантность однокомпонентной системы с двумя фазами, например жидкости, находящейся в равновесии со своим паром, равна единице. Это означает, что если нагревать систему, то давление пара будет зависеть от температуры определенным образом, а при произвольном одновременном изменении давления и температуры одна из фаз в равновесном состоянии исчезнет. Иными словами, если мы начнем нагревать равновесную систему, состоящую из жидкости и пара, поддерживая давление постоянным, то жидкость испарится и в равновесии будет существовать только пар. В однофазной однокомпонентной системе число степеней свободы равно двум, поэтому можно произвольно изменять давление и температуру вблизи равновесного состояния, при этом число фаз не изменится.

Рассмотрим, как взаимосвязаны параметры двухфазной однокомпонентной системы. Равновесие в такой системе описывается уравнениями $\mu_\alpha = \mu_\beta$ и $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$, где α и β обозначают две разные фазы. Учитывая, что термодинамическими переменными являются T и P , из последнего уравнения следует, что

$$-\bar{S}_\alpha dT + \bar{V}_\alpha dP = -\bar{S}_\beta dT + \bar{V}_\beta dP$$

и

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha}{\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha}. \quad (94)$$

Поскольку в равновесии $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$, то

$$\Delta S = \bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha = \frac{\Delta H}{T}.$$

Подставим последнее уравнение в (94) и получим **уравнение Клапейрона – Клаузиуса**:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}. \quad (95)$$

Следует обратить внимание на то, что величины ΔH и ΔS представляют собой изменения энтальпии и энтропии при фазовых переходах в любых состояниях, а не только в стандартных. При небольших давлениях (обычно до 1 000 бар) этими различиями можно пренебречь.

В физико-химических справочниках имеется термохимическая информация об энтальпиях и энтропиях фазовых переходов многих веществ. В тех случаях, когда данные недоступны, можно пользоваться эмпирическим **правилом Трутона** для оценки величин ΔH и ΔS фазовых переходов плавления и испарения. Согласно этому правилу для испарения неполярных жидкостей

$$\Delta_{\text{исп.}} S = 36,31 + 19,141 g T_{\text{кип.}} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Для плавления простых веществ

$$\Delta_{\text{пл.}} S = 10,5 \pm 2,1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

для плавления неорганических веществ

$$\Delta_{\text{пл.}} S = 25,1 \pm 4,2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

для плавления органических веществ

$$\Delta_{\text{пл.}} S = 54,4 \pm 12,6 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Параметры ΔH и ΔS зависят от температуры и давления даже для идеальных систем, поэтому уравнение (95) нельзя проинтегрировать в явном виде. Рассмотрим некоторые частные случаи.

1. Равновесие **твердое тело** \rightleftharpoons **газ, жидкость** \rightleftharpoons **газ** в однокомпонентной системе. В данном случае используют следующие упрощения. Пар считают идеальным газом, мольный объем которого подчиняется уравнению $\bar{V}_\beta = \frac{RT}{P}$. Мольный объем пара значительно превосходит мольный объем кон-

денсированной фазы, значит, $\Delta V = \bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha \approx \frac{RT}{P}$. Это условие не выполняется

вблизи критической точки. Другое упрощение заключается в том, что энтальпия ΔH сублимации твердого тела или испарения жидкости не зависит от давления и приближенно равна своей стандартной величине ΔH^0 . Тогда уравнение Клапейрона – Клаузиуса преобразуется к виду

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^0(T)P}{RT^2}$$

или

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H^0(T)}{RT^2}.$$

В области температур, где можно пренебречь температурной зависимостью ΔH^0 (диапазон изменения обычно 100–200 °С), **давление насыщенных** (равновесных с конденсированной фазой) **паров** P будет зависеть от температуры экспоненциальным образом:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\Delta H^0(T_0)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right). \quad (96)$$

За P_0 и T_0 , например при расчете равновесия жидкость \rightleftharpoons газ, удобно выбирать состояние кипения при атмосферном давлении, когда $P_0 = 1$ бар, $T_0 = T_{\text{кип.}}$. Тогда

$$\ln P(\text{бар}) = -\frac{\Delta H^0(T_{\text{кип.}})}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{кип.}}} \right). \quad (97)$$

Экспериментальные данные зависимости давления насыщенного пара можно представить в виде линейной анаморфозы в соответствии с уравнением (96): $\ln P = -\frac{A}{T} + \text{const}$, — из которой легко определяется энтальпия, и затем

энтропия фазового перехода. Например, на рис. 20, *а* представлена экспериментальная зависимость давления паров ацетона от температуры, из которой на рис. 20, *б* получена линейная зависимость натурального логарифма давления, выраженного в барах: $\ln P(\text{бар}) = -\frac{4023,1}{T} + 12,27$.

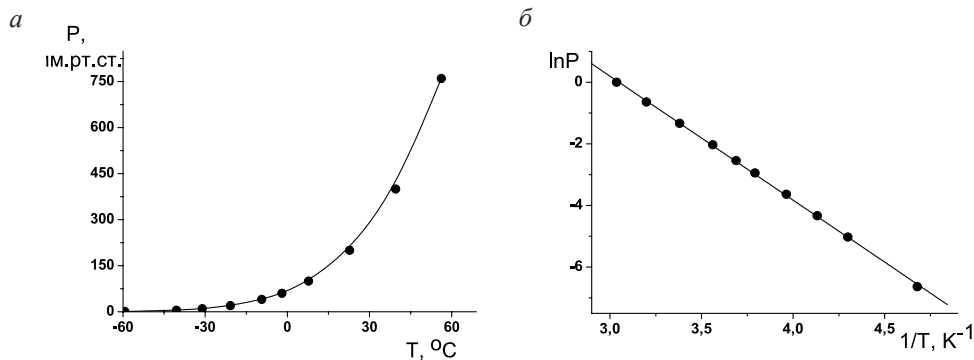


Рис. 20. Зависимость давления насыщенного пара ацетона от температуры:
а — экспериментальные данные; *б* — линейная анаморфоза

В соответствии с уравнением (97) энтальпия кипения ацетона при стандартном давлении составляет приблизительно 33,4 кДж/моль, а температура кипения — около 328 К или 55 °С (по экспериментальным данным на рис. 20, *а* $T_{\text{кип.}} = 56,2$ °С). Из полученных данных определяем энтропию испарения:

$$\Delta_{\text{исп.}} S = \frac{\Delta_{\text{исп.}} H}{T_{\text{кип.}}} = 101,6 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

2. Равновесие **твердое вещество 1** \rightleftharpoons **твердое вещество 2**. Примером такого фазового перехода могут служить аллотропные превращения одной кристаллической модификации вещества в другую: $S_{\text{ромбическая}} \rightleftharpoons S_{\text{моноклинная}}$, $\text{Fe}_\alpha \rightleftharpoons \text{Fe}_\gamma$. При относительно низких давлениях можно допускать, что энтальпия перехода не зависит от давления: $\Delta H(P, T) \approx \Delta H^0(T)$. А поскольку температура фазового перехода при невысоких давлениях варьируется в узком диапазоне (до нескольких градусов), то можно считать, что энтальпия равна стандартной энтальпии при температуре фазового перехода $T_{\text{ф.п.}}^0$ при стандартном давлении: $\Delta H^0(T) = \Delta H^0(T_{\text{ф.п.}}^0)$. Тогда из уравнения (95) получим:

$$P - P^0 = \frac{\Delta H^0}{\Delta V} \ln \left(\frac{T}{T_{\text{ф.п.}}^0} \right). \quad (98)$$

Однако при высоких давлениях пренебрежение зависимостью энтальпии от температуры и давления приведет к серьезным ошибкам, поэтому для расчета равновесной кривой следует пользоваться исходным уравнением $\mu_\alpha = \mu_\beta$. Например, для равновесия **графит** \rightleftharpoons **алмаз**, описанного в разделе 1.5, уравнение равновесия будет выглядеть так:

$$\Delta_r G_T^0 + \Delta_r V^0(P - P^0) = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 + \Delta_r V^0(P - P^0) = 0,$$

из него можно получить взаимосвязь температуры и давления, зная зависимость стандартных энтальпии и энтропии от температуры. Современные вычислительные средства позволяют легко рассчитывать такие уравнения без дополнительных приближений. Например, не пренебрегая зависимостью теплоемкости от температуры, получаем следующее уравнение $P(T)$ для кривой равновесного сосуществования графита и алмаза:

$$2\,972,7 - 47,15T + 1,18 \cdot 10^5 \cdot T + 4,23 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \\ + 7,74 \cdot T \cdot \ln T - 1,88 \cdot 10^{-6} \cdot (P - P^0) = 0,$$

которое представлено на рис. 21. При давлениях выше кривой стабилен алмаз, ниже — графит.

Если бы мы стали бездумно пользоваться уравнением (95), в котором $\Delta V_{298}^0 = -1,88 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$, и подставили вместо изменения энтальпии фазового перехода $\Delta H_{298}^0 = 1,83 \text{ кДж/моль}$, то получили бы $\frac{dP}{dT} < 0$, что соот-

ветствует уменьшению давления при увеличении температуры. Однако, как видно из рис. 21, это не так.

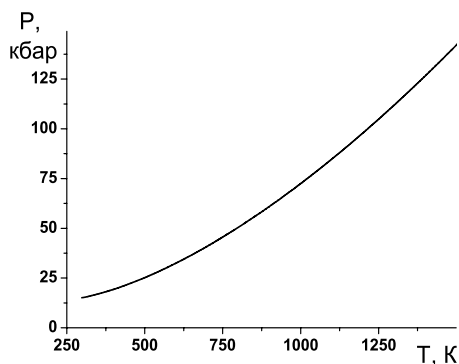


Рис. 21. Кривая равновесного сосуществования графита и алмаза

3. Равновесие **твердое вещество** \rightleftharpoons **расплав**. Когда изменения параметров T и P невелики, можно считать ΔH и ΔV постоянными и равными их значениям в стандартных состояниях. Тогда можно пользоваться приближенным уравнением (98), в котором ΔH^0 равно стандартной энтальпии плавления твердого тела.

В реальных геологических условиях давления, действующие на сосуществующие твердое тело и расплав, могут различаться. Давление в жидкости соответствует **гидростатическому давлению** $P_{\text{гидр.}}$, т. е. давлению столба жидкости над системой. Давление, действующее на твердое тело, может быть больше $P_{\text{гидр.}}$, так как на тело может оказывать давление толща вышележащих тяжелых пород, т. е. **литостатическое давление**. В таком случае для расчета равновесия расплава и твердого тела следует пользоваться уравнением равенства химических потенциалов $\mu_{\text{тв.}} = \mu_{\text{ж.}}$ или их изменений $d\mu_{\text{тв.}} = d\mu_{\text{ж.}}$. Воспользовавшись последним равенством, получим уравнение равновесия $\frac{\Delta_{\text{пл.}} H}{T} dT - \bar{V}_{\text{ж.}} dP_{\text{гидр.}} + \bar{V}_{\text{тв.}} dP_{\text{лит.}} = 0$. Если принять, что $P_{\text{гидр.}} = \lambda P_{\text{лит.}}$, где обыч-

но $\lambda \approx 0,4$, то уравнение преобразуется к виду $\frac{dP_{\text{лит.}}}{dT} = \frac{\Delta_{\text{пл.}} H}{T(\lambda \bar{V}_{\text{ж.}} - \bar{V}_{\text{тв.}})}$. При постоянном гидростатическом давлении получаем уравнение $\frac{\Delta_{\text{пл.}} H}{T} dT + \bar{V}_{\text{тв.}} dP_{\text{лит.}} = 0$, из которого следует **соотношение Пойнтинга –**

Клапейрона

$$\left(\frac{dP_{\text{лит.}}}{dT} \right)_{P_{\text{гидр.}}} = - \frac{\Delta_{\text{пл.}} H}{T \bar{V}_{\text{тв.}}}$$

Последнее соотношение означает, что при постоянном давлении жидкости будет происходить перераспределение через расплав массы твердого тела, находящегося под анизотропным давлением, от состояния вещества под бóльшим литостатическим давлением к состоянию вещества под меньшим литостатическим давлением, что и происходит при образовании слоистых структур.

Для обобщенной характеристики состояния однокомпонентной системы наиболее часто используют двумерную фазовую диаграмму в координатах $P - T$, строящуюся при постоянном V , но можно применять и диаграммы $P - V$ или $T - V$.

Диаграмма состояния H_2O . На рис. 22 приведена схема фазовых превращений воды.

В точке O , называемой тройной точкой, равновесно сосуществуют три фазы: лед, вода и пар. Вариантиность в тройной точке равна нулю, параметры фиксированы: $P = 610,48 \text{ Па} = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$ и $T = 273,1576 \text{ К}$. В однокомпонентной системе с двумя фазами $N_F = 1$, поэтому на диаграмме $P - T$ равно-

весе между двумя фазами будет соответствовать кривым аО, бО, кО. Для кривой аО равновесия лед \rightleftharpoons пар $\frac{dP}{dT} > 0$, по-

скольку в уравнении Клапейрона — Клаузиуса (95) $\Delta_{\text{субл.}} H > 0$ и $\bar{V}_{\text{газ}} - \bar{V}_{\text{лед}} \approx \bar{V}_{\text{газ}} > 0$. Для кривой бО равновесия лед \rightleftharpoons жидкая вода вблизи тройной точки $\frac{dP}{dT} < 0$, так как

$\Delta_{\text{пл.}} H > 0$ и $\bar{V}_{\text{ж.}} - \bar{V}_{\text{лед}} < 0$ ($\rho_{\text{ж.}} > \rho_{\text{лед}}$). В связи с этим при увеличении внешнего давления

температура плавления льда понижается, однако это понижение наблюдается только до $P = 2,07 \cdot 10^8 \text{ Па} = 2045 \text{ атм}$ и $T = 251 \text{ К}$, пока лед существует в модификации «лед I». При более высоких давлениях в равновесии с жидкой водой будут находиться другие модификации льда: лед III, V, VI и VII, плотность которых больше плотности воды, поэтому их плавление будет сопровождаться увеличением объема. Температура плавления данных модификаций льда повышается при увеличении внешнего давления. Лед VII образуется при давлениях свыше 25 000 атм и его температура плавления составляет 360 К. Очевидно, что в условиях земной поверхности существует только лед I.

На рис. 23 линия сО соответствует возможному метастабильному состоянию переохлажденная вода \rightleftharpoons пар, которая после тройной точки переходит в равновесную кривую испарения кО вода \rightleftharpoons пар. При испарении $\frac{dP}{dT} > 0$,

так как $\Delta_{\text{исп.}} H > 0$ и $\bar{V}_{\text{газ}} - \bar{V}_{\text{ж.}} \approx \bar{V}_{\text{газ}} > 0$, однако наклон кривой здесь меньше, чем кривой аО, поскольку $\Delta_{\text{исп.}} H < \Delta_{\text{субл.}} H$. При высоких температурах кривая кО обрывается в **критической точке**.

Рассмотрим подробнее особенности критической точки. В критической точке вещество находится в **критическом состоянии**, в котором свойства сосуществующих в равновесии фаз становятся тождественны. Параметры в критическом состоянии: давление P_k , температура T_k , объем V_k называются критическими параметрами. Уравнения критической точки имеют вид

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_k} = 0$$

и

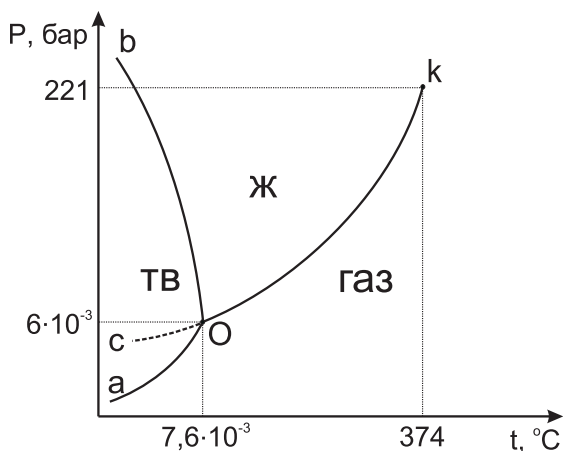


Рис. 22. Схематичное изображение фазовой диаграммы состояния H_2O

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_k} = 0.$$

За пределами критического состояния, т. е. при более высоких значениях параметров, чем критические, сосуществование двух фаз в равновесии невозможно, система превращается в однофазную. В таком состоянии поверхностное натяжение на границе раздела фаз равно нулю, поэтому вблизи критического состояния легко образуются высокодисперсные структуры — эмульсии, аэрозоли, пены. Критическое состояние наблюдается лишь при равновесии изотропных жидких и/или газообразных фаз или кристаллических фаз с одинаковым типом решетки. В однокомпонентных системах для равновесия жидкость \rightleftharpoons пар критическое состояние всегда имеет место, если вещество сохраняет свои химические свойства. В равновесии двух кристаллических модификаций одного компонента критическое состояние тоже иногда наблюдается. Например, цирконий имеет две модификации с гранцентрированными кубическими решетками, параметры которых сближаются с ростом давления и температуры и становятся идентичными при 350–400 °С и (20–22)·10³ бар.

В табл. 17 приведены критические параметры некоторых веществ. Видно, что многие распространенные вещества (вода, диоксид углерода, некоторые углеводороды) в реальных геологических условиях должны находиться в сверхкритическом состоянии.

Таблица 17

Критические параметры некоторых простых веществ

Вещество	T _k , К	P _k , бар	V _k , 10 ⁶ м ³ /моль
H ₂	33,24	13	65,0
N ₂	126,25	34	90,1
CO ₂	304,13	73,75	94,04
SF ₆	318,687	37,60	200,1
H ₂ O	647,3	221,2	56
CH ₄	190,66	46,26	99,38
C ₂ H ₄	282,4	50,4	131,0
C ₂ H ₆	305,33	48,71	147,1
C ₃ H ₈	369,85	42,47	200,0

Такие свойства критического и сверхкритического состояния, как высокая подвижность фазы, отсутствие в ней капиллярных явлений, высокая растворяющая способность, которая может быть сравнимой с растворяющей

способностью жидких органических растворителей, позволяют проводить более эффективно процессы экстракции и синтеза высокопористых материалов. Широко известны технологии сверхкритической экстракции в переработке кофе, чая и хмеля. Сверхкритическая экстракция — относительно новый процесс; изучение и исследования в этой области активно проводятся с начала 70-х гг. XX в. Основное число работ посвящено извлечению различных веществ сверхкритическим CO_2 из-за его дешевизны, доступности, нетоксичности и невысоких критических параметров (табл. 17). В качестве экстрагентов в сверхкритическом состоянии распространены также этан, этилен, пропан, SF_6 .

Диаграмма состояния серы.

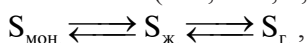
На рис. 23 представлена упрощенная фазовая диаграмма серы.

Сера может существовать в виде двух модификаций — ромбической $S_{\text{ромб}}$ и моноклинной $S_{\text{мон}}$, жидкости и газа. Так как для однокомпонентных систем в равновесии могут находиться не более трех фаз одновременно, фазовая диаграмма серы содержит три тройные точки:

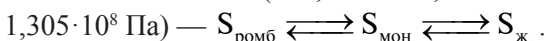
точка b (368,65 К, 0,496 Па) —



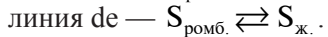
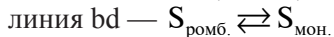
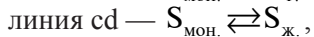
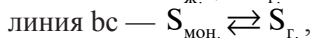
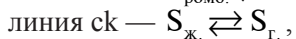
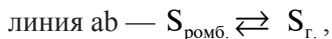
точка c (392,45 К, 3,346 Па) —



точка d (424,15 К,



Сплошные линии соответствуют устойчивым двухфазным равновесиям:



Кривая равновесия $S_{\text{ж.}} \rightleftharpoons S_{\text{г.}}$ обрывается в критической точке k (1 313 К, $1,305 \cdot 10^5$ Па).

Пунктирные линии соответствуют метастабильным двухфазным равновесиям:

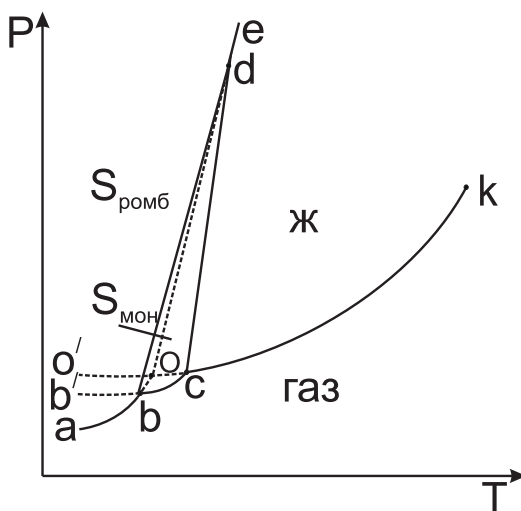
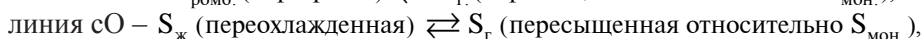
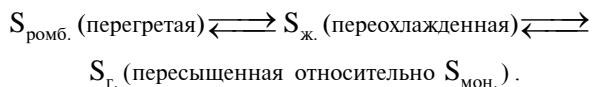


Рис. 23. Схематичное изображение фазовой диаграммы состояния серы

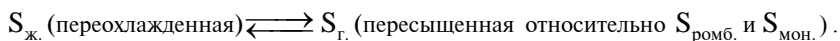
линия dO — $S_{\text{ромб.}}$ (перегретая) $\rightleftharpoons S_{\text{ж.}}$ (переохлажденная).

Метастабильное состояние характеризуется относительной устойчивостью: при длительной выдержке или при внесении кристаллов моноклинной серы все три метастабильные фазы переходят в моноклинную серу, которая является единственной термодинамически устойчивой фазой при данных условиях.

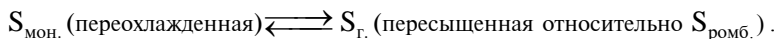
Область bOd соответствует метастабильной однофазной системе — перегретой $S_{\text{ромб.}}$, область cOd — переохлажденной жидкой сере, область bOc — пересыщенной относительно $S_{\text{мон.}}$. Точка O (385,95 К, 2,67 Па) является четвертой тройной точкой, изображающей неустойчивое метастабильное трехфазное равновесие:



Жидкую серу можно переохладить до температуры более низкой, чем температура фазового перехода в твердую серу. На диаграмме это состояние изображено линией o'O, которая соответствует двухфазному метастабильному равновесию:



Линия bb' соответствует другому двухфазному метастабильному равновесию:



4.3. Основы термодинамики растворов

Раствор представляет собой гомогенную систему, состоящую из двух или более компонентов, состав которой может непрерывно меняться в определенных пределах. Бывают газообразные, жидкие и твердые растворы.

Наиболее часто на практике приходится встречаться с жидкими растворами. В жидких растворах обычно применяют условное деление на растворитель — вещество, которое имеется в растворе в большем количестве, и растворенное вещество, присутствующее в меньшем количестве. Для образования жидкого раствора в качестве растворителя, кроме воды, могут использоваться органические жидкости (спирты, кетоны, эфиры, углеводороды), жидкий аммиак, серная кислота и многие другие.

Твердый раствор — это гомогенная кристаллическая фаза переменного состава, образующаяся в многокомпонентных системах при кристаллизации жидких расплавов или при растворении газов в твердых веществах. Твердыми растворами являются многие металлические сплавы и неметаллические системы — минералы, стекла, полупроводники и другие. Если компоненты системы неограниченно растворимы друг в друге, то они образуют непрерывный ряд

твердого раствора. К таким системам относятся системы «Ag – Au», «Au – Cu», «AgCl – NaCl», «CaSiO₃ – MnSiO₃». Однако чаще концентрация растворенного вещества не может превышать некоторого предельного значения и существование твердого раствора ограничено некоторыми областями составов. К таким растворам с ограниченной растворимостью относятся системы «Co – Mo», «Bi – Sn», «KNO₃ – NaNO₃», «CaSO₄ – K₂SO₄».

От **механических смесей** растворы отличаются гомогенностью и возрастанием энтропии системы при смешении компонентов. От твердого химического соединения, в котором компоненты находятся в стехиометрическом количестве, твердый раствор можно отличить с помощью рентгеноструктурного анализа параметров кристаллической решетки вещества, которые в большинстве случаев линейно зависят от состава. Например, в структуре карбида таллия при изменении состава от TaC_{0,8} до TaC_{0,9} параметр кубической решетки «a» увеличивается от 4,444 Å до 4,666 Å. Иногда это изменение очень мало. Так, в случае нитрида циркония при изменении содержания азота в его подрешетке на 40 % параметры решетки не изменяются. Тогда можно использовать измерение таких свойств, как плотность или молярный объем, которые аддитивно зависят от концентрации растворенного вещества в твердом растворе. Для оксидных твердых растворов с узкой зоной гомогенности используют метод электродвижущей силы (ЭДС). Измеряя ЭДС кислородзависимого элемента в присутствии образцов разного состава, рассчитывают равновесное давление кислорода над образцами, которое в области гомогенности (случай твердого раствора) пропорционально концентрации растворенного компонента, а в области смеси стехиометрических соединений — не зависит от него. Например, между соединениями Ti₂O₃ и TiO₂ есть соединение переменного состава TiO_{2-x}, области гомогенности которого соответствует наклонная линия на графике P_{O₂} – X₀. Различают твердые растворы замещения, внедрения и вычитания.

Наиболее распространены твердые растворы замещения, в которых растворенное вещество замещает исходное. При этом число частиц в элементарной ячейке сохраняется. Один из важнейших факторов, определяющих возможность образования твердого раствора замещения, — это размеры или межатомное расстояние R замещающих друг друга частиц (атомов, молекул). Для образования широких по составу областей гомогенности твердого раствора разница в межатомных расстояниях $\frac{\Delta R}{R}$ не должна превышать

4–5 %. Если она лежит в пределах от 15 до 20–25 %, то даже при высоких температурах образуются только ограниченные твердые растворы, при еще большей разнице межатомных расстояний взаимное растворение отсутствует. Другим фактором, влияющим на возможность образования твердого раствора замещения, является подобие компонентов, в частности близость химической

связи. Например, NaCl, имеющий ионный тип связи в кристалле, и PbS, обладающий преимущественно ковалентной связью, не образуют твердых растворов, несмотря на то что их размерные факторы (радиусы ионов, межатомные расстояния и др.) близки. В качестве характеристики химического подобия можно использовать температуры плавления соединений или энергии кристаллических решеток. Для образования непрерывных твердых растворов замещения требуется, чтобы $\frac{\Delta T_{\text{пл.}}}{T_{\text{пл.}}} \leq 27\%$, $\frac{\Delta U}{U} \leq 10\%$. В случае молекулярных кри-

сталлов важное значение имеет наличие у обоих компонентов водородных связей, а также существование у молекул дипольного момента. Например, практически не известны твердые растворы на основе льда, так как нет подобных ему веществ по указанным характеристикам.

В твердых растворах внедрения атомы (молекулы) одного вещества располагаются в междоузлиях кристаллической решетки другого вещества или в стехиометрических вакансиях. Максимальной взаимной растворимости компонентов благоприятствует наибольшая разница их атомных радиусов. Классический пример твердого раствора внедрения — растворы неметаллов H, N, C, O в металлах. В твердом растворе In_2Te_3 примесные атомы Sb, Bi располагаются в стехиометрических вакансиях. Растворы воды в цеолитах — также растворы внедрения.

Твердые растворы вычитания встречаются значительно реже. Они получаются в результате выпадения некоторых атомов из кристаллической ячейки. Примером твердого раствора вычитания является раствор калия в KCl. В его решетке существуют анионные вакансии, в которых локализуются электроны, что обеспечивает электронейтральность кристаллической решетки.

Важной характеристикой раствора в любом агрегатном состоянии является его состав или концентрация компонентов, для выражения которой применяют следующие способы.

1. **Мольная (молярная) доля** X_i данного компонента $X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ или **мо-**

лярное содержание, выраженное в процентах, $X_i, \% = \frac{n_i}{\sum n_i} 100$, где n_i — количество молей i -го компонента в растворе.

2. **Массовая доля** W_i данного компонента $W_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$ или **массовое со-**

держание, выраженное в процентах, $W_i, \% = \frac{m_i}{\sum m_i} 100$, где m_i — масса i -го компонента в растворе.

3. **Объемная доля** φ_i данного компонента $\varphi_i = \frac{V_i}{V}$ или **объемное содержание**, выраженное в процентах, $\varphi_i, \% = \frac{V_i}{V} 100$, где V_i — объем i -го компонента в растворе, V — объем раствора.

Упражнение 20. Докажите, что в идеальной газовой смеси молярная доля компонента равна его объемной доле.

4. **Молярная концентрация (молярность)** C_i — количество молей i -го компонента в одном литре раствора, $C_i = \frac{n_i}{V}$, где V — объем раствора в л.

5. **Моляльная концентрация (моляльность)** m_i — количество молей i -го компонента в одном килограмме растворителя, $m_i = \frac{n_i}{m}$, где m — масса растворителя в кг.

Упражнение 21. Докажите, что молярная доля i -го компонента в растворе выражается через его моляльность следующим образом: $x_i = \frac{m_i}{m_i + \frac{1000}{M_1}}$,

где M_1 — молекулярная масса растворителя.

Наиболее часто используют первый способ выражения концентрации раствора, особенно в исследованиях твердых растворов. Второй, четвертый и пятый способы применяют для технических расчетов жидких растворов, причем моляльность удобна тем, что концентрация выражается по отношению к постоянному количеству растворителя. Объемные доли часто используют для газовых смесей.

В случае если содержание газового компонента невелико, то его объемную концентрацию выражают в миллионных долях или м. д. (в англоязычной литературе — *parts per million, ppm*). 1 ppm — это кубический сантиметр (он же миллилитр, «кубик») на кубический метр ($\text{см}^3/\text{м}^3$). Так, концентрация углекислого газа в атмосфере Земли составляет в настоящее время около 390 ppm, и это значит, что в каждом кубометре воздуха 390 мл занимает углекислый газ. Иногда при описании жидких растворов встречается выражение малых концентраций компонентов в массовых миллионных долях.

Парциальные молярные величины. Уравнение Гиббса – Дюгема

В однокомпонентной системе для определения экстенсивного свойства всей системы необходимо знать молярное, т. е. рассчитанное на один моль компонента, значение этого свойства и количество вещества. Например, чтобы определить объем воды V , находящейся в сосуде, достаточно знать молярный объем чистой воды $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^0$, равный $18 \text{ см}^3/\text{моль}$, и количество молей воды $n_{\text{H}_2\text{O}}$ в сосуде: $V = \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^0 \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}$. Следовательно, если мы возьмем одно и то же вещество объемом V_1 и объемом V_2 , смешаем оба объема, то получим вещество объемом $V_1 + V_2$.

В бикомпонентном неидеальном растворе молекулы растворителя и растворенного вещества взаимодействуют, причем характер и сила взаимодействия зависят от природы веществ и концентрации раствора. При растворении соли в воде раствор охлаждается, а при растворении кислоты — нагревается. При растворении этанола в воде объем раствора уменьшается (рис. 24), а при растворении ацетона — увеличивается, по сравнению с суммой объемов чистых жидкостей.

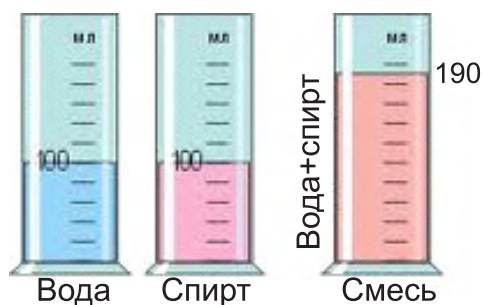


Рис. 24. Иллюстрация уменьшения объема раствора при смешении спирта с водой

Экстенсивное свойство раствора, например объем, может зависеть от состава нелинейным образом, в отличие от однокомпонентной системы, поэтому из двух разных веществ объемами V_1 и V_2 мы не получим раствор объемом $V_1 + V_2$.

Рассмотрим, как меняется другое экстенсивное свойство системы, а именно энергия Гиббса, при переходе от двух чистых компонент 1 и 2 к идеальному раствору 1+2. Энергия Гиббса системы является однородной функцией первого порядка относительно количества вещества, так как $G(T, P, \alpha n_i) = \alpha G(T, P, n_i)$, поэтому полная энергия Гиббса системы выражается через парциальные молярные энергии Гиббса компонентов следующим образом:

$$G = \sum \bar{G}_i \cdot n_i = \sum \mu_i \cdot n_i. \quad (99)$$

Напомним, что парциальная молярная энергия Гиббса компонента — это химический потенциал данного компонента: $\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \mu_i$, иными сло-

вами, это изменение полной энергии Гиббса системы при добавлении бесконечно малого количества i -го компонента к системе при неизменных количествах других компонентов, температуре и давлении. Допустим, в системе присутствует n_1 молей чистого растворителя 1 и n_2 молей чистого компонен-

та 2. До смешения общая энергия Гиббса системы равна

$$G(I) = \mu_1^0 n_1 + \mu_2^0 n_2.$$

Отнесем энергию Гиббса системы к одному молю:

$$\bar{G}(I) = \frac{\mu_1^0 n_1 + \mu_2^0 n_2}{n_1 + n_2} = \mu_1^0 X_1 + \mu_2^0 X_2,$$

где X_1 и X_2 — мольные доли веществ 1 и 2. Если выразить мольные доли как $X_2 = 1 - X_1$, то $\bar{G}(I) = \mu_1^0 X_1 + \mu_2^0 (1 - X_1) = \mu_2^0 + (\mu_1^0 - \mu_2^0) X_1$, т. е. мольная энергия Гиббса системы, состоящей из чистых компонентов, линейно зависит от мольной доли 1-го (или 2-го) компонента. Энергия Гиббса системы, представляющая собой идеальный раствор из компонентов 1 и 2, в соответствии с (99) и (36), будет равна

$$G(II) = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 = (\mu_1^0 + RT \ln X_1) n_1 + (\mu_2^0 + RT \ln X_2) n_2.$$

Энергия Гиббса, отнесенная к одному молю раствора, равна

$$\bar{G}(II) = \mu_1^0 X_1 + \mu_2^0 X_2 + X_1 RT \ln X_1 + X_2 RT \ln X_2,$$

откуда видно, что энергия Гиббса системы зависит от состава сложным образом, в отличие от $\bar{G}(I)$. Разницу $\bar{G}(II) - \bar{G}(I)$ называют мольной энергией Гиббса смешения, она равна

$$\bar{G}_{\text{см}}^M = RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2). \quad (100)$$

Индекс M над функцией справа обозначает процесс смешения — *Mix*, а черта над функцией — отнесение к одному молю.

Поскольку $X_i < 1$, то $\bar{G}^M < 0$, чего и следовало ожидать, так как растворение протекает самопроизвольно в закрытой системе.

Теперь рассмотрим, как зависят термодинамические свойства многокомпонентных растворов в общем случае от состава. Экстенсивная функция Φ термодинамической системы, например объем, энергия Гиббса, внутренняя энергия, теплоемкость и др., связана с парциальными мольными величинами $\bar{\Phi}_i$ следующим образом:

$$\Phi = \sum_i \bar{\Phi}_i n_i, \quad (101)$$

где **парциальной мольной величиной** $\bar{\Phi}_i$ называют частную производную от экстенсивного свойства раствора Φ по числу молей этого компонента при постоянстве температуры, давления и числа молей всех остальных компонентов:

$$\bar{\Phi}_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}. \quad (102)$$

Если Φ — это объем раствора V , то $\bar{\Phi}_i$ — парциальный мольный объем компонента в растворе \bar{V}_i и $V = \sum_i \bar{V}_i n_i$. Если Φ — теплоемкость раствора C_p , то

$\bar{\Phi}_i$ — парциальная мольная теплоемкость компонента в растворе \bar{C}_{p_i} и $C_p = \sum_i \bar{C}_{p_i} n_i$.

Итак, величину какого-либо свойства раствора, отнесенную к одному молю раствора, обозначают чертой: $\bar{\Phi}$, например мольная энергия Гиббса $\bar{G} = \frac{G}{\sum n_i}$, мольный объем раствора $\bar{V} = \frac{V}{\sum n_i}$. $\bar{\Phi}$ не стоит путать с парциаль-

ными мольными величинами компонент $\bar{\Phi}_i$ в растворе, которые дополнительно обозначаются внизу индексом компонента, например \bar{G}_1 , \bar{G}_2 или \bar{V}_1 , \bar{V}_2 .

Для двухкомпонентной системы выражения (101), (102) выглядят так:

$$\Phi = \bar{\Phi}_1 n_1 + \bar{\Phi}_2 n_2, \quad (103)$$

$$\bar{\Phi}_1 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2}, \quad \bar{\Phi}_2 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1}.$$

Для изменения однородной функции Φ раствора при изменении количеств компонент при постоянстве температуры и давления можно записать уравнение

$$d\Phi = \bar{\Phi}_1 dn_1 + \bar{\Phi}_2 dn_2. \quad (104)$$

С другой стороны, в соответствии с (103) имеем:

$$d\Phi = \bar{\Phi}_1 dn_1 + \bar{\Phi}_2 dn_2 + n_1 d\bar{\Phi}_1 + n_2 d\bar{\Phi}_2. \quad (105)$$

Приравнявая (104) и (105), при постоянстве T и P получим **уравнение Гиббса — Дюгема**

$$n_1 d\bar{\Phi}_1 + n_2 d\bar{\Phi}_2 = 0. \quad (106)$$

Это уравнение можно записать и в другой форме, если обе его части поделить на количество молей раствора $n_1 + n_2$:

$$X_1 d\bar{\Phi}_1 + X_2 d\bar{\Phi}_2 = 0. \quad (107)$$

Например, для энергии Гиббса получаем $n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$ или $X_1 d\mu_1 + X_2 d\mu_2 = 0$, для объема — $n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 = 0$ или $X_1 d\bar{V}_1 + X_2 d\bar{V}_2 = 0$.

В бинарном растворе мольные доли являются линейно зависимыми параметрами: $X_2 = 1 - X_1$, поэтому в качестве независимого параметра можно рассматривать либо X_1 , либо X_2 . Примем за независимый параметр X_2 (обычно принимают для растворителя и для растворенного вещества обозначения нижними индексами 1 и 2 соответственно), тогда

$$d\bar{\Phi}_1 = \left(\frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial X_2} \right)_{T, P} dX_2, \quad d\bar{\Phi}_2 = \left(\frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial X_2} \right)_{T, P} dX_2.$$

Подставим последние выражения в (107):

$$X_1 \left(\frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial X_2} \right)_{T,P} dX_2 + X_2 \left(\frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial X_2} \right)_{T,P} dX_2 = X_1 \left(\frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial X_2} \right)_{T,P} + X_2 \left(\frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial X_2} \right)_{T,P} = 0,$$

Из этого следует

$$\frac{\left(\frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial X_2} \right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial X_2} \right)_{T,P}} = -\frac{X_2}{X_1}. \quad (108)$$

Из уравнения (108) следует, что знаки производных $\left(\frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial X_2} \right)_{T,P}$ и $\left(\frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial X_2} \right)_{T,P}$

всегда противоположны. Это означает, что если одна из величин $\bar{\Phi}_i$ возрастает при добавлении компонента, то вторая — уменьшается, и наоборот. Следует отметить, что парциальные мольные величины отражают дифференциальные свойства системы, т. е. изменение общего свойства системы в условиях, когда к ней добавляют очень малое количество какого-либо компонента. Парциальные мольные величины определяют вклад этого компонента в то или иное свойство раствора. Они могут иметь значения, не свойственные величинам чистых компонент, например парциальный мольный объем может быть отрицательным. Так, в случае раствора сахарозы в 1 кг воды парциальный мольный объем сахара \bar{V}_2 отрицательный и увеличивается при добавлении сахара, а парциальный мольный объем воды \bar{V}_1 положительный и уменьшается при увеличении концентрации сахара (рис. 25).

Для термодинамических потенциалов U , H и F их парциальные мольные величины не совпадают с химическим потенциалом, поскольку при вычислении парциальных мольных величин постоянными считают переменные T и P , которые не являются стандартными переменными для данных функций при определении химического потенциала с помощью выражения (34). Парциальная мольная величина совпадает с химическим потенциалом только для энергии Гиббса.

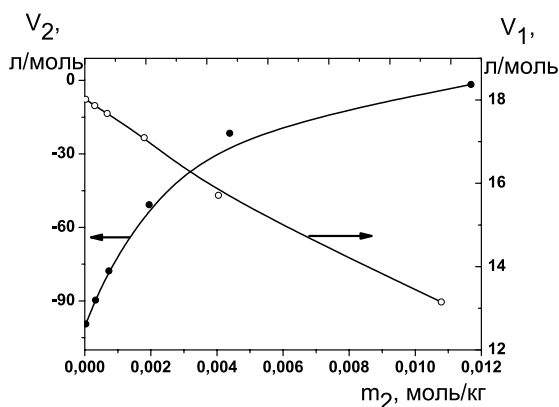


Рис. 25. Зависимость парциального мольного объема сахарозы \bar{V}_2 (●) и воды \bar{V}_1 (○) от молярной концентрации сахара m_2

Для парциальных мольных величин справедливы те же соотношения, что и для обычных термодинамических величин чистых компонентов. Например, верно соотношение $\bar{S} = -\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_p$, значит, парциальная мольная энтропия компонента выражается через парциальную мольную энергию Гиббса аналогичным образом:

$$\bar{S}_i = -\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{p, n_{j \neq i}} = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n_{j \neq i}}.$$

Методы определения парциальных мольных величин

Парциальные мольные величины бикомпонентных систем можно определять аналитическим или графическим методом из экспериментально измеренной зависимости Φ или $\bar{\Phi}$ от состава.

Аналитический метод. Экспериментально определяют экстенсивное свойство раствора Φ при различном числе молей растворенного вещества в одном и том же количестве растворителя при постоянных температуре и давлении. Зависимость экстенсивного свойства от состава аппроксимируют любым уравнением, которое хорошо совпадает с экспериментальной зависимостью. Например, аппроксимация может быть уравнением вида

$$\Phi = a + bn_2 + cn_2^2 + dn_2^3 + \dots$$

Тогда парциальная мольная величина $\bar{\Phi}_2$ определяется дифференцированием данного эмпирического уравнения по n_2 :

$$\bar{\Phi}_2 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_2}\right)_{T, p, n_1} = b + 2cn_2 + 3dn_2^2 + \dots \quad (109)$$

При подстановке в это уравнение n_2 можно найти $\bar{\Phi}_2$ для раствора данного состава. Чтобы найти парциальную мольную величину первого компонента $\bar{\Phi}_1$, нужно продифференцировать $\bar{\Phi}_2$ по n_2 , поскольку из уравнения Гиббса — Дюгема (106) следует, что

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial n_2} = \frac{n_2}{n_1} \frac{\partial \Phi_2}{\partial n_2}.$$

Например, при постоянном значении n_1 в результате дифференцирования уравнения (109) по n_2 получаем

$$\frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial n_2} = \frac{2cn_2 + 6dn_2^2 + \dots}{n_1}.$$

Далее парциальную мольную величину первого компонента (растворителя) можно найти с помощью интегрирования:

$$\int_{\bar{\Phi}_1^0}^{\bar{\Phi}_1} d\bar{\Phi}_1 = \int_{n_2=0}^{n_2} \frac{2cn_2 + 6dn_2^2 + \dots}{n_1} dn_2,$$

где $\bar{\Phi}_1^0$ — это парциальная мольная величина чистого растворителя, т. е. значение $\bar{\Phi}_1$ в растворе при $n_2 = 0$. В данном случае получаем

$$\bar{\Phi}_1 = \bar{\Phi}_1^0 - \frac{cn_2^2}{n_1} - \frac{2dn_2^3}{n_1} + \dots$$

Подставив в это уравнение n_2 , найдем искомое значение $\bar{\Phi}_1$ для раствора данного состава.

Графический метод. Допустим, известна зависимость мольной величины экстенсивного свойства раствора от мольной доли растворенного вещества $\bar{\Phi}(X_2)$. Напомним, что $\bar{\Phi} = \frac{\bar{\Phi}_1 n_1 + \bar{\Phi}_2 n_2}{n_1 + n_2} = \bar{\Phi}_1 X_1 + \bar{\Phi}_2 X_2$. Рассмотрим произво-

дную от $\bar{\Phi}(X_2)$ по X_2 :

$$\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_2} = \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial X_2} X_1 + \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial X_2} X_2 + \bar{\Phi}_1 \frac{\partial X_1}{\partial X_2} + \bar{\Phi}_2 \frac{\partial X_2}{\partial X_2}.$$

Учитывая уравнение Гиббса – Дюгема (107), а также тот факт, что $dX_1 = -dX_2$, получаем

$$\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_2} = \bar{\Phi}_2 - \bar{\Phi}_1.$$

Производная $\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_2}$ представляет собой тангенс угла наклона касательной

к кривой $\bar{\Phi}(X_2)$. Уравнение касательной в точке X_2^* следующее:

$$Y(X_2) = \bar{\Phi}(X_2^*) + \left. \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_2} \right|_{X_2^*} (X_2 - X_2^*) = \bar{\Phi}_1(X_2^*) + [\bar{\Phi}_2(X_2^*) - \bar{\Phi}_1(X_2^*)] X_2.$$

Очевидно, что если $X_2 = 0$, $X_1 = 1$, то $Y(0) = \bar{\Phi}_1(X_2^*)$. С другой стороны, если $X_2 = 1$, $X_1 = 0$, то $Y(1) = \bar{\Phi}_2(X_2^*)$. Значит, можно графически определить парциальные мольные величины $\bar{\Phi}_1$ и $\bar{\Phi}_2$ при данном составе X_2^* по отрезкам, отсекаемым касательной, проведенной в точке X_2^* , от осей ординат, проведенных при $X_1 = 1$ и $X_2 = 1$ соответственно (рис. 26, а).

На рис. 26, б представлен способ определения парциальных мольных объемов \bar{V}_i воды и метанола по экспериментальной зависимости мольного объема раствора от состава. Для 60%-го (по массе) раствора, что соответствует мольной доле метанола $X_2 = 0,46$, в результате отсечения отрезков касательной получаем парциальный мольный объем воды $\bar{V}_1 = 16,8$ мл/моль и парциальный мольный объем метанола $\bar{V}_2 = 39,8$ мл/моль.

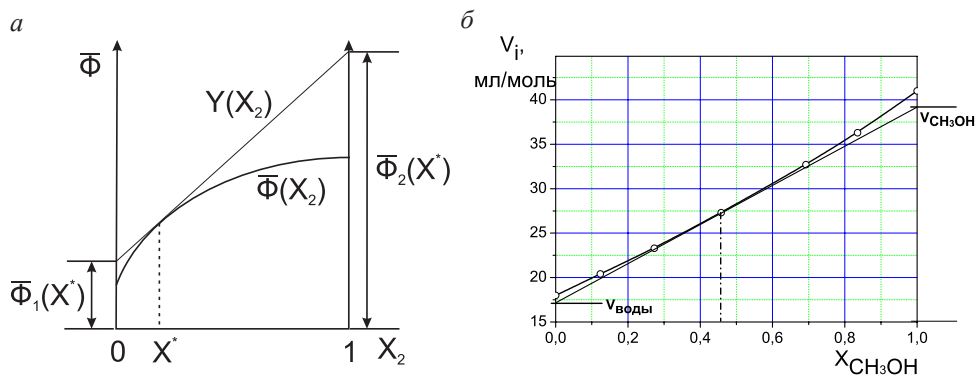


Рис. 26. Определение парциальных мольных величин графическим методом:
 а — в общем случае; б — в водном растворе метанола

Упражнение 22. Определите плотность 60 %-го (по массе) водного раствора метанола, пользуясь приведенными в тексте и на рис. 26, б данными.

Активность. Коэффициент активности. Стандартное состояние

В разделе 1.5 мы постулировали, что в конденсированной фазе химический потенциал компонента идеального раствора выражается формулой $\mu_i(T, X) = \mu_i^0(T) + RT \ln X_i$, где X_i — мольная доля компонента в растворе, а $\mu_i^0(T)$ — стандартный химический потенциал чистого компонента. Такой постулативный подход возник из аналогии газовых растворов с растворами в конденсированной фазе. Для идеального газа в смеси было выведено выражение (37):

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^0(T, P_i^0) + RT \ln P_i,$$

которое можно преобразовать к виду

$$\begin{aligned} \mu_i(T, P_i) &= \mu_i^0(T, P_i^0) + RT \ln(PX_i) = \mu_i^0(T, P_i^0) + RT \ln P + RT \ln X_i = \\ &= \mu_i^*(T, P) + RT \ln X_i, \end{aligned}$$

где $\mu_i^*(T, P)$ — химический потенциал чистого компонента при давлении, равном давлению газовой смеси (а не стандартному давлению). По аналогии с последним выражением химический потенциал компонента в идеальной жидкой или твердой смеси равен

$$\mu_i(T, X) = \mu_i^*(T) + RT \ln X_i.$$

Поскольку часто конденсированные смеси изучают при стандартном давлении, то в таком случае $\mu_i^*(T)$ — это химический потенциал чистого вещества при стандартном давлении.

Сохраняя ту же форму записи химического потенциала для неидеального раствора, получим выражение (36):

$$\mu_i(T, a_i) = \mu_i^*(T) + RT \ln a_i,$$

где a_i — активность компонента в растворе. Активность выражается как произведение концентрации на коэффициент активности γ_i , числовое значение которого зависит от способа выражения концентрации раствора. Если концентрацию выражать в мольных долях, то

$$a_i = \gamma_i^X X_i.$$

Также можно записать $a_i = \gamma_i^m m_i$, где a_i — активность компонента в растворе, концентрация которого выражена через моляльность m_i , или $a_i = \gamma_i^C C_i$, где концентрация компонента в растворе выражена через молярность C_i . При этом различным выражениям для a_i соответствуют различные значения $\mu_i^*(T)$. Выбор чистых веществ, когда $X_i = 1$, в качестве стандартных состояний для всех компонентов раствора называют **симметричной нормировкой активности (по Раулю)**. Она применяется при описании растворов с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Наглядный пример симметричной нормировки показан на рис. 27, а. Стандартным химическим потенциалам растворителя (компонент 1) и растворенного вещества (компонент 2), μ_1^* и μ_2^* , соответствуют значения потенциалов чистых веществ на осях $X_2 = 0$ и $X_2 = 1$ соответственно. Отсечение отрезков касательной к кривой \bar{G} в точке состава $X_2 = X^M$ на данных осях дают значения химических потенциалов компонентов μ_1 и μ_2 при данном составе. Отклонение μ_i от μ_i^* равно $RT \ln a_i$, где $a_1 = \gamma_1^X (1 - X^M)$, $a_2 = \gamma_2^X (1 - X^M)$. При так называемой **несимметричной нормировке активности (по Генри)** стандартным состоянием для растворителя служит чистая жидкость 1, как при симметричной нормировке. Для растворенного вещества принимают, что в предельно разбавленном растворе его активность совпадает с концентрацией и коэффициент активности равен единице. Такой случай нормировки удобен при описании растворения газов или твердых веществ в жидкостях, а также поведения примесей в твердых растворах. На графике зависимости мольной энергии Гиббса раствора \bar{G} от X_2 стандартный химический потенциал растворенного компонента равен отрезку, отсекаемому на оси $X_2 = 1$ касательной к кривой \bar{G} на начальном участке. Видно, что если за стандартное состояние выбирается раствор с единичной концентрацией растворенного компонента (1 моль/л или 1 моль/кг), то при единичной концентрации, соответствующей $X_2 \ll 1$ (например, концентрация метанола в воде, равная 1 моль/кг, соответствует $X_2 = 0,0177$), стандартное состояние будет тем же, что и в случае предельно разбавленных растворов. Также видно, что для рассмотренной на рис. 27 зависимости \bar{G} от состава при симметричной нормировке коэффициент активности растворенного вещества будет больше единицы, а при несимметричной нормировке — меньше единицы.

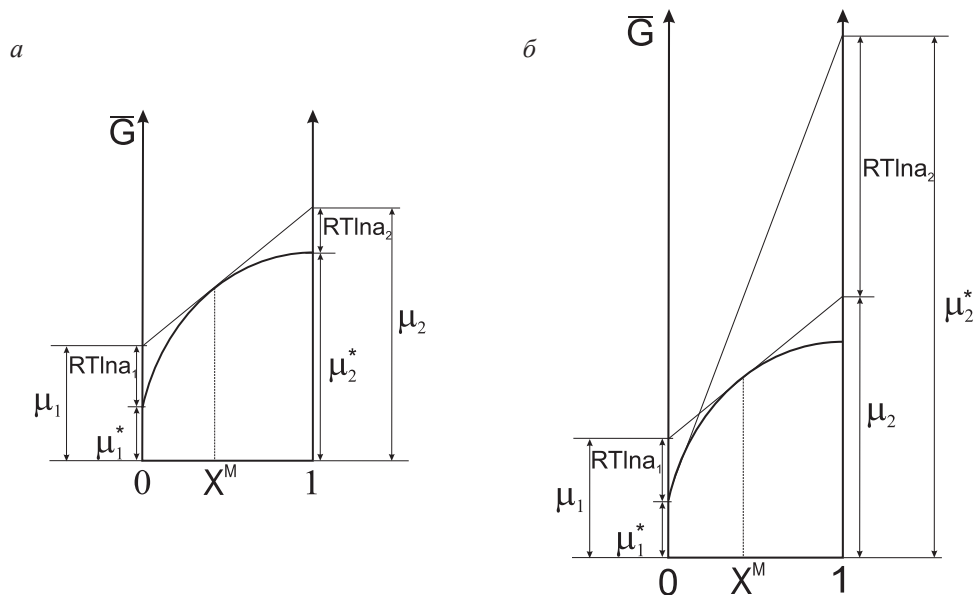


Рис. 27. Выбор стандартного состояния: а — симметричная нормировка активности; б — несимметричная нормировка активности

Активность и коэффициент активности растворителя в зависимости от состава раствора экспериментально определяют по отношению давления пара растворителя над раствором к давлению насыщенного пара растворителя, а также из других коллигативных свойств растворов (см. раздел 4.4).

Рассмотрим один из методов определения активности растворенного вещества a_2 по известной зависимости активности a_1 или коэффициента активности γ_1 растворителя от состава. Из уравнения Гиббса – Дюгема (107) следует, что $X_1 d\mu_1 + X_2 d\mu_2 = 0$, значит,

$$X_1 d \ln a_1 + X_2 d \ln a_2 = 0.$$

Учитывая, что $a_i = X_i \gamma_i$ и $d \ln X_i = \frac{1}{X_i} dX_i$, получим

$$dX_1 + X_1 d \ln \gamma_1 + dX_2 + X_2 d \ln \gamma_2 = 0.$$

Поскольку $dX_1 = -dX_2$, то

$$X_1 d \ln \gamma_1 + X_2 d \ln \gamma_2 = 0. \quad (110)$$

Пользуясь уравнением (110), можно найти γ_2 и a_2 , если экспериментально определена зависимость $\gamma_1(X_i)$ или $a_1(X_i)$.

Функции смешения, избыточные функции

Как мы видели выше, при образовании растворов свойства раствора не обязательно аддитивно складываются из свойств чистых веществ $\bar{\Phi}_i^0$. Для характеристики отклонения свойства раствора от аддитивной величины того же свойства компонентов вводят понятие функции смешения $\bar{\Phi}^M$. **Функция смешения** равна разности мольной величины $\bar{\Phi}$ смеси и аддитивной суммы величин $\bar{\Phi}_i^0$, характеризующих чистые вещества, с учетом их мольной доли:

$$\bar{\Phi}^M = \bar{\Phi} - \sum_i X_i \bar{\Phi}_i^0.$$

Для двухкомпонентной смеси

$$\bar{\Phi}^M = \bar{\Phi} - (X_1 \bar{\Phi}_1^0 + X_2 \bar{\Phi}_2^0).$$

Мы уже выводили зависимость **мольной энергии Гиббса смешения** идеального двухкомпонентного раствора от состава (100), для многокомпонентного идеального раствора в общем случае она выглядит так:

$$\bar{G}_{\text{см}}^M = RT \sum_i X_i \ln X_i.$$

Парциальная мольная величина энергии Гиббса смешения равна

$$\bar{G}_{\text{см}}^M = RT \ln X.$$

Для неидеального раствора в общем случае

$$\bar{G}^M = RT \sum_i X_i \ln a_i,$$

для двухкомпонентного раствора

$$\bar{G}^M = RT(X_1 \ln a_1 + X_2 \ln a_2)$$

и

$$\bar{G}_i^M = RT \ln a_i.$$

Поскольку образование раствора — самопроизвольный процесс, \bar{G}^M всегда отрицательна. По физическому смыслу $-\bar{G}^M$ равна минимальной работе, которую необходимо затратить для разделения одного моля смеси на чистые компоненты (**работа разделения**), а $-\bar{G}_i^M$ — минимальной работе, которую необходимо затратить на выделение одного моля i -го компонента в чистом виде из бесконечно большого количества смеси (**работа выделения**). Для нахождения работы разделения и выделения в случае неидеальных растворов следует использовать для расчетов активность, полученную в симметричной нормировке, в которой за стандартное состояние приняты чистые компоненты.

Рассмотрим **энтальпию смешения**. В соответствии с соотношением Гиббса – Гельмгольца (29)

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

значит,

$$\bar{H}^M = -RT^2 \sum_i X_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P, X_i}. \quad (111)$$

В случае идеальных растворов $\bar{H}_{\text{ид.}}^M = -RT^2 \sum_i X_i \left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial T} \right)_{P, X_i}$. Так как

молярная доля компонентов не зависит от температуры, то энтальпия смешения идеального раствора равна нулю:

$$\bar{H}_{\text{ид.}}^M = 0. \quad (112)$$

Из этого видно, что изменение энергии Гиббса при образовании идеальных растворов связано только с изменением энтропии системы:

$$\bar{G}_{\text{ид.}}^M = \bar{H}_{\text{ид.}}^M - TS_{\text{ид.}}^M = -TS_{\text{ид.}}^M.$$

Для неидеального раствора выражение (111) с учетом (112) преобразуется к виду

$$\bar{H}^M = -RT^2 \sum_i X_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, X_i}.$$

Для двухкомпонентного раствора

$$\bar{H}^M = -RT^2 \left[X_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_{P, X_2} + X_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_{P, X_1} \right],$$

а парциальная молярная энтальпия смешения равна

$$\bar{H}_i^M = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, X_i}.$$

Большие значения энтальпии смешения наблюдаются, например при растворении серной кислоты в воде, в этом случае выделение тепла может достигать 84 кДж на моль растворенного H_2SO_4 в зависимости от конечной концентрации раствора. При растворении многих кристаллических веществ, а именно тех, растворимость которых увеличивается при увеличении температуры, наоборот, тепло поглощается. Например, если мы возьмем кусок сахара и коснемся им кипятка, то, когда кипяток дойдет до наших пальцев, мы не почувствуем ожога, потому что энтальпия смешения сахара и воды положительна, при растворении сахара в воде тепло поглощается. Растворы, которые имеют большие положительные значения энтальпии смешения, используют в качестве охлаждающих смесей. Например, при растворении 75 г соли $NaNO_3$ в 100 г воды происходит снижение температуры на 18,5 градусов.

Объем смешения определяется из соотношений Максвелла (40):

$$\bar{V}^M = \left(\frac{\partial \bar{G}^M}{\partial P} \right)_{T, X_i}$$

и равен

$$\bar{V}^M = RT \sum_i X_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P} \right)_{T, X_i}.$$

Для идеальных растворов объем смешения равен нулю, так как мольная доля не зависит от давления:

$$\bar{V}^M = RT \sum_i X_i \left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial P} \right)_{T, X_i} = 0.$$

Для неидеальных растворов

$$\bar{V}^M = RT \sum_i X_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, X_i},$$

для двухкомпонентных —

$$\bar{V}^M = RT \left[X_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial P} \right)_{T, X_2} + X_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial P} \right)_{T, X_1} \right],$$

парциальный мольный объем смешения

$$\bar{V}_I^M = RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial P} \right)_{T, X_1}.$$

Энтальпию смешения также можно найти из соотношений Максвелла (28)

$$\bar{S}^M = \left(\frac{\partial \bar{G}^M}{\partial T} \right)_{P, X_i}, \text{ значит,}$$

$$\bar{S}^M = -R \left[\sum_i X_i \ln a_i + T \sum_i X_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P, X_i} \right],$$

тогда для идеального раствора

$$\bar{S}^M = -R \sum_i X_i \ln X_i$$

и

$$\bar{S}_i^M = -R \ln X_i.$$

Поскольку $X_i \leq 1$, то энтропия при образовании раствора из компонентов увеличивается:

$$\bar{S}^M \geq 0.$$

Кроме функций смешения, в теории растворов используют также понятие **избыточных функций** $\bar{\Phi}^E$, которые характеризуют отклонение величины $\bar{\Phi}^M$ от $\bar{\Phi}_{ид.}^M$:

$$\bar{\Phi}^E = \bar{\Phi}^M - \bar{\Phi}_{ид.}^M.$$

Для примера выведем выражение для избыточной энергии Гиббса. В соответствии с (99) мольная энергия Гиббса равна $\bar{G} = \sum_i \bar{G}_i X_i$, где парциальная

мольная энергия Гиббса компонентов равна $\bar{G}_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i + RT \ln \gamma_i$. Для идеального раствора $\bar{G}_{i,ид.}^M = \mu_i^0 + RT \ln X_i$, значит, избыточная энергия Гиббса связана непосредственно с коэффициентами активности компонентов:

$$\begin{aligned}\bar{G}^E &= RT \sum_i X_i \ln \gamma_i, \\ \bar{G}_i^E &= RT \ln \gamma_i.\end{aligned}$$

Критерии термодинамической согласованности коэффициентов активности

Полученные в эксперименте значения коэффициентов активности компонентов раствора γ_i можно проверить на термодинамическую согласованность, воспользовавшись уравнением (110), полученным из уравнения Гиббса — Дюгема. Из (110) получается следующее соотношение производных логарифма коэффициентов активности компонентов по мольной доле растворенного вещества:

$$\frac{\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial X_2}}{\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial X_2}} = -\frac{X_2}{X_1}. \quad (113)$$

Выражение (113) называется **дифференциальным критерием согласованности**. Используют еще интегральный критерий согласованности коэффициентов активности, который выводится также из уравнения Гиббса — Дюгема. Рассмотрим величину $\frac{\bar{G}^E}{RT}$ двухкомпонентного раствора:

$$\frac{\bar{G}^E}{RT} = X_1 \ln \gamma_1 + X_2 \ln \gamma_2.$$

Продифференцируем это уравнение:

$$d \left[\frac{\bar{G}^E}{RT} \right] = dX_1 \ln \gamma_1 + dX_2 \ln \gamma_2 + X_1 d \ln \gamma_1 + X_2 d \ln \gamma_2.$$

Учитывая (110), получим

$$d \left[\frac{\bar{G}^E}{RT} \right] = dX_1 \ln \gamma_1 + dX_2 \ln \gamma_2,$$

а поскольку $dX_1 = -dX_2$, то

$$d \left[\frac{\bar{G}^E}{RT} \right] = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dX_2.$$

С помощью интегрирования правой части уравнения во всем диапазоне состава от $X_2 = 0$ до $X_2 = 1$ получаем

$$\int d \left[\frac{\bar{G}^E}{RT} \right] = \frac{1}{RT} \left(\bar{G}^E \Big|_{X_2=1} - \bar{G}^E \Big|_{X_2=0} \right) = \frac{1}{RT} (RT \ln \gamma_2^0 - RT \ln \gamma_1^0).$$

Если коэффициенты чистых компонентов γ_i^0 равны единице, то $\int d \left[\frac{\bar{G}^E}{RT} \right] = 0$. Значит,

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dX_2 = 0. \quad (114)$$

Уравнение (114) называется интегральным критерием согласованности Редлиха – Кистера.

В качестве примера рассмотрим экспериментальные данные по коэффициентам активности ацетона и хлороформа в бикомпонентном растворе (рис. 28). В соответствии с интегральным критерием (114) должно выполняться равенство $\int_0^1 \ln \gamma_2 dX_2 = \int_0^1 \ln \gamma_1 dX_2$, что означает равенство площадей над кривыми.

Действительно, площадь над кривой ацетона равна 0,308, а над кривой хлороформа — 0,305. С другой стороны, кривая хлороформа может быть аппроксимирована уравнением $\ln \gamma_1 = -X_2^2 + 0,2 X_2^3$, а кривая ацетона — уравнением

$$\ln \gamma_2 = -0,7(1 - X_2)^2 - 0,2(1 - X_2)^3.$$

Тогда при $X_2 = 0,6$ выражение

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial X_2} = - \frac{-2X_2 + 0,6X_2^2}{1,4(1 - X_2) + 0,6(1 - X_2)^2} = -1,5$$

действительно равно $-\frac{X_2}{X_1} = -\frac{0,6}{0,4} = -1,5$, значит, экспериментальные данные

согласуются между собой.

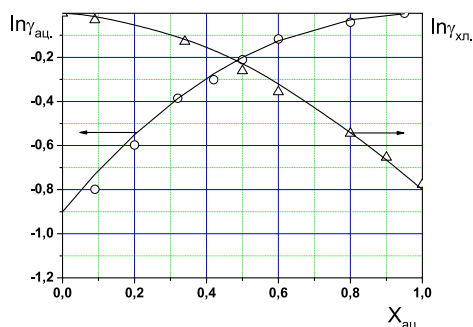


Рис. 28. Экспериментальные данные о зависимости натурального логарифма коэффициентов активности ацетона $\gamma_{\text{ац.}}$ (o) и хлороформа $\gamma_{\text{хл.}}$ (Δ) от состава жидкой фазы при 35 °С. Линии — графики функций $Y = -0,7(1 - X_2)^2 - 0,2(1 - X_2)^3$ и $Y = -X_2^2 + 0,2 X_2^3$

Термодинамическая классификация растворов

Согласно термодинамике растворы делятся на идеальные и неидеальные. К идеальному раствору относят раствор, активности компонентов которого совпадают с концентрациями: $a_i = X_i$. Как мы видели выше, для **идеального раствора** выполняются следующие условия:

1) при смешении компонентов раствора внутренняя энергия системы не изменяется, т. е. разность внутренних энергий раствора и чистых компонентов равна нулю: $E^M = 0$;

2) суммарный объем раствора равен сумме объемов компонентов: $V^M = 0$, следовательно, $H^M = E^M + PV^M = 0$;

3) изменение энтропии при образовании раствора такое же, как и при смешении идеальных газов: $S^M = -R \sum_i n_i \ln X_i$.

Эти условия выполняются в тех случаях, когда энергия взаимодействия U_{AB} двух разных молекул А и В, образующих раствор, равна $U_{AB} = \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB})$, при этом форма и размеры молекул близки. Примерами

идеальных растворов могут служить системы «бензол — толуол», «пентан — гептан», « CCl_4 — SnCl_4 ». Растворы, образованные молекулами различного изотопного состава, например C_6H_{12} и C_6D_{12} , оптическими изомерами; соседними гомологами с большой длиной цепи, например алканами C_{25} и C_{26} , также имеют свойства, близкие к свойствам идеальных растворов.

Среди неидеальных растворов выделяют два простых класса регулярных и атермальных растворов, для описания которых применяют определенные допущения о структуре раствора. **Регулярные растворы** образуются из частиц примерно одинакового размера, а основным параметром теории является энергия взаимодействия частиц раствора. Для таких растворов энтропия смешения при постоянном объеме совпадает с энтропией смешения идеального раствора и единственная причина отклонения от идеальности — это наличие теплоты смешения. Энтальпия смешения двухкомпонентного регулярного раствора выражается как $\bar{H}^M = AX_1X_2$, где постоянная А, не зависящая от температуры и состава, равна отклонению энергии взаимодействия двух разных молекул от среднеарифметической энергии однотипных взаимодействий

$A = U_{AB} - \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB})$. Так как $\bar{H}_{\text{ид}}^M = 0$, то для регулярного раствора

$\bar{H}^E = AX_1X_2$. С другой стороны, для регулярного раствора $\bar{S}^E = 0$, значит, $\bar{G}^E = \bar{H}^E = AX_1X_2 = AX_1(1 - X_1)$, откуда $\bar{G}_1^E = AX_2^2$, $\bar{G}_2^E = AX_1^2$. Из последних соотношений выражаются коэффициенты активности компонентов:

$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} X_2^2$, $\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} X_1^2$. Теорию регулярных растворов часто применяют

в минералогических исследованиях, например при описании свойств силикатных твердых растворов.

Для **атермальных растворов** учитывают различия размеров и формы молекул, но предполагают, что различия в энергетике однотипных и смешанных взаимодействий отсутствуют. Поэтому теплота смешения атермальных растворов равна нулю ($\bar{H}^M = 0$), но имеется избыточная энтропия смешения $\bar{S}^E = -R \sum_i X_i \ln \frac{\varphi_i}{X_i}$, где φ_i — объемная доля компонента. Коэффициенты ак-

тивности компонентов не зависят от температуры. Типичными примерами атермальных растворов служат растворы полимеров и других высокомолекулярных соединений в низкомолекулярных органических растворителях.

В табл. 18 приведены зависимости некоторых термодинамических функций смешения и избыточных функций для трех классов растворов.

Таблица 18

Значения функций смешения и избыточных функций в зависимости от состава для идеального, регулярного и атермального растворов

Класс раствора	Идеальный	Регулярный	Атермальный
\bar{H}^M	0	AX_1X_2	0
\bar{S}^M	$-R \sum_i X_i \ln X_i$	$-R \sum_i X_i \ln X_i$	$-R \sum_i X_i \ln \varphi_i$
\bar{G}^M	0	$RT \left[X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2 + \frac{A}{RT} X_1 X_2 \right]$	$RT \sum_i X_i \ln \varphi_i$
\bar{H}^E	0	AX_1X_2	0
\bar{S}^E	0	0	$-R \sum_i X_i \ln \frac{\varphi_i}{X_i}$
\bar{G}^E	0	AX_1X_2	$RT \left[X_p \ln r - \ln (1 + (r-1)X_p) \right]$

4.4. Фазовые равновесия в двухкомпонентной системе

Для двухкомпонентной системы, на равновесие в которой из внешних факторов оказывают влияние только давление и температура, правило фаз Гиббса определяет количество степеней свободы как $N_F = 4 - \Phi$. Значит, в такой систе-

ме число фаз, находящихся в равновесии, не может быть больше четырех, а максимальное число независимых параметров состояния системы равно трем — давление, температура и доля одного из компонентов. Поэтому диаграммы состояния таких систем являются трехмерными, однако обычно строят плоские диаграммы состояния при одном фиксированном параметре, например температура — состав при $P = \text{const}$ или давление — состав при $T = \text{const}$, которые представляют собой проекции трехмерных диаграмм на соответствующую плоскость. Рассмотрим равновесия нескольких простейших типов двухкомпонентных систем и их диаграммы состояния.

Равновесие «жидкость — жидкость»

Существуют растворы с неограниченной взаимной растворимостью, ограниченной взаимной растворимостью и с практически полной взаимной нерастворимостью жидкостей.

Описание состояния систем с неограниченной растворимостью и полной нерастворимостью компонентов очень простое — это гомогенный раствор в первом случае и гетерогенная смесь двух чистых жидкостей — во втором.

Рассмотрим случай с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей. В системе «вода — фенол» (рис. 29, *а*) равновесная концентрация фенола в воде составляет 7,4 вес.% при 30 °С, это значит, что если при данной температуре в гомогенный раствор, содержащий до 7,4 вес.% фенола, добавить некоторое количество фенола, например до 50 вес.%, то равновесный раствор расслоится, и система будет представлять собой два гомогенных, несмешивающихся раствора — в первом концентрация фенола составит 7,4 вес.%, а во втором — 70,2 вес.%. Если добавить избыточное количество фенола, чтобы его концентрация стала более 70,2 вес.%, то раствор станет снова гомогенным. Растворимость фенола растет при росте температуры, поэтому при температуре 60 °С равновесная концентрация фенола в воде при малых содержаниях фенола составляет уже 15,8 вес.%, а при больших — 54,6 вес.% (см. рис. 29, *а*). При температуре выше верхней критической температуры расслоения (ВКТР), равной 66,4 °С, фенол растворяется в воде неограниченно. Встречаются системы, в которых взаимная растворимость жидкостей с ростом температуры уменьшается, например в системе «вода — 2,3,4-триметилпиридин» с НКТР = 8 °С, ниже которой жидкости смешиваются неограниченно (см. рис. 29, *б*), а также системы, имеющие и верхнюю, и нижнюю критические температуры расслоения, например «вода — никотин», «вода — метил-4-пиперидин» (см. рис. 29, *в*).

На рис. 29 приведены диаграммы с кривыми расслоения в смеси двух жидкостей при фиксированном атмосферном давлении. Изменение давления оказывает очень слабое влияние на данные кривые. Действительно, при изменении давления на 10^5 Па температура расслоения обычно смещается на сотые доли градуса, поэтому вид таких диаграмм будет одинаковым при различных давлениях в достаточно широком диапазоне P . Это будет важно при рассмотре-

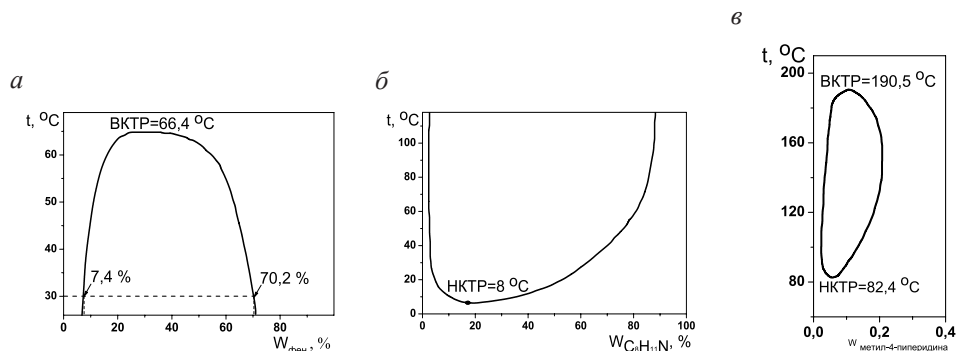


Рис. 29. Кривые расслоения в системах «вода – фенол» (а), «вода – 2,3,4-триметилпиридин» (б), «вода – метил-4-пиперидин» (в)

нии влияния давления на равновесие «жидкость – пар» в смесях с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии.

Равновесие «жидкость – газ»

При рассмотрении равновесия «жидкость — газ» также следует учитывать природу компонентов, наличие взаимодействия между ними, величину взаимной растворимости в жидком состоянии и относительные летучести компонентов. Например, при растворении газа в жидкости растворенный газ взаимодействует с растворителем, поэтому активность газа в растворе будет отклоняться от идеального состояния. С другой стороны, газ очень разбавлен в растворе и можно считать, что молекулы растворенного газа окружены однородной средой, поэтому коэффициент активности газа остается постоянным при $X_2^{\text{ж.}} \rightarrow 0$ (верхний правый индекс над мольной долей обозначает фазу, в которой находится растворенный компонент 2). В этом же растворе мольная доля растворителя стремится к единице, т. е. растворитель можно считать чистой жидкостью, значит, его коэффициент активности также стремится к единице при $X_1^{\text{ж.}} \rightarrow 1$. Таким образом, возможно два состояния сравнения — предельно-разбавленный раствор и чистая жидкость, которые теоретически обосновываются двумя законами — законом Генри и законом Рауля. Исторически закон Генри появился первым и был выведен У. Генри из экспериментальных исследований растворения газа в жидкости в 1803 г. Затем в 1887 г. Ф. М. Рауль описал коллигативные свойства растворов, которые обобщенно выражаются законом, носящем его имя.

В общем виде **закон Генри** может быть сформулирован следующим образом: активность растворенного вещества в предельно-разбавленном растворе прямо пропорциональна его концентрации $a_i|_{X_i \rightarrow 0} = \text{const} \cdot X_i$, а **закон Рауля** звучит так: активность компонента при его мольной доле, близкой к единице, равна концентрации данного компонента $a_i|_{X_i \rightarrow 1} = X_i$. Данные законы проиллюстрированы на рис. 30. Очевидно, что только в совершенных

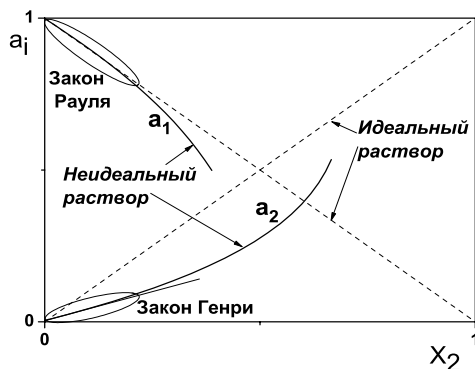


Рис. 30. Соотношения активность – состав для идеальных и неидеальных растворов

фазой, так же содержащей оба компонента. В равновесии для каждого компонента выполняется равенство химических потенциалов в паровой и жидкой фазах: $\mu_{i,пар} = \mu_{i,ж}$. Значит,

$$\mu_{i,пар}^0 + RT \ln f_i = \mu_{i,ж}^0 + RT \ln a_i$$

и

$$f_i = e^{\frac{\mu_{i,пар}^0 - \mu_{i,ж}^0}{RT}} \cdot a_i.$$

Если газовая фаза идеальна, то

$$P_i = e^{\frac{\mu_{i,пар}^0 - \mu_{i,ж}^0}{RT}} \cdot a_i,$$

где a_i — активность i -го компонента в жидкой фазе. С другой стороны, экспоненциальный множитель равен давлению насыщенного пара компонента над чистым жидким компонентом: $e^{\frac{\mu_{i,пар}^0 - \mu_{i,ж}^0}{RT}} = P_i^0$. Значит,

$$P_i = P_i^0 \cdot a_i. \quad (115)$$

В соответствии с (115), в реальных растворах экспериментально определяют активность компонентов по отношению парциального давления компонента над раствором к давлению его насыщенного пара:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0}.$$

Рассмотрим частный случай равновесия «жидкость – газ» при **растворении газа в жидкости**. Растворимость газов зависит от природы растворяемого газа и растворителя, давления газа, температуры и от присутствия в растворе различных веществ, особенно электролитов. В справочниках растворимость

растворах закон Генри и закон Рауля совпадают: $a_i = X_i$.

Законы Генри и Рауля применяются в геологических исследованиях систем, представляющих собой твердые или жидкие растворы. Однако первоначально эти законы были определены на равновесных системах «жидкость – газ». Рассмотрим **равновесие «жидкость – газ»** в общем случае, при котором устанавливается равновесие между газовой фазой, содержащей пары растворителя и растворенного компонента, и жидкой

выражают числом граммов газа в 100 г чистого растворителя или в 100 г раствора, а также числом молей газа в 1 000 г растворителя или в 1 л раствора. Часто в справочниках в качестве характеристики растворимости газа дан коэффициент поглощения (абсорбции), который равен приведенному к нормальным условиям (273,15 К и $1,0133 \cdot 10^5$ Па) объему газа в м^3 , поглощенному 1 м^3 растворителя при парциальном давлении газа $1,0133 \cdot 10^5$ Па. Например, в «Кратком справочнике физико-химических величин» под редакцией А. А. Равделя и А. М. Пономаревой дана растворимость метана в воде при температуре 20 °С в виде коэффициента абсорбции, равного 0,0331. Это означает, что при давлении метана $1,0133 \cdot 10^5$ Па при 20 °С в 1 м^3 воды растворяется

$$n = \frac{1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 0,0331 \text{ м}^3}{8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль} / \text{К} \cdot 273,15 \text{ К}} = 1,478 \text{ молей метана, что составляет}$$

$X_2^* = 2,66 \cdot 10^{-5}$. В присутствии электролитов в воде наблюдается так называемое высаливание, т. е. уменьшение растворимости газов, например при 15 °С и давлении $P_{\text{H}_2} = 1$ атм в 1 л чистой воды растворяется $8,4 \cdot 10^{-4}$ молей водорода, а в 1 л раствора KCl с концентрацией 1 М растворяется $6,7 \cdot 10^{-4}$ молей водорода.

Если газ химически не взаимодействует с растворителем, то раствор газа в жидкости можно считать предельно-разбавленным раствором. Значит, в соответствии с законом Генри и выражением (115) при постоянной температуре растворимость газа в данном растворителе прямо пропорциональна давлению этого газа над раствором:

$$P_2 = P_2^0 \cdot a_2 = K_{\text{Г}} \cdot X_2, \quad (116)$$

где X_2 — мольная доля растворенного газа в жидкости, P_2 — парциальное давление газа над раствором, $K_{\text{Г}}$ — константа Генри, выраженная в тех же единицах измерения, что и парциальное давление. В соответствии с законом Генри константа Генри определяется выражением

$$K_{\text{Г}_2} = P_2^0 \cdot \lim_{X_2 \rightarrow 0} \gamma_2,$$

причем $\lim_{X_2 \rightarrow 0} \gamma_2 = \text{const}$.

Поскольку растворимость (концентрацию) можно выражать в различных единицах, то значение и единицы измерения константы Генри могут быть различными. Например, если растворимость выражать в молярной концентрации, то уравнение (116) будет выглядеть так:

$$P_2 = K_{\text{Г}} \cdot C_2,$$

где C_2 — концентрация газа в жидкости, моль/л, а размерность константы Генри в таком случае будет атм·л/моль.

Выражением (116) описывается растворимость газов в широком диапазоне давлений (рис. 31, *а*). Отклонение растворимости газа от линейной зависимости от парциального давления наблюдается только при больших давлениях. Зависимость растворимости газа в жидкости от температуры выражается уравнением, аналогичным уравнению изобары

$$\frac{d \ln X_2}{dT} = \frac{\Delta_s H}{RT^2},$$

где $\Delta_s H$ — изменение энтальпии при переходе одного моля газа из газообразного состояния в состояние предельно разбавленного раствора. Если $\Delta_s H < 0$, что наблюдается при растворении газов в воде при низких температурах, то растворимость газов уменьшается при росте температуры (см. рис. 31, *б*). Однако возможно и увеличение растворимости газа в жидкости при увеличении температуры, например при растворении водорода в органических жидкостях (ацетон, бензол, четыреххлористый углерод).

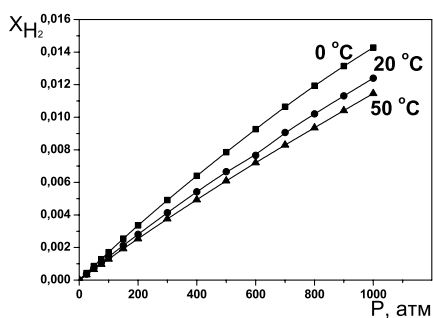
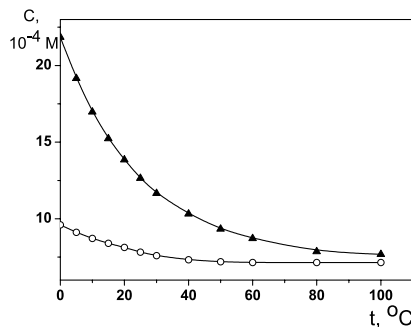
а*б*

Рис. 31. Влияние давления и температуры на растворимость газов:

- а* — зависимость растворимости водорода в воде от парциального давления водорода над раствором при температуре 0 °C (■), 20 °C (●) и 50 °C (▲);
б — зависимость растворимости водорода (○) и кислорода (▲) в воде от температуры при парциальном давлении газов 1 атм

Рассмотрим равновесие «жидкость – газ» с неограниченной растворимостью компонентов и образующих идеальный раствор в обеих фазах. Применение закона Рауля к такой системе приводит к следующему заключению: при фиксированной температуре давление пара растворителя над раствором пропорционально его концентрации в растворе, а константа пропорциональности равна давлению насыщенного пара над чистым растворителем при данной температуре:

$$P_1 = P_1^0 \cdot X_1,$$

где P_1^0 — давление насыщенного пара над чистым растворителем.

Если растворенный компонент летучий, то парциальное давление пара этого компонента над раствором также описывается выражением $P_2 = P_2^0 \cdot X_2$. Такое поведение наблюдается в системах «бензол — толуол», «гексан — гептан», « $\text{SnCl}_4 - \text{CCl}_4$ ».

Диаграммы кипения двухкомпонентных смесей для простейшего случая — кипение раствора «гексан — гептан» рассмотрены на рис. 32–34. В системе оба компонента летучи, смешиваются неограниченно, образуют идеальный раствор. Общее давление над таким раствором равно сумме парциальных давлений компонентов:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 \cdot a_1 + P_2^0 \cdot a_2,$$

что в идеальном растворе «гексан — гептан» приходит к виду

$$P = P_1^0 \cdot X_1 + P_2^0 \cdot X_2.$$

Если кипение происходит при атмосферном давлении, то давление над кипящим раствором равно 1 бар:

$$P = P_1^0 \cdot X_1^{\text{ж.}} + P_2^0 \cdot X_2^{\text{ж.}} = 1,$$

где $X_1^{\text{ж.}}$, $X_2^{\text{ж.}}$ — мольные доли гексана и гептана в жидкой фазе соответственно, а P_1^0 , P_2^0 — давления насыщенных паров гексана и гептана над чистыми жидкими гексаном и гептаном соответственно. Поскольку $X_2^{\text{ж.}} = 1 - X_1^{\text{ж.}}$, то $P_1^0 \cdot X_1^{\text{ж.}} + P_2^0 \cdot (1 - X_1^{\text{ж.}}) = 1$ и $X_1^{\text{ж.}} = \frac{1 - P_2^0}{P_1^0 - P_2^0}$. С другой стороны, в соответствии

с (97) нам известна зависимость давления насыщенного пара от температуры:

$$P_i^0(T) = e^{-\frac{\Delta_{\text{исп.}} H_i^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{кип.}}^0} \right)}, \quad (117)$$

где $P_i^0(T)$ — давление насыщенного пара i -й жидкости (в атм) при температуре T , $\Delta_{\text{исп.}} H_i^0$ — энтальпия испарения i -й жидкости, $T_{\text{кип.}}^0$ — температура кипения этой жидкости при стандартном давлении, равном 1 атм. Отсюда можно получить зависимость мольной доли гексана в жидкой фазе от температуры кипения смеси T :

$$X_1^{\text{ж.}}(T) = \frac{1 - e^{-\frac{\Delta_{\text{исп.}} H_2^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{кип.}2}^0} \right)}}{e^{-\frac{\Delta_{\text{исп.}} H_1^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{кип.}1}^0} \right)} - e^{-\frac{\Delta_{\text{исп.}} H_2^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{кип.}2}^0} \right)}}. \quad (118)$$

Выражение (118) описывает **кривую жидкости** на фазовой диаграмме кипения бикомпонентного идеального раствора с неограниченной растворимостью компонентов, например в системе «гексан — гептан» (рис. 32).

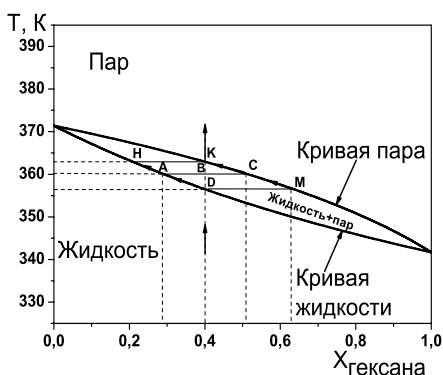


Рис. 32. Т-Х-диаграмма кипения «Линза» системы «гексан — гептан» при атмосферном давлении

парциальные давления компонентов. Если давления выражены в атмосферах и кипение происходит при $P = 1$ атм, то

$$X_1^n(T) = \frac{P_1(T)}{P(T)} = P_1^0(T) \cdot X_1^{\text{ж.}} =$$

$$= e^{-\frac{\Delta_{\text{исп.}} H_1^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{кип.1}}^0} \right)} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{\Delta_{\text{исп.}} H_2^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{кип.2}}^0} \right)}}{e^{-\frac{\Delta_{\text{исп.}} H_1^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{кип.1}}^0} \right)} - e^{-\frac{\Delta_{\text{исп.}} H_2^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{кип.2}}^0} \right)}}. \quad (119)$$

На фазовой диаграмме выражение (119) описывает **кривую пара**. Из данного выражения видно, что в общем случае состав пара не равен составу жидкости, даже для идеальных растворов. В случае системы «гексан — гептан» с мольной долей гексана 0,4 при температуре 356 К состав образующегося пара определяется точкой М: мольная доля гексана в бесконечно малом количестве пара, находящегося в равновесии с жидким раствором D, равна 0,63. Видно, что пар, по сравнению с жидкой фазой, более обогащен гексаном, т. е. тем компонентом, который имеет более низкую температуру кипения. Дальнейшее нагревание приводит к увеличению количества пара, поэтому раствор обедняется гексаном. Например, при температуре 360 К состав жидкости определяется точкой А на кривой жидкости, а состав пара — точкой С на кривой пара. Еще большее нагревание указанной системы приводит к тому, что при температуре 363 К количество жидкой фазы, находящейся в равновесии с паром, становится бесконечно мало, ее состав определяется точкой Н. При температуре выше 363 К состав пара равен составу исходной смеси. Кривая пара является геометрическим местом **точек росы**, т. е. для смеси заданного состава определяет температуру появления первых капель при охлаждении пара.

В общем случае, чтобы по диаграмме кипения определить равновесный состав каждой фазы при какой-либо температуре, надо провести горизонталь до пересечения с кривыми фаз. Отрезок горизонтали, находящийся между двумя кривыми, называется **нодой**. Точка пересечения ноды с кривой пара показывает состав пара, с кривой жидкости — состав равновесной жидкости. Кроме того, пользуясь диаграммой, можно определить и относительное количество каждой фазы в двухфазной области системы заданного состава. Для этого используют **правило рычага**, которое выводится следующим образом.

Пусть в системе «гексан — гептан» общее количество вещества в паровой и жидкой фазах равно $n^{\text{ж.}} + n^{\text{п.}} = n_{\text{общ.}}$. При температуре 360 К количество гексана, обозначаемого индексом «1», в системе равно $X_1(\text{B}) \cdot n_{\text{общ.}}$, в жидкой фазе — $X_1(\text{A}) \cdot n^{\text{ж.}}$, а в паре — $X_1(\text{C}) \cdot n^{\text{п.}}$. Значит, $X_1(\text{B}) \cdot n_{\text{общ.}} = X_1(\text{A}) \cdot n^{\text{ж.}} + X_1(\text{A}) \cdot n^{\text{п.}}$. Заменим $n_{\text{общ.}}$ в левой части уравнения на сумму молей каждой фазы

$$X_1(\text{B}) \cdot n^{\text{ж.}} + X_1(\text{B}) \cdot n^{\text{п.}} = X_1(\text{A}) \cdot n^{\text{ж.}} + X_1(\text{C}) \cdot n^{\text{п.}}$$

и после небольшого преобразования получим

$$\frac{n^{\text{ж.}}}{n^{\text{п.}}} = \frac{X_1(\text{C}) - X_1(\text{B})}{X_1(\text{B}) - X_1(\text{A})} = \frac{|\text{BC}|}{|\text{AB}|}.$$

Иными словами, отношение количества молей жидкости к количеству молей пара при составе системы В при температуре Т равно отношению длин отрезков, на которые точка В делит ноду АС. В настоящем случае для системы «гексан — гептан» с мольной долей гексана 0,4 при температуре 360 К $\frac{n^{\text{ж.}}}{n^{\text{п.}}} = \frac{0,51 - 0,4}{0,4 - 0,29} = 1$. Тогда, если $n_{\text{общ.}} = 1$ моль, то $n^{\text{ж.}} + n^{\text{п.}} = 0,5$ моля.

Из этого можно найти, что в жидкости содержится

$$n_1^{\text{ж.}} = 0,29 \cdot n^{\text{ж.}} = 0,29 \cdot 0,5 = 0,145$$

молей гексана и

$$n_2^{\text{ж.}} = 0,71 \cdot n^{\text{ж.}} = 0,71 \cdot 0,5 = 0,355$$

молей гептана, а в равновесном паре содержится

$$n_1^{\text{п.}} = 0,51 \cdot n^{\text{п.}} = 0,51 \cdot 0,5 = 0,255$$

молей гексана и

$$n_2^{\text{п.}} = 0,49 \cdot n^{\text{п.}} = 0,49 \cdot 0,5 = 0,245$$

молей гептана.

Пользуясь правилом рычага, надо иметь в виду, что если по оси абсцисс диаграммы отложены мольные доли, то можно найти относительное количество фаз, выраженное в молях, а если массовые доли, то количество фаз, выраженное в массовых единицах. Правило рычага верно в любой двухфазной области любой диаграммы состояния бикомпонентного раствора.

Помимо диаграмм состояния в координатах «температура — состав» при фиксированном давлении, строят диаграммы состояния в координатах «давление — состав» при фиксированной температуре. На рис. 33 приведена такая диаграмма для системы «гексан — гептан» при температуре 360 К.

Кривая жидкости $P(X)$ построена по уравнению $P = P_1^0 \cdot X_1^{\text{ж.}} + P_2^0 \cdot (1 - X_1^{\text{ж.}})$, где P_1^0 , P_2^0 — давления насыщенных паров при температуре 360 К гексана и гептана соответственно. А кривая пара построена по уравнению для парциального давления гексана $P \cdot X_1^{\text{п.}} = P_1^0 \cdot X_1^{\text{ж.}}$. Рассмотрим ту же смесь 0,4 моля гексана и 0,6 моля гептана при пониженном давлении, например 0,6 атм, и температуре 360 К. В равновесии такая система однофазна и представляет собой пар или газообразный раствор (рис. 33). Если начать изотермически сжимать систему, то при давлении 0,91 атм появляется первая капля жидкости, состав которой определяется точкой Н. Видно, что жидкость обогащена гептаном по сравнению с паром, в результате дальнейшее повышение давления приводит к увеличению количества жидкости и пар обедняется гептаном. При давлении 1 атм состав жидкой фазы определяется точкой А, состав паровой фазы — точкой С, а относительное количество фаз в двухфазной области, как и на рис. 32, можно определить по правилу рычага. Дальнейшее повышение давления до 1,12 атм приводит к конденсации бесконечно малого количества пара с составом М, а состав жидкости становится равен исходному составу пара.

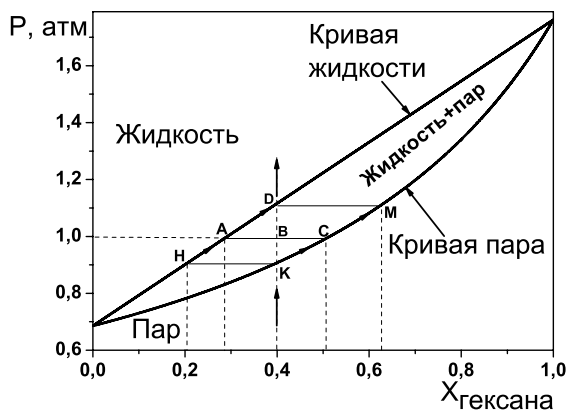


Рис. 33. P–X-диаграмма кипения системы «гексан — гептан» при $T = 360$ К

Если при той же температуре состав кипящей жидкости равен 0,4, то состав равновесного с ней пара — 0,62 (см. рис. 32), что происходит при давлении 1,12 атм (см. рис. 33).

Кривые жидкости и пара на диаграммах, показанных на рис. 32, 33, образуют фигуру, называемую «Линзой» («Сигарой» или «Рыбкой»). Такие фигуры часто описывают состояние систем, близких к идеальным. Различием в со-

Встречаются еще диаграммы равновесного состояния «состав жидкости — состав пара» при фиксированной температуре. Для случая «гексан — гептан» при 360 К такая диаграмма изображена на рис. 34. Если при температуре 360 К в жидкой фазе мольная доля гексана равна 0,29, то в паровой — 0,51 (рис. 34), это соответствует кипению раствора при атмосферном давлении (см. рис. 33).

ставах пара и жидкости при кипении пользуются для разделения компонентов **методом перегонки**.

Реальные растворы со значительным отклонением от идеальности способны образовывать азеотропные смеси (азеотропы). **Азеотропные смеси** — это растворы, при испарении которых получается пар такого же состава, что и исходная жидкая смесь: $X^{\text{п}} = X^{\text{ж}}$. Точки кипения азеотропов изображены точками *E* на рис. 35, вариантность в этой точке равна нулю. В реальных растворах азеотропная смесь имеет самую низкую, например в смеси «метанол — метилэтилкетон» (рис. 35, *a*), или самую высокую, например в смеси «хлороформ — ацетон» (рис. 35, *б*) температуру кипения. При кипении состав азеотропа не меняется, и этот раствор невозможно разделить на чистые компоненты с помощью перегонки. При изменении внешнего давления изменяется не только температура кипения, но и состав азеотропного раствора (см. рис. 35, *a*), что указывает на то, что азеотропная смесь не является химическим соединением.

Как для идеальных, так и для неидеальных растворов справедливы **правила Гиббса – Коновалова**, которые нетрудно вывести, глядя на диаграммы состояния. **Первое правило** гласит: в равновесии пар обогащен тем компонентом, прибавление которого к смеси вызывает понижение температуры кипения при заданном внешнем давлении или повышение давления пара над раствором при заданной температуре. **Второе правило** Гиббса – Коновалова: в точках экстремумов состав пара и жидкости одинаков. **Третье правило** гласит: в изобарических или изотермических условиях состав обеих фаз меняется в одном направлении.

Как для идеальных, так и для неидеальных растворов справедливы **правила Гиббса – Коновалова**, которые нетрудно вывести, глядя на диаграммы состояния. **Первое правило** гласит: в равновесии пар обогащен тем компонентом, прибавление которого к смеси вызывает понижение температуры кипения при заданном внешнем давлении или повышение давления пара над раствором при заданной температуре. **Второе правило** Гиббса – Коновалова: в точках экстремумов состав пара и жидкости одинаков. **Третье правило** гласит: в изобарических или изотермических условиях состав обеих фаз меняется в одном направлении.

Рассмотрим **равновесие «жидкость – пар» в системах с ограниченной взаимной растворимостью компонентов**.

Выше (см. рис. 29) приведены диаграммы расслоения ограниченно смешивающихся жидкостей, теперь рассмотрим состояние кипения таких систем. Если система образована из двух летучих ограниченно смешивающихся жидкостей, то при испарении пар будет содержать оба компонента и находиться в равновесии с каждой из фаз. С другой стороны, оба жидких раствора разного состава в расслаивающихся системах равновесны и между собой, значит, химический потенциал каждого из компонентов во всех равновесных фазах одинаков:

$$\mu_i^{\text{ж.1}} = \mu_i^{\text{ж.2}} = \mu_i^{\text{пар}}.$$

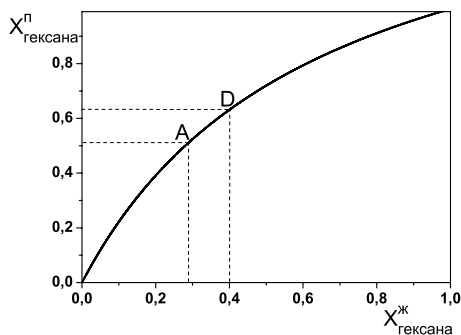
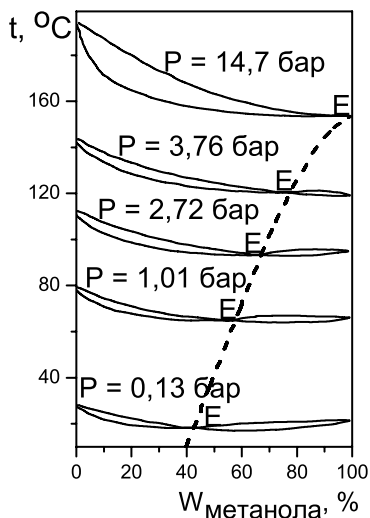


Рис. 34. Диаграмма «состав жидкости – состав пара» кипения системы «гексан – гептан» при $T = 360 \text{ K}$

а



б

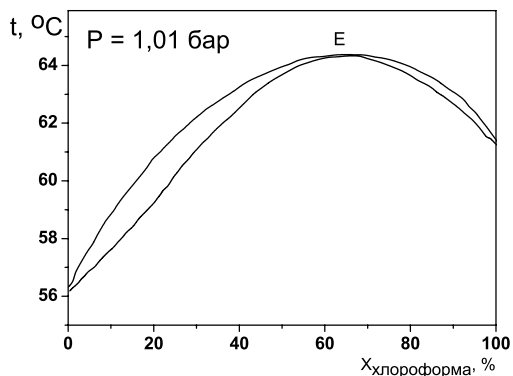


Рис. 35. Т-Х-диаграммы кипения смесей с азеотропом:

а — «метанол — метилэтилкетон»; б — «хлороформ — ацетон»

Из этого, учитывая определение химического потенциала вещества в растворе и в паре, а также идеальность паровой фазы при невысоких давлениях, следует, что

$$\mu_i^0(\text{ж.}) + RT \ln a_i^{\text{ж.1}} = \mu_i^0(\text{ж.}) + RT \ln a_i^{\text{ж.2}} = \mu_i^0(\text{пар}) + RT \ln P_i.$$

Значит, активности i -го компонента в равновесных растворах равны: $a_i^{\text{ж.1}} = a_i^{\text{ж.2}}$, и парциальное давление i -го компонента над обеими жидкими фазами одинаково: $P_i = P_i^0 \cdot a_i^{\text{ж.1}} = P_i^0 \cdot a_i^{\text{ж.2}}$. Поскольку в расслаивающихся равновесных системах с изменением состава системы составы и активности равновесных жидких фаз не изменяются, то при постоянной температуре парциальные давления компонентов и общее давление паров над системой остаются постоянными в пределах концентраций от X_1 до X_2 , при которых наблюдается расслоение (рис. 36, 37).

В системах с достаточно близкими давлениями насыщенных паров чистых компонентов и относительно малой растворимостью жидкостей, например в системах: «анилин – вода», «фурфурол – вода», «бутиловый спирт – вода», общее давление пара над раствором любого состава больше давлений паров чистых компонентов при той же температуре ($P_1^0 < P < P_2^0$). Диаграммы состояния таких систем, называемых еще эвтектическим классом частично растворимых компонентов, изображены на рис. 36. При некоторой концентрации образуется азеотроп, определяющий температуру кипения смеси в интервале концентраций от X_1 до X_2 при фиксированном давлении.

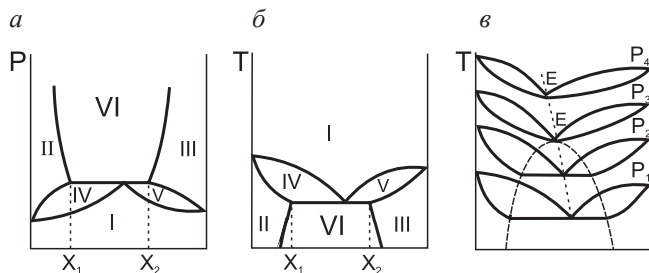


Рис. 36. Диаграммы состояния системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов при

$P_1^0 < P < P_2^0$: *a* — $T = \text{const}$; *б* — $P = \text{const}$; *в* — $P = \text{const}$
и $P_4 > P_3 > P_2 > P_1$

В системах с резко отличающимися давлениями паров чистых компонентов и относительно большой взаимной растворимостью жидкостей, например в системах: «никотин — вода», «анилин — гексан», «метанол — тетраэтилсилан», общее давление пара лежит между давлениями чистых компонентов при той же температуре $P_1^0 < P < P_2^0$. На рис. 37 приведены диаграммы состояния подобных систем, называемых неэвтектическим классом частично растворимых компонентов.

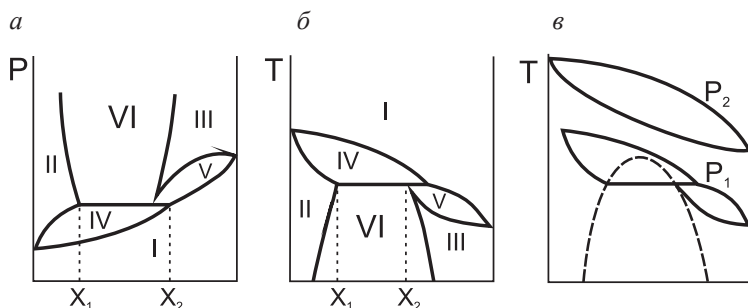


Рис. 37. Диаграммы состояния системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов при $P_1^0 < P < P_2^0$:

a — $T = \text{const}$; *б* — $P = \text{const}$; *в* — $P = \text{const}$ и $P_2 > P_1$

Кривые жидкости и пара делят диаграммы, изображенные на рис. 36 и 37, на несколько областей: I — область пара, II — область первого раствора, III — область второго раствора, IV — область пара и первого раствора, V — область равновесного пара и второго раствора, VI — область равновесного существования двух растворов. Вид таких диаграмм меняется с изменением внешнего давления (см. рис. 36, *в*, 37, *в*). Кривая расслоения показана пунктирной линией. В отличие от кривой расслоения, кривые пара и жидкости диаграмм смещаются при изменении давления, поэтому кривая расслоения может полностью проявиться, например при более высоких давлениях.

Рассмотрим равновесие «жидкость – пар» в системах с взаимно нерастворимыми компонентами. Совершенно несмешивающихся жидкостей не существует, так как любые жидкости в какой-то степени растворимы друг в друге. Однако если взаимная растворимость жидкостей ничтожно мала, то эти жидкости можно рассматривать как взаимно нерастворимые. В системах из взаимно нерастворимых жидкостей испарение каждой жидкости происходит независимо от присутствия другой и давление пара каждого компонента при данной температуре сохраняется постоянным при любых соотношениях компонентов. Общее давление пара над смесью равно сумме давлений паров чистых компонентов: $P = P_1^0 + P_2^0$ во всем диапазоне концентраций. Видно, что температура кипения смеси будет меньше температуры кипения чистых компонентов, так как общее давление пара больше давления пара над каждой из чистых жидкостей. Состав пара при кипении смеси взаимно нерастворимых жидкостей можно легко найти с помощью уравнения: $X_i^i = \frac{P_i^0}{\sum_i P_i^0}$, в случае двухкомпонентной

смеси — $X_1^i = \frac{P_1^0}{P_1^0 + P_2^0}$, $X_2^i = \frac{P_2^0}{P_1^0 + P_2^0}$. Рассмотрим диаграмму кипения такой

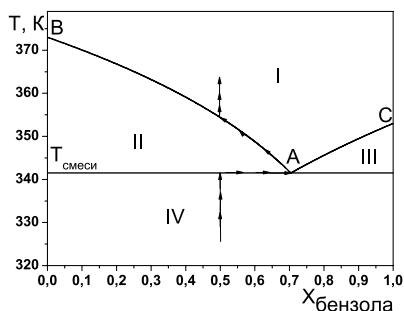
системы на примере смеси «бензол — вода» (рис. 38, а).

Если смешать и нагреть 0,5 молей бензола и 0,5 молей воды, то при давлении 1 бар смесь закипит при температуре 342 К. Температуру кипения смеси нетрудно определить, подставляя выражение (117) в уравнение $P_1^0(T) + P_2^0(T) = 1$. Точка А определяет состав пара при кипении смеси, в данном случае

$X_2^p = \frac{P_2^0(342)}{P_1^0(342) + P_2^0(342)} = 0,71$. Дальнейшее повышение температуры приведет

к тому, что весь бензол испарится из жидкой фазы вместе с водой в соотношении $\frac{0,72}{0,28}$, и в жидкой фазе останется только вода.

а



б

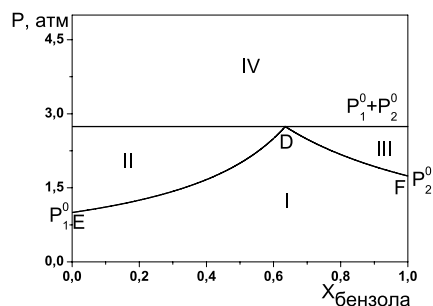


Рис. 38. Диаграмма кипения смеси взаимно нерастворимых бензола и воды:

а — при фиксированном давлении 1 атм; б — при фиксированной температуре 373 К

Разбавление паровой фазы водяными парами приведет к изменению ее состава (вдоль кривой АВ рис. 38, *a*), а при температуре 355 К вся жидкая фаза исчезнет и начнется нагревание пара, имеющего тот же состав, что и исходная смесь. Таким образом, испарение и конденсация смесей со взаимно нерастворимыми компонентами характеризуются наличием некоторого интервала температур при фиксированном давлении (или интервала давлений при фиксированной температуре), в котором сосуществуют чистая жидкость одного компонента и пар (области II и III). При фиксированном давлении 1 бар кривые ВА и АС описываются уравнениями $X_2^n = 1 - P_1^0(T)$ и $X_2^n = 1 - P_2^0(T)$, соответственно.

Диаграмма «давление — состав» для таких систем похожа на перевернутое изображение рис. 38, *a* (см. рис. 38, *б*), однако составы пара при начале кипения (или конце конденсации) на диаграммах Т–Х и Р–Х будут совпадать, только если диаграмма Р–Х построена при фиксированной температуре, равной температуре начала кипения смеси на диаграмме Т–Х, т. е. при $T = 342$ К. Линия начала кипения или конца конденсации соответствует давлению $P = P_1^0(373) + P_2^0(373)$, которое не зависит от соотношения компонентов в смеси, а кривые ED и FD, являющиеся геометрическим местом точек росы, описываются уравнениями $P = \frac{P_1^0(373)}{X_1^n} = \frac{P_2^0(373)}{1 - X_2^n}$ и $P = \frac{P_2^0(373)}{X_2^n}$ соответственно.

Поскольку системы, состоящие из взаимно нерастворимых компонентов, кипят при температурах более низких, чем температуры кипения чистых компонентов, на практике широко применяют перегонку органических соединений с водяным паром. Чтобы предохранить вещество от разложения, дополнительное снижение температуры перегонки достигают с помощью проведения процесса под вакуумом. Соотношение $\frac{m_1}{m_2} = \frac{P_1^0}{P_2^0} \cdot \frac{M_1}{M_2}$, где m_i — масса i -го ком-

понента в перегоняемом паре, M_i — молекулярная масса i -го компонента, характеризующая количество водяного пара, необходимое для перегонки единицы массы перегоняемого вещества. Воды требуется тем меньше, чем выше давление насыщенного пара перегоняемого вещества и чем больше его молекулярная масса.

Равновесие «твердое тело – жидкость»

Из возможных видов равновесия между жидкостями и твердыми телами наиболее важны два — равновесие растворения и равновесие плавления. В случае идеальных растворов уравнение равновесия растворения идентично уравнению равновесия плавления, однако в обоих случаях могут быть усложняющие факторы.

Рассмотрим равновесие, которое существует в насыщенных растворах между раствором и выпавшим из него твердым веществом. Из условия равновесия $\mu_1(\text{ж.}) = \mu_1(\text{тв.})$ следует, что

$$\mu_i^0(\text{ж.}) + RT \ln a_i^{\text{ж.}} = \mu_i^0(\text{тв.}) + RT \ln a_i^{\text{тв.}}.$$

Поскольку твердая фаза — это монокристалл i -го вещества, то можно считать $a_i^{\text{тв.}} = 1$, тогда $\ln a_i^{\text{ж.}} = -\frac{\mu_i^0(\text{ж.}) - \mu_i^0(\text{тв.})}{RT}$. Продифференцируем

обе части уравнения по температуре при постоянном давлении:

$$\left(\frac{\partial \ln a_i^{\text{ж.}}}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_i^0(\text{ж.}) - \mu_i^0(\text{тв.})}{T} \right)_P = -\frac{1}{R} \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta_{\text{пл.}} G_i^0}{T} \right)_P = \frac{\Delta_{\text{пл.}} H_i^0}{RT^2},$$

где $\Delta_{\text{пл.}} H_i^0$ — стандартная энтальпия плавления i -го компонента.

Выражение

$$\left(\frac{\partial \ln a_i^{\text{ж.}}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_{\text{пл.}} H_i^0}{RT^2}, \quad (120)$$

которое для идеальных растворов выглядит как

$$\left(\frac{\partial \ln X_i^{\text{ж.}}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_{\text{пл.}} H_i^0}{RT^2}, \quad (121)$$

называется **уравнением Шрёдера**. Так как энтальпия плавления всегда больше нуля, т. е. сопровождается поглощением тепла, то **при образовании идеального раствора растворимость твердого тела в жидкости увеличивается с ростом температуры**. Если принять, что $\Delta_{\text{пл.}} H_i^0$ не зависит от температуры, то при интегрировании уравнения (121)

$$\int_{X_i^*=1}^{X_i^{\text{ж.}}} d \ln X_i^{\text{ж.}} = \int_{T_i^0}^T \frac{\Delta_{\text{пл.}} H_i^0}{RT^2} dT,$$

получим

$$\ln X_i^{\text{ж.}} = -\frac{\Delta_{\text{пл.}} H_i^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^0} \right), \quad (122)$$

где T_i^0 — температура плавления чистого i -го компонента.

Для идеального раствора энтальпия растворения i -го компонента равна его энтальпии плавления $\Delta_{\text{р.}} H_i^0 = \Delta_{\text{пл.}} H_i^0$, так как энтальпия смешения компонентов при образовании идеального раствора равна нулю. Иными словами, если энергия сольватации компонента при растворении меньше энергии его кристаллической решетки на величину энтальпии плавления, то равновесие растворения описывается уравнениями (120)–(122). Например, при 40 °С концентрация нафталина в насыщенном идеальном растворе равна 44,1 мольн.%. Концентрация нафталина, наиболее близкая к данной величине, наблюдается при растворении в хлороформе (47,3 мольн.%). Однако при растворении нафталина в других растворителях его концентрация при той же температуре может сильно

варьироваться: в метаноле — 4,4, в н-гексане — 22,2, в ацетоне — 37,8 мольн.%. Поэтому в большинстве случаев необходимо учитывать неидеальность растворов, заменяя мольную долю в уравнениях (121), (122) активностью, а энтальпию плавления — энтальпией растворения $\Delta_s H_i^0$.

В случае образования неидеального раствора при растворении компонентов повышение температуры может как увеличивать, так и уменьшать растворимость вещества. Если $\Delta_s H_i^0 > 0$, то растворимость твердых тел увеличивается при росте температуры. Например, при повышении температуры от 273 до 373 К растворимость $K_2Cr_2O_7$ в воде увеличивается в 21,3 раза. В некоторых случаях энергия сольватации компонента может быть больше энергии кристаллической решетки, поэтому при его растворении тепло выделяется, $\Delta_s H_i^0 < 0$, и растворимость понижается при увеличении температуры. Например, при повышении температуры от 273 до 373 К растворимость $Ce_2(SO_4)_3$ в воде уменьшается в 38,2 раза. Если же $\Delta_s H_i^0 = 0$, то растворимость не зависит от температуры, например при растворении V_2O_5 в воде.

Если распределение какого-либо компонента между фазами геологической системы имеет явно выраженную температурную зависимость, то распределение данного компонента можно использовать в качестве **геологического термометра**. Например, можно оценить температуру сосуществования минералов в слюдоносных пегматитах по распределению натрия между сосуществующими калиевым полевым шпатом и плагиоклазом (двухполевошпатовый геотермометр).

Для геологии интересен также вопрос о том, **как изменяется состав растворов при увеличении давления**. На поверхности Земли изменения давления незначительны, однако в ее недрах изменения давления могут быть огромными. Рассмотрим, как меняется растворимость i -го компонента под воздействием давления. Поскольку твердая фаза и раствор находятся в равновесии, то

$$\mu_i^0(\text{ж.}) + RT \ln a_i^{\text{ж.}} = \mu_i^0(\text{тв.}) + RT \ln a_i^{\text{тв.}}.$$

Твердая фаза представляет собой чистый кристалл, значит, $a_i^{\text{тв.}} = 1$, тогда $\ln a_i^{\text{ж.}} = -\frac{\mu_i^0(\text{ж.}) - \mu_i^0(\text{тв.})}{RT}$. Продифференцируем последнее выражение по давлению при фиксированной температуре:

$$\left(\frac{\partial \ln a_i^{\text{ж.}}}{\partial P} \right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial \mu_i^0(\text{ж.})}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu_i^0(\text{тв.})}{\partial P} \right)_T}{RT} = -\frac{\bar{V}_i^0(\text{ж.}) - \bar{V}_i^0(\text{тв.})}{RT},$$

где $\bar{V}_i^0(\text{ж.})$, $\bar{V}_i^0(\text{тв.})$ — стандартные мольные объемы i -го компонента в жидкой и твердой фазах соответственно. Получаем

$$\left(\frac{\partial \ln a_i^{\text{ж.}}}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta_{\text{пл.}} \bar{V}_i^0}{RT}, \quad (123)$$

где $\Delta_{\text{пл.}} \bar{V}_i^0$ — изменение стандартного мольного объема вещества при плавлении. Для подавляющего большинства веществ $\bar{V}_i^0(\text{ж.}) > \bar{V}_i^0(\text{тв.})$ и $\Delta_{\text{пл.}} \bar{V}_i^0 > 0$, поэтому при постоянной температуре их концентрация уменьшается при росте давления. Очень редко $\Delta_{\text{пл.}} \bar{V}_i^0 < 0$, например в случае плавления льда, чугуна или висмута, и концентрация вещества в растворе возрастает при повышении давления. Если считать, что $\Delta_{\text{пл.}} \bar{V}_i^0$ не зависит от давления, то в результате интегрирования уравнения (123) получаем

$$\ln a_i^{\text{ж.}} = \frac{\Delta_{\text{пл.}} \bar{V}_i^0}{RT} (P^0 - P).$$

Величина $\Delta_{\text{пл.}} \bar{V}_i^0$, как правило, незначительна, и влияние давления на растворимость твердых тел при малых изменениях давления невелико. Только при давлениях порядка 10^8 Па давление оказывает заметное влияние на растворимость веществ.

Если избыточное давление действует только на твердое тело («литостатическое» давление), то

$$\left(\frac{\partial \ln a_i^{\text{ж.}}}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \mu_i^0(\text{тв.})}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{V}_i^0(\text{тв.})}{RT}.$$

Для выявления областей существования и состава равновесных фаз двухкомпонентной системы требуется построение трехмерной диаграммы (температура, давление, концентрация одного из компонентов), однако если рассматривать состояние системы при постоянном давлении, то можно проводить анализ по плоской диаграмме состояния Т–Х. Вид плоской диаграммы плавкости Т–Х определяется взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях, а также природой и температурой плавления дополнительных химических соединений, которые могут образовываться из компонентов системы.

Рассмотрим основные типы диаграмм равновесия двухкомпонентных систем «твердое тело — жидкость». Наиболее простые диаграммы описывают **двухкомпонентные системы, в которых не образуются химические соединения в твердом состоянии, с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердой и жидкой фазах**. Диаграммы плавкости таких систем по виду аналогичны диаграммам «жидкость — пар» (см. рис. 32, 35). Диаграммы типа «Линза» наблюдаются относительно редко, преимущественно в изоморфных системах, например «фаялит (Fe_2SiO_4) — форстерит (Mg_2SiO_4)», в системах с некоторыми металлами: «медь — никель», «золото — платина», «иттрий — скандий», «иттрий — лантан», «иттрий — титан» (рис. 39, а).

Встречаются диаграммы плавкости типа «с азеотропом», например в системах «геленит ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) — окерманит ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)», «карбонат натрия — сульфат натрия», «кобальт — хром» (см. рис. 39, б).

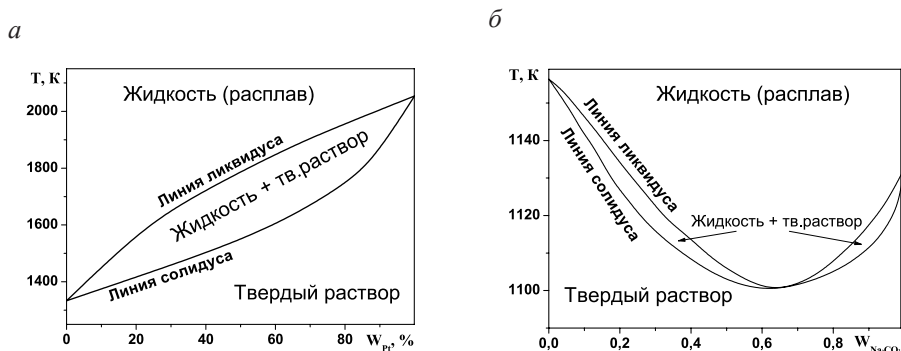


Рис. 39. Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердой и жидкой фазах, $P = 1$ атм:

a — «Au — Pt»; b — « Na_2CO_3 — Na_2SO_4 »

Другая группа диаграмм плавкости описывает двухкомпонентные системы, в которых также не образуются химические соединения, в жидкой фазе компоненты неограниченно растворимы, а твердые компоненты абсолютно не смешиваются. Вид этих диаграмм похож на диаграммы кипения смеси двух несмешивающихся жидкостей (см. рис. 38). Такие диаграммы имеют некоторые геологические системы, например «анорит ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$) — диопсид ($\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$)», «альбит ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) — фаялит (Fe_2SiO_4)», «лейцит (KAlSi_2O_6) — анорит ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$)», а также характерны для большинства распространенных органических систем, поскольку даже изомеры, в том числе оптические, редко образуют смешанные кристаллы. Довольно часто такие диаграммы встречаются среди металлических и солевых систем, например «Ag — Pb», «Zn — Sn», «Bi — Cd», «KCl — LiCl», «AgBr — KBr», а также среди водных солевых систем (диаграммы растворимости), например « NH_4Cl — H_2O », « NaNO_3 — H_2O ». На рис. 40 приведены три диаграммы плавкости двухкомпонентных смесей мета-, орто- и параизомеров хлорнитробензола.

При охлаждении расплава такой системы всегда кристаллизуются чистые компоненты. Однако в отличие от чистых компонентов кристаллизация или плавление большинства двухкомпонентных систем происходит не при постоянной температуре, а в определенном температурном интервале, который определяется составом системы. На рис. 40, a точки А и С изображают температуры плавления чистых пара- и орто-изомеров хлорнитробензола, соответственно. Кривые АЕ и СЕ характеризуют равновесные температуры и составы жидкого расплава, при которых из расплавов начинается кристаллизация пара- и орто-изомера соответственно. Линии АЕ и СЕ называются **линиями ликвидуса**, которые описываются уравнениями Шрёдера (120) — (122). Минимальная температура, при которой заканчивается кристаллизация расплава любого состава или начинается плавление твердой смеси двух взаимно нераствори-

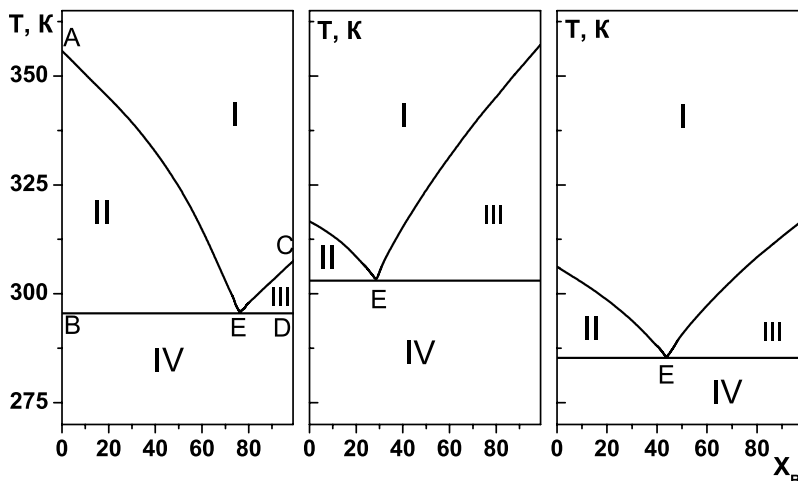


Рис. 40. Диаграммы плавкости «с простой эвтектикой» двухкомпонентных смесей с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидкой фазе и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии на примере смесей изомеров хлорнитробензола, $P = 1$ атм: a — «пара (A) + орто (B)»; b — «мета (A) + пара (B)»; c — «орто (A) + мета (B)»

мых компонентов, называется **эвтектической температурой**. Линия BD, соответствующая эвтектической температуре, ниже которой не может равновесно существовать жидкая фаза, называется **линией солидуса**. Точка E называется **эвтектической точкой**, а соответствующий расплав — **эвтектическим расплавом**. Смесь кристаллов, выпадающая из этого расплава при эвтектической температуре, называется **эвтектической смесью**, или просто **эвтектикой**. Эвтектика кристаллизуется при постоянной температуре и в этом сходна с чистыми компонентами. Однако при изменении давления меняются и температура плавления, и состав эвтектики. Положение точки эвтектики (температуру T и состав $X_{\text{эвт.}}$) нетрудно вычислить из уравнения Шрёдера, решая систему уравнений

$$\begin{cases} \ln(1 - X_{\text{эвт.}}) = \frac{\Delta_{\text{пл.}} H_1}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл.1}}} - \frac{1}{T} \right) \\ \ln X_{\text{эвт.}} = \frac{\Delta_{\text{пл.}} H_2}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл.2}}} - \frac{1}{T} \right) \end{cases}$$

Линии ликвидуса и солидуса делят диаграмму плавкости на следующие области: I — жидкий расплав, II — жидкий расплав и кристаллы компонента A, III — жидкий расплав и кристаллы компонента B, IV — механическая

смесь двух чистых кристаллических компонентов А и В. Явления, связанные с образованием и свойствами эвтектик, известны очень давно и применяются для практических целей. Например, для пайки свинцовых водопроводных труб издавна применяется легкоплавкий припой — третник, состоящий из двух частей олова и одной части свинца, очень близкий по составу к эвтектическому сплаву этих металлов.

В геологической практике очень часто встречаются системы, в которых **компоненты образуют химические соединения**. Эти соединения имеют свою точку плавления и при охлаждении смеси выпадают в виде кристаллов. Возможны два типа диаграмм плавкости систем, в которых образуются химические соединения: 1) с **конгруэнтным плавлением**; 2) с **инконгруэнтным плавлением** химического соединения.

Первый тип описывает поведение систем, в которых состав жидкости совпадает с составом твердого химического соединения, из которого образовалась жидкость. Такие соединения являются устойчивыми и плавятся без разложения. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием одного химического соединения, плавящегося конгруэнтно, приведена на рис. 41, а. Эта диаграмма является как бы сочетанием двух диаграмм плавкости, каждая из которых имеет одну эвтектику. Прибавление магния или свинца к химическому соединению PbMg_2 обуславливает понижение температуры кристаллизации из расплава химического соединения, в связи с этим линия ликвидуса конгруэнтно плавящегося соединения имеет максимум, соответствующий температуре плавления чистого PbMg_2 . На рис. 41, а этот максимум обозначен точкой С, которая называется **дистектикой**. Положение линии, соответствующей химическому соединению PbMg_2 , на диаграмме плавкости определяется из соотношения компонентов. Если по оси Х диаграммы отложены мольные доли, то

$$X_{\text{Pb в хим.соед.}} = \frac{v_{\text{Pb}}}{v_{\text{Pb}} + v_{\text{Mg}}} = \frac{1}{3} \approx 0,33,$$

а если массовые доли, то

$$X_{\text{Pb в хим.соед.}} = \frac{M_{\text{Pb}} v_{\text{Pb}}}{M_{\text{Pb}} v_{\text{Pb}} + M_{\text{Mg}} v_{\text{Mg}}} \approx 0,81,$$

где v_i , M_i — стехиометрический коэффициент и молекулярная масса соответствующего компонента в химическом соединении.

Второй тип диаграмм систем, в которых образуется химическое соединение, наблюдается при его инконгруэнтном плавлении, это значит, что состав жидкости не совпадает с составом твердого химического соединения, из которого эта жидкость образовалась (рис. 41, б). Такие химические соединения неустойчивы и разлагаются при более низкой температуре, чем их температура плавления. Диаграмма плавкости с инконгруэнтным плавлением показана на рис. 41, б. При образовании химического соединения, плавящегося инкон-

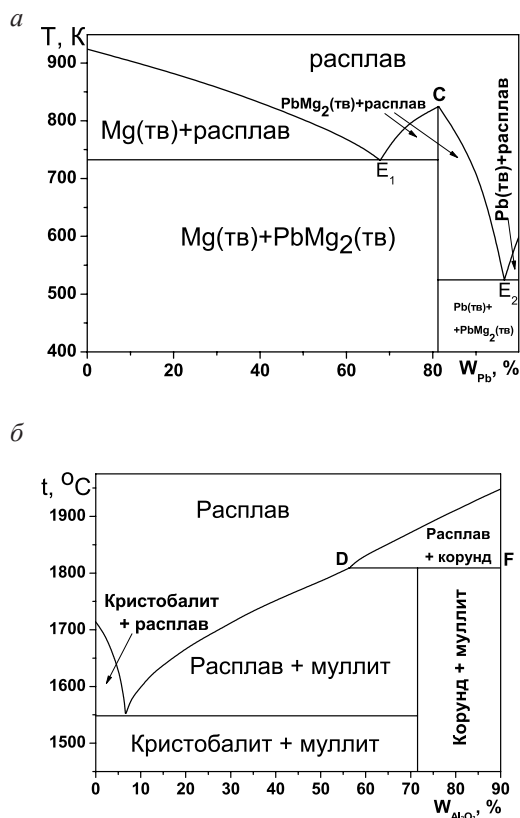


Рис. 41. Диаграммы плавкости двухкомпонентных смесей с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидкой фазе и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии, с образованием химического соединения: *а* — плавящегося конгруэнтно — система «Mg — Pb»; *б* — плавящегося инконгруэнтно — система «SiO₂ — Al₂O₃»

компонентов в жидком и ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии подобен диаграммам кипения ограниченно растворимых жидкостей (см. рис. 36, 37). Пример одной из таких диаграмм плавкости приведен на рис. 42.

При кристаллизации из расплава твердого раствора изменяется как состав расплава, определяемый по кривым AE или DE, так и состав твердого раствора, определяемый по кривым AB или DF. При температурах ниже линии BF равновесный состав кристаллизующихся твердых растворов определяется кривыми BC и FG. Подобные диаграммы наблюдаются в системах «Bi — Pb», «LiCl — AgCl» и др.

груэнтно, максимум, отвечающий температуре плавления этого соединения, не реализуется и попадает в область, находящуюся под линией ликвидуса одного из компонентов, на рис. 41, *б* — это линия плавления корунда. Химическое соединение, в данном случае муллит, устойчиво только до температуры 1 810 °С, соответствующей линии DF, при которой соединение распадается на жидкий расплав и кристаллы корунда. Точка D называется **перитектикой**. Примеры систем с одним инконгруэнтно плавящимся соединением — это смеси «K — Na», «Au — Sb», «C₆H₅I — SbCl₃».

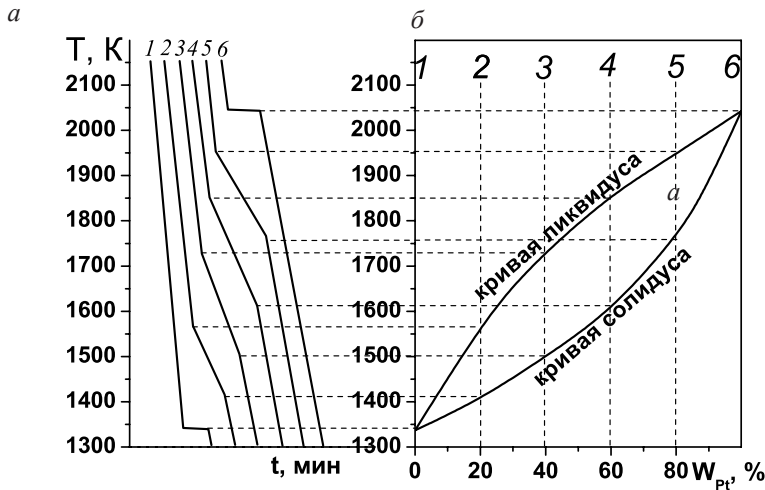
Упражнение 23. Пользуясь диаграммой, изображенной на рис. 41, *б*, определите состав муллита.

Часто встречаются системы, компоненты которых частично растворимы в твердом состоянии, например при образовании твердых растворов внедрения или замещения. В таких системах из расплавов кристаллизуются не чистые компоненты, а твердые растворы. Вид диаграмм систем с неограниченной растворимостью компо-

4.5. Термический анализ

Для построения диаграмм плавкости применяется метод термического анализа, основанный на измерении температуры охлаждаемой (или нагреваемой) смеси. Кривые «температура — время» называются кривыми охлаждения (нагрева). Если смесь заданного состава расплавить, а затем медленно охлаждать, то при отсутствии фазовых переходов в системе ее температура будет понижаться плавно. При изменении фазового состояния системы, например при выделении твердой фазы из жидкости, переходе одной модификации в другую, на кривых охлаждения появляются изломы или горизонтальные участки. Рассмотрим построение диаграммы плавкости системы «Au — Pt» (рис. 43, б) на основании кривых охлаждения при $P = \text{const}$ (см. рис. 43, а).

Рис. 43. Кривые охлаждения (а) и диаграмма плавкости (б) системы «Au — Pt»



При охлаждении расплавов чистого золота (кривая 1 на рис. 43, а) и чистой Pt (кривая 6 на рис. 43, а) до температуры их кристаллизации (1 337,58 К и 2 045 К соответственно) наблюдается плавное понижение температуры расплава. При 1 337,58 К и 2 045 К начинается выпадение кристаллов Au и Pt соответственно, выделяющаяся теплота компенсирует потерю теплоты в окружающую

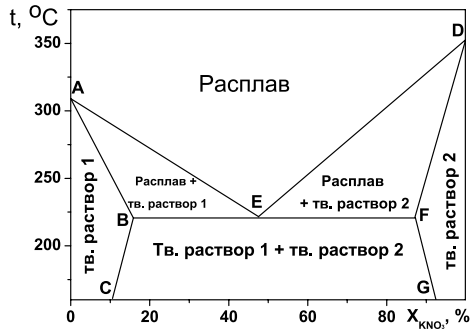


Рис. 42. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы « $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ » с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и ограниченной взаимной растворимостью в твердом состояниях

среду, в результате чего температура остается неизменной. На кривых 1 и 6 наблюдается плато до тех пор, пока весь компонент не закристаллизуется, после чего температура вновь плавно снижается. Кривая 2 соответствует охлаждению системы, содержащей 20 % платины. При 1 567 К наблюдается снижение скорости охлаждения. Это объясняется тем, что происходит кристаллизация твердого раствора, сопровождающаяся выделением теплоты. При 1 405 К скорость охлаждения снова увеличивается, потому что при данной температуре кристаллизация закончилась и далее происходит охлаждение твердого раствора. На диаграмме $T - X$ на вертикальной пунктирной линии, соответствующей составу 2, откладывается температура начала и конца кристаллизации (см. рис. 43, б). Аналогично находят точки начала и конца кристаллизации расплавов с другими составами смеси (кривые 3, 4, 5). В результате соединения точек начала кристаллизации получаем кривую ликвидуса, а точек конца кристаллизации — кривую солидуса.

4.6. Коллигативные свойства растворов

Коллигативные свойства растворов — это те их свойства, которые при данных условиях оказываются равными и независимыми от химической природы растворённого вещества, а зависят только от его концентрации. К таким свойствам относятся: понижение давления пара растворителя над раствором нелетучего вещества, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурами кипения и замерзания чистого растворителя, а также осмотическое давление раствора. Рассмотрим каждое из свойств по порядку.

Допустим, что нелетучий компонент 2 растворили в растворителе 1. Давление пара над раствором определяется только давлением пара растворителя, которое по закону Рауля равно $P = P_1^0 \cdot X_1 = P_1^0 \cdot (1 - X_2)$, что можно переписать как $\frac{P_1^0 - P}{P_1^0} = X_2$, где X_2 — мольная доля нелетучего компонента в жидкой

фазе. Из этого видно, что относительное **понижение давления пара над раствором** по сравнению с давлением пара над чистым растворителем равно мольной доле нелетучего компонента. Данным явлением пользуются для определения молекулярной массы неизвестного нелетучего компонента. Если изучают разбавленный ($X_2 \ll 1$) раствор нелетучего вещества с моляльностью m , то $X_2 = \frac{mM_1}{1000}$, где M_1 — молекулярная масса растворителя. Тогда молекуляр-

ная масса растворенного вещества $M_2 = \frac{M_1 \cdot P_1^0}{1000 \cdot \Delta P} \cdot \omega_2$, где ω_2 — навеска веще-

ства, растворенная в 1 кг растворителя.

Рассмотрим процесс кипения раствора нелетучего вещества при атмосферном давлении. Давление пара растворителя над раствором при кипении равно 1 бар: $P = P_1^0 \cdot X_1 = 1$, следовательно, в случае растворов происходит **повышение температуры кипения**. Чтобы найти температуру кипения раствора, продифференцируем последнее уравнение при $P = \text{const}$ по температуре:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_P = 0 = \left(\frac{\partial P_1^0 \cdot X_1}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial P_1^0}{\partial T} \cdot X_1 + \frac{\partial X_1}{\partial T} \cdot P_1^0.$$

Из этого

$$\frac{\partial \ln P_1^0}{\partial T} = -\frac{\partial \ln X_1}{\partial T}.$$

С другой стороны, в соответствии с уравнением Клаузиуса — Клапейрона известна зависимость $P_1^0(T)$: $\frac{\partial \ln P_1^0(T)}{\partial T} = \frac{\Delta_{\text{исп.}} H_1^0}{RT^2}$. Тогда, подставляя $-\frac{\partial \ln X_1}{\partial T}$

вместо $\frac{\partial \ln P_1^0}{\partial T}$, получаем

$$\frac{\partial \ln X_1}{\partial T} = -\frac{\Delta_{\text{исп.}} H_1^0}{RT^2},$$

что в интегральном виде выглядит как

$$\ln \frac{X_1}{1} = \frac{\Delta_{\text{исп.}} H_1^0}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{кип. р-ра}}} - \frac{1}{T_{\text{кип. р-ля}}} \right). \quad (124)$$

В разбавленном растворе $X_2 \ll 1$, поэтому логарифм можно разложить в ряд и ограничиться первым членом ряда: $\ln X_1 = \ln(1 - X_2) \approx -X_2$. Кроме того, разность температур кипения раствора и чистого растворителя обычно невелика и произведение $T_{\text{кип. р-ра}} \cdot T_{\text{кип. р-ля}}$ в знаменателе можно заменить квадратом температуры кипения чистого растворителя, а $T_{\text{кип. р-ля}} - T_{\text{кип. р-ра}}^0 = -\Delta T_{\text{кип.}}$, тогда выражение (124) преобразуется к виду

$$X_2 \approx \frac{\Delta_{\text{исп.}} H_1^0}{R} \cdot \frac{\Delta T_{\text{кип.}}}{(T_{\text{кип. р-ля}}^0)^2}$$

или

$$\Delta T_{\text{кип.}} \approx \frac{R(T_{\text{кип. р-ля}}^0)^2}{\Delta_{\text{исп.}} H_1^0} \cdot X_2. \quad (125)$$

Явлением повышения температуры кипения раствора пользуются в методе исследования растворов, называемом **эбулиоскопией**. Данный метод используется для определения молекулярной массы растворенного вещества, активности растворителя и степени диссоциации кислот. Например, активность растворителя в растворе определяется по изменению температуры кипения так:

$\ln a_1 = -\frac{\Delta_{\text{исп.}} H_1^0 \Delta T_{\text{кип.}}}{R (T_{\text{кип. р-ля}}^0)^2}$. А для определения молекулярной массы растворенного

вещества пользуются выражением, которое следует из (125): $\Delta T_{\text{кип.}} = Em$, где

$E = \frac{R (T_{\text{кип. р-ля}}^0)^2 M_1}{1000 \Delta_{\text{исп.}} H_1^0}$ — эбулиоскопическая постоянная растворителя, m —

моляльность раствора, моль/кг. Эбулиоскопическая постоянная — это свойство растворителя, не зависящее от природы растворенного вещества. Молеку-

лярная масса растворенного компонента определяется из выражения $M_2 = \frac{E \omega_2}{T_{\text{кип}}}$

, где ω_2 — навеска вещества, растворенная в 1 кг растворителя.

Рассмотрим явление **понижения температуры замедзания** раствора по сравнению с температурой замедзания чистого растворителя. Давление пара над твердой фазой при замедзании раствора должно быть равно давлению пара над жидкостью. Если замедзает чистый растворитель, то давление пара над жидким раствором должно быть равно давлению пара над твердым чистым растворителем. Поскольку давление пара над раствором нелетучего вещества ниже давления пара над чистым жидким растворителем, то равновесие замедзания (плавления) для раствора будет устанавливаться при меньших температурах, чем для чистого растворителя. Найдем это уменьшение температуры замедзания (плавления) растворов. Из уравнения Шрёдера (122) для разбавленных растворов следует, что

$$\ln X_1 = \ln(1 - X_2) \approx -X_2 \approx -\frac{\Delta_{\text{пл.}} H_1^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл. 1}}^0} \right) = \frac{\Delta_{\text{пл.}} H_1^0}{R} \cdot \frac{\Delta T_{\text{пл.}}}{(T_{\text{пл. 1}}^0)^2},$$

т. е.

$$\Delta T_{\text{пл.}} \approx -\frac{R (T_{\text{пл. 1}}^0)^2}{\Delta_{\text{пл.}} H_1^0} \cdot X_2. \quad (126)$$

Видно, что изменение температуры замедзания растворов, также как и изменение температуры кипения, прямо пропорционально мольной доле растворенного компонента, но в первом случае температура снижается, а в последнем повышается. Явление понижения температуры замедзания используют в методе исследования растворов, который называется **криоскопией**. Криоскопически можно определять активность растворителя: $\ln a = \frac{\Delta_{\text{пл.}} H_1^0 \Delta T_{\text{пл.}}}{R (T_{\text{пл. 1}}^0)^2}$. Кроме

того, из выражения (126) видно, что $|\Delta T_{\text{пл.}}| = Km$, где $K = \frac{R (T_{\text{пл. р-ля}}^0)^2 M_1}{1000 \Delta_{\text{пл.}} H_1^0}$ —

криоскопическая постоянная растворителя, m — моляльность раствора, моль/кг. Зная криоскопическую постоянную, по изменению температуры замерзания раствора можно определить молекулярную массу растворенного компонента: $M_2 = \frac{K\omega_2}{\Delta T_{пл}}$, где ω_2 — навеска изучаемого вещества, растворенная

в 1 кг растворителя. Криоскопические постоянные значительно превышают эбулиоскопические, поэтому для определения молекулярных масс криоскопию используют чаще, чем эбулиоскопию.

Другим коллигативным свойством растворов является **осмотическое давление**. Явление диффузии растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор с большей концентрацией называют осмосом, а давление, заставляющее растворитель проникать через полупроницаемую мембрану, называют осмотическим давлением. Рис. 44 демонстрирует явление осмоса на примере двух сосудов А и В, соединенных перегородкой, которая обладает высокой проницаемостью только для молекул растворителя, в данном случае воды. Молекулы растворенного вещества (например сахар, органические полимеры и т. д.) не проникают через мембрану. В качестве полупроницаемых мембран используют материалы различного происхождения: неорганические, например на основе керамики или графита, или органические, например на основе целлюлозы.

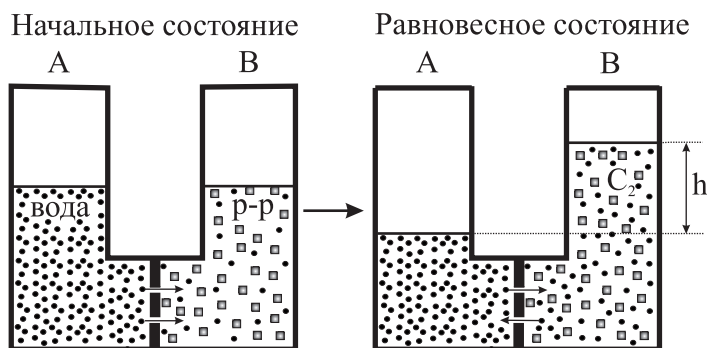


Рис. 44. Пример осмотического давления: молекулы растворителя проникают из сосуда А с чистым растворителем (●) в сосуд В с раствором некоторого вещества (■) через полупроницаемую мембрану, в результате создается разница уровней жидкости в сообщающихся сосудах

Допустим, в начальный момент времени уровни жидкостей в сосудах А и В были одинаковыми. Если полупроницаемая мембрана разделяет чистый растворитель (сосуд А, рис. 44) и раствор (сосуд В, рис. 44), то концентрация растворителя в растворе оказывается меньше, поскольку там часть его молекул замещена на молекулы растворенного вещества. В результате поток молекул растворителя из сосуда А в сосуд В будет выше, чем из сосуда В в сосуд А. Со-

ответственно, объём раствора в сосуде В будет увеличиваться, а объём растворителя в сосуде А — уменьшаться. В конечном состоянии давление, возникшее вследствие разницы уровней жидкости в сосудах А и В, равное $\pi = \rho gh$, уравновесит поток растворителя через мембрану. Рассмотрим равновесное состояние с термодинамической точки зрения. Химический потенциал растворителя в чистом растворителе равен $\mu_1^0(P_1^0)$, а растворителя в растворе, находящегося при давлении $P_1^0 + \pi$, равен

$$\mu_1(P_1^0 + \pi, a_1) = \mu_1^*(P_1^0 + \pi) + RT \ln a_1,$$

где $\mu_1^*(P_1^0 + \pi)$ — это стандартный химический потенциал растворителя при давлении $P_1^0 + \pi$. Считая, что мольный объём растворителя \bar{V} не зависит от давления, можно определить стандартный химический потенциал как

$$\mu_1^*(P_1^0 + \pi) = \mu_1^0(P_1^0) + \int_{P_1^0}^{P_1^0 + \pi} \bar{V}_1 dP = \mu_1^0(P_1^0) + \bar{V}_1 \pi.$$

Тогда химический потенциал растворителя в растворе

$$\mu_1(P_1^0 + \pi, a_1) = \mu_1^0(P_1^0) + \bar{V}_1 \pi + RT \ln a_1.$$

Поскольку обе жидкости находятся в равновесии, то

$$\mu_1^0(P_1^0) = \mu_1^0(P_1^0) + \bar{V}_1 \pi + RT \ln a_1.$$

Из этого следует, что осмотическое давление зависит от активности растворителя в растворе следующим образом:

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

Видно, что по осмотическому давлению раствора можно определить активность растворителя: $\ln a_1 = -\frac{\pi \bar{V}_1}{RT}$.

Для идеального раствора, у которого мольная доля растворенного вещества очень мала, можно записать, что

$$\pi = -\frac{RT \ln X_1}{\bar{V}_1} \approx RT \cdot \frac{X_2}{\bar{V}_1} = RTC_2, \quad (127)$$

где C_2 — молярная концентрация растворенного вещества в растворе, моль/л. Уравнение (127) показывает, что осмотическое давление равно давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде идеального газа занимало тот же объём, что и в растворе при той же температуре. Раствор, содержащий 1 моль растворенного вещества в 22,4 л, имеет при 0 °С осмотическое давление 1 атм.

Обратите внимание, что если растворенное вещество с концентрацией C_0 может диссоциировать в растворителе, то C_2 будет выше C_0 . Например, при растворении уксусной кислоты в воде $C_2 = (1 + \alpha)C_0$, а осмотическое давление

$$\pi = (1 + \alpha)C_0RT,$$

где α — степень диссоциации вещества.

Осмоз играет важную роль во многих биологических процессах, определяя распределение растворенных веществ и воды в тканях. Например, осмотическое давление плазмы крови в кровеносных сосудах составляет примерно 8 атм. Благодаря осмосу происходит перенос воды и питательных веществ в стволах высоких деревьев от корней к листьям, где капиллярный перенос не способен выполнить эту функцию. От осмотического давления зависит сосущая сила клетки, достигая у семян 400 атм, что обеспечивает необходимое для прорастания поглощение воды из сравнительно сухой почвы.

4.7. Примеры применения химического потенциала в геологии

Геологические термометры

Геологический термометр — это такая геологическая система, которая имеет явно выраженную температурную зависимость, позволяющую судить о температуре процесса минералообразования. В качестве геологических термометров можно использовать полиморфное превращение того или иного вещества, распределение какого-то элемента или вещества между двумя фазами и др.

Определение температуры минералообразования по полиморфным превращениям можно проиллюстрировать на примере кремнекислоты, которая при температуре ниже 575 °С и давлении 1 атм в гидротермальных жилах кристаллизуется в виде низкотемпературного тригонального кварца, образующего длинновытянутые призматические кристаллы, а при более высоких температурах — в виде гексагонального кварца, короткостолчатые бипирамидальные кристаллы которого встречаются в виде хорошо образованных многогранников в кварцевых порфирах и липаритах.

С изменением температуры резко меняют внешний облик и кристаллы кальцита. В 1928 году немецкий ученый Г. Кальб даже составил шкалу для определения температур кристаллизации кальцита по форме кристаллов. Наиболее высокотемпературные разновидности кальцита тонкопластинчатые (комбинация тупого ромбоэдра и пинакоида) и образуются при 450–500 °С; кристаллы в форме основного ромбоэдра кристаллизуются при температуре около 300 °С, скаленоэдрические кальциты образуются при температуре 150–200 °С, а кристаллы в виде призмы и ромбоэдра — при температуре около 100 °С. При более низких температурах образуются сложные изометрические кристаллы кальцита, богатые гранями.

В начале 50-х годов XX века американский петролог Г. Рамберг и норвежский петролог Т. Барт высказали идею о том, что в качестве геотермометра можно использовать зависимость коэффициентов распределения компонентов между минералами переменного состава от температуры. Термодинамическое

подтверждение и подробное описание этой идеи осуществил известный советский геохимик Д. С. Коржинский.

Пусть вещества А и В находятся в контакте и в каждом из них присутствует вещество С, которое будем называть примесью. Мольная доля примеси С в веществах А и В определяется так:

$$X_C^A = \frac{n_C}{n_C + n_A}, \quad X_C^B = \frac{n_C}{n_C + n_B}.$$

В равновесии при заданных значениях температуры и давления

$$\mu_C^{0,A} + RT \ln a_C^A + \bar{V}_C^A (P - P^0) = \mu_C^{0,B} + RT \ln a_C^B + \bar{V}_C^B (P - P^0),$$

где $\mu_C^{0,A}$, $\mu_C^{0,B}$ — стандартный химический потенциал примеси С для веществ А и В, определяемый по несимметричной нормировке, т. е. при предельном разбавлении примеси С в веществах А и В; a_C^A , a_C^B — активность примеси С в веществах А и В; \bar{V}_C^A , \bar{V}_C^B — мольный объем примеси С в веществах А и В. Тогда

$$\frac{a_C^B}{a_C^A} = \frac{Y_C^B X_C^B}{Y_C^A X_C^A} = K,$$

$$\ln K = -\frac{\mu_C^{0,B} - \mu_C^{0,A}}{RT} - \frac{\Delta \bar{V}_C}{RT} = -\frac{\Delta G_T^0}{RT} - \frac{\Delta \bar{V}_C}{RT},$$

где К — коэффициент распределения примеси С, который в общем случае зависит от температуры и давления.

В большинстве случаев изменение мольного объема примеси С $\Delta \bar{V}_C$ при переходе из одной фазы в другую ничтожно, поэтому $\ln K = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}$. Кроме

того, в идеальных растворах $Y_C^A = Y_C^B = 1$, значит, отношение мольных долей растворенного компонента в двух растворителях, когда растворы идеальны, должно быть постоянным при данной температуре:

$$\frac{X_C^B}{X_C^A} = K = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^0}{RT}\right).$$

В результате в сосуществующих минералах, между которыми возможен обмен примесными веществами, возникает диффузионная химическая зональность, связанная с изменением температуры метаморфизма.

Эффект перераспределения примесных железа и магния можно проиллюстрировать на примере биотит-гранатового термометра, который представляет собой контактирующие зерна биотита и граната (рис. 45).

По диаграмме состояния, представленной на рис. 45, можно определить температуру равновесия биотита и граната в породе на любой стадии ее эволюции. Мольная доля магния в примеси биотита и граната так называемого магнезиального компонента, определяется соответственно как

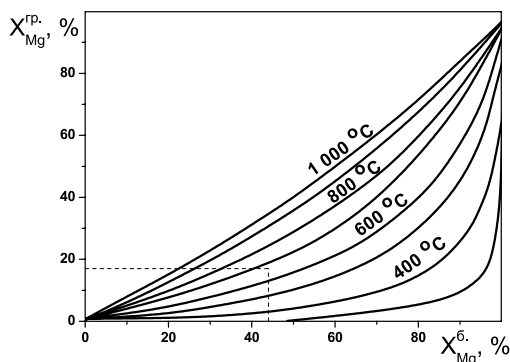
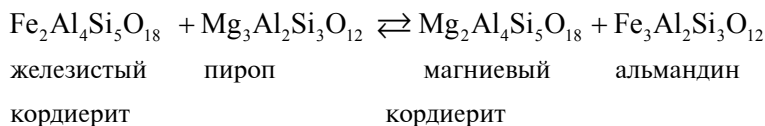


Рис. 45. Диаграмма «состав примеси в биотите – состав примеси в гранате» для различных температур.
Данные взяты из [28]

$$X_{\text{Mg}}^{\text{б}} = \frac{n_{\text{Mg}}^{\text{б}}}{n_{\text{Mg}}^{\text{б}} + n_{\text{Fe}}^{\text{б}}}, \quad X_{\text{Mg}}^{\text{гр}} = \frac{n_{\text{Mg}}^{\text{гр}}}{n_{\text{Mg}}^{\text{гр}} + n_{\text{Fe}}^{\text{гр}}}.$$

Для биотита с 44 % и граната с 17 % магнезиального компонента температура равновесия составляет 670 °C (рис. 45).

Четко выраженной химической зональностью в отношении железа и магния обладают и другие алюмосиликатные минералы. Например, обмен железом и магнием между контактирующими зернами кордиерита и граната пироп-альмандинового ряда в гнейсе Ханкайского метаморфического комплекса описывают следующим химическим равновесием:



Коэффициент распределения данной ассоциации минералов, которые можно считать идеальными растворами, выражается через состав так:

$$K = \frac{X_{\text{Mg}}^{\text{кор.}} (1 - X_{\text{Mg}}^{\text{гр.}})}{X_{\text{Mg}}^{\text{гр.}} (1 - X_{\text{Mg}}^{\text{кор.}})},$$

где $X_{\text{Mg}}^{\text{кор.}}$, $X_{\text{Mg}}^{\text{гр.}}$ — мольные доли магнезиального компонента в кордиерите и гранате соответственно. Объемный эффект данной реакции мал, поэтому коэффициент распределения зависит только от температуры. Данная зависимость, полученная экспериментальным путем, выглядит следующим образом:

$$\frac{10^3}{T} = 0,41155 + 0,31985 \ln K,$$

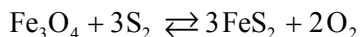
где T — абсолютная температура, K . Точность этого термометра равна $\pm 11^\circ$.

Диаграммы химических потенциалов Д. С. Коржинского

Д. С. Коржинский, величайший петролог XX века, разработал совершенно оригинальные, ставшие сейчас общепринятыми, методы парагенетического и физико-химического анализа кристаллических пород и создал ряд основополагающих теорий эндогенного минералообразования. Под парагенезисом понимают закономерное, повторяющееся в определенных геологических условиях сонахождение минералов в тесном соприкосновении друг с другом. В узком смысле парагенезис — это ассоциация сосуществующих взаимно равновесных минералов. В анализе парагенезисов минералов Д. С. Коржинский предложил использовать диаграммы химических потенциалов, которые особенно полезны, когда нужно выяснить зависимость состояния системы от режима двух ее наиболее подвижных компонентов.

В качестве простейшего примера рассмотрим систему с четырьмя твердыми фазами: магнетит Fe_3O_4 , гематит Fe_2O_3 , пирротин FeS и пирит FeS_2 — и тремя компонентами: железо, кислород и сера. При образовании руд особенно подвижна сера, в меньшей степени — кислород (они могут привноситься и уноситься растворами), в то время как железо является инертным, поэтому важно знать состояние такой системы в зависимости от химических потенциалов кислорода и серы. При постоянных T и P ассоциация трех минералов согласно правилу фаз невариантна — ей соответствует определенная величина химического потенциала, т. е. определенная точка на диаграмме рис. 46.

Таких тройных точек на диаграмме две — для тройных ассоциаций «пирротин + магнетит + пирит» и «магнетит + гематит + пирит». От каждой тройной точки отходят три прямых, соответствующих устойчивости двухминеральных ассоциаций, которые моновариантны. Направление этих моновариантных линий можно получить, если составить реакции превращения одних минералов данной системы в другие при условии сохранения содержания инертного компонента (железа) и с участием вполне подвижных компонентов (серы и кислорода). Так, например из реакции



магнетит

пирит

получаем $3\mu_{\text{S}_2} - 2\mu_{\text{O}_2} = \text{const}$. Дифференцируя это равенство, имеем $\frac{d\mu_{\text{S}_2}}{d\mu_{\text{O}_2}} = \frac{2}{3}$,

что и дает тангенс угла наклона линии двухминерального равновесия магнетит + пирит на диаграмме рис. 46. Аналогично, исходя из уравнений реакций превращения минералов, получаем и наклоны всех остальных моновариантных линий. Полученная диаграмма показывает характер зависимости рудного минерала от режима кислорода и серы. Так, необходимое условие образования пирротина — низкие потенциалы не только серы, но и кислорода.

Особую роль в анализе минералообразования играют диаграммы химических потенциалов воды и углекислого газа, поскольку подавляющая часть природных минеральных реакций, вызываемых изменением температуры и давления, сопровождается поглощением или выделением воды и углекислоты. При этом температура и давление при метаморфизме полностью определяют поведение воды и углекислого газа в реакциях минералообразования, т. е. их химические потенциалы являются функциями температуры и давления, поэтому диаграммы состояния P – T соответствуют диаграммам химических потенциалов подвижных компонентов.

Рассмотрим равновесие трех минералов: периклаза MgO , магнезита $MgCO_3$ и брусита $Mg(OH)_2$. Можно выделить три независимых компонента: MgO , H_2O и CO_2 , причем μ_{H_2O} и μ_{CO_2} зависят от T и P , вследствие чего эта трехминеральная ассоциация невариантна. Напишем три моновариантные реакции:

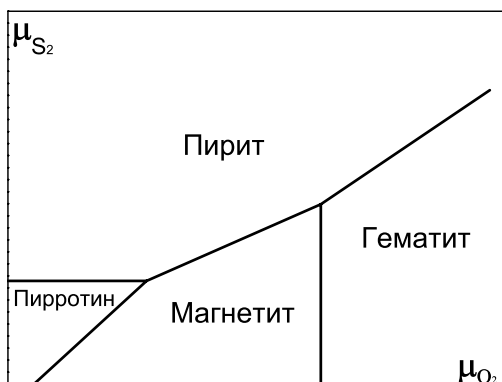
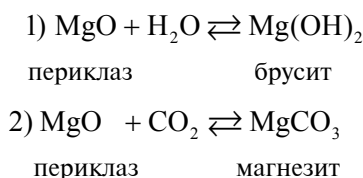


Рис. 46. Диаграмма химических потенциалов серы и кислорода для минералов железа. Данные взяты из [29]

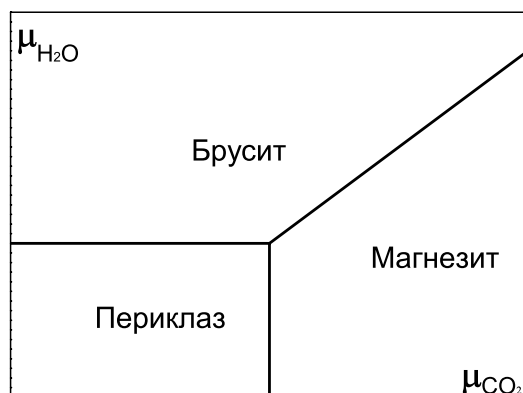
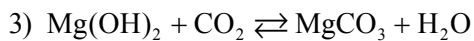


Рис. 47. Диаграмма химических потенциалов воды и углекислого газа для минералов магния. Данные взяты из [30]



брусит

магнезит

Аналогично вышеописанному случаю построение диаграммы химических потенциалов воды и углекислоты в данной системе превращается в построение прямых, угол наклона которых определяется уравнениями (1)–(3) (рис. 47).

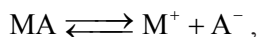
Диаграммы химических потенциалов не всегда полностью соответствуют диаграммам Р–Т, однако они хорошо отражают главнейшие реакции метаморфизма, связанные с изменением температуры и глубинности, в том числе и в более сложных многокомпонентных системах.

V. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ЭЛЕКТРОХИМИИ

5.1. Растворы электролитов

Электролитическая диссоциация. Сольватация

Первые подозрения на то, что вещества могут диссоциировать при растворении, возникли в 30-е годы XIX века, когда М. Фарадей указал на возможность диссоциации некоторых веществ на ионы под воздействием электрического поля. Эти вещества он назвал электролитами, что переводится как «разлагаемые электричеством». Однако через 50 лет выяснилось, что диссоциация электролитов может протекать и без влияния внешнего поля. С. А. Аррениус, изучая проводимость растворов электролитов, обнаружил, что проводимость увеличивается при разбавлении. В результате он сформулировал **теорию электролитической диссоциации**. Согласно этой теории кислоты, основания и соли при растворении самопроизвольно диссоциируют на ионы:



при этом диссоциация может быть неполной и к процессу диссоциации применим закон действующих масс:

$$K = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha^2 C_0}{(1 - \alpha)},$$

где $[M^+]$, $[A^-]$ — концентрации образовавшихся ионов, $[MA]$ — концентрация исходного недиссоциированного вещества, α — степень диссоциации, а C_0 — исходная концентрация электролита.

Однако Аррениус в своей теории не учитывал взаимодействия растворенного вещества и ионов с растворителем, а также ионов между собой. Рассмотрим, к каким выводам это может привести на примере растворения типичного электролита — соли NaCl — в воде. Ионный кристалл NaCl, будучи помещен в воду, распадается на ионы Na^+ и Cl^- . Константа диссоциации при постоянных P и T определяется изменением энергии Гиббса системы при растворении:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right).$$
 Если не учитывать процесса взаимодействия ионов с молекулами воды, то $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, где ΔH^0 — это стандартная энтальпия кристаллической решетки NaCl, ΔS^0 — изменение стандартной энтропии при распаде NaCl на ионы в вакууме. В разделе 1.3 мы рассматривали, как из экспериментальных данных определить энтальпию кристаллической решетки, для кристалла NaCl она равна 772,6 кДж/моль, а $\Delta S^0 = 50$ кДж/моль. Из этого

для процесса распада соли на ионы в вакууме $\Delta G^0 = 757,1$ кДж/моль, что соответствует работе, необходимой для разрушения одного моля кристаллического состояния вещества на свободные ионы, находящиеся в газовой фазе. Тогда, руководствуясь только теорией Аррениуса, константа диссоциации соли была бы равна $K = 10^{-131}$, а степень диссоциации 10^{-64} , т. е. соль не диссоциирует в воде, а это не соответствует действительности. Именно взаимодействие молекул растворенного вещества с молекулами растворителя приводит к распаду электролита на ионы. Взаимодействие молекул растворенного вещества с молекулами растворителя называют **сольватацией**. Если растворитель — вода, то сольватацию называют **гидратацией**, или **акватацией**.

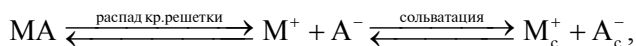
В соответствии с типами межмолекулярных взаимодействий выделяют неспецифическую и специфическую сольватацию. Неспецифическая сольватация обусловлена ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, специфическая сольватация проявляется главным образом вследствие электростатического взаимодействия, координационных и водородных связей.

Важнейшие термодинамические характеристики сольватации — энтальпия сольватации $\Delta_c H$ и свободная энергия Гиббса сольватации $\Delta_c G$, которые при постоянной температуре T связаны соотношением

$$\Delta_c G = \Delta_c H - T\Delta_c S.$$

Значение энергии Гиббса $\Delta_c G$, взятое с обратным знаком, равно работе, совершаемой при переносе ионов из вакуума в растворитель при заданных P и T , а энтальпия сольватации — тепловому эффекту внедрения ионов вещества в растворитель при постоянных P и T .

Таким образом, весь процесс растворения можно умозрительно представить в виде цепочки последовательных стадий:



из которой видно, что при постоянных P и T тепловой эффект растворения определяется суммой энтальпии кристаллической решетки и энтальпии сольватации: $\Delta_{\text{раств.}} H = \Delta_{\text{реш.}} H + \Delta_c H$. Если энтальпия сольватации отрицательна и по абсолютной величине больше энтальпии кристаллической решетки, то наблюдается экзотермический эффект реакции растворения, например в случае растворения серной кислоты в воде тепло выделяется. Если $|\Delta_c H| < \Delta_{\text{реш.}} H$, то наблюдается эндотермический эффект, как при растворении соли NaCl , в процессе которого тепло поглощается. Таким образом, растворение может сопровождаться как поглощением, так и выделением тепла. С другой стороны, возможность процесса растворения, или растворимость вещества, определяется энергией Гиббса растворения, которая равна сумме энергий Гиббса сольватации и распада вещества на ионы в вакууме.

Если термодинамические величины процесса разрушения кристаллической решетки в вакууме можно получить из экспериментальных и статистиче-

ских данных, то расчет термодинамических величин сольватации $\Delta_c H$, $\Delta_c S$, $\Delta_c G$ в общем случае — более сложная задача, поскольку необходим учет всех видов взаимодействия молекул растворителя и растворяемого вещества. Этой задаче посвящено огромное число работ, значительное продвижение было достигнуто в 70–80 гг. прошлого века. Приведем простейший пример расчета энергии Гиббса сольватации одиночного иона.

Легко рассчитать энергию взаимодействия двух ионов, находящихся на заданном расстоянии в среде или в вакууме. Интуитивно понятно, что энергия одиночного иона при помещении в полярную среду будет понижаться. Но как рассчитать это понижение, если мы знаем только диэлектрическую проницаемость ϵ среды? М. Борн предложил простую модель для расчета энергии сольватации иона на основе электростатического взаимодействия, которая состоит в следующем.

Ион можно считать заряженным шариком с радиусом r_i , растворитель — сплошной однородной средой с диэлектрической постоянной ϵ , а сольватацию разбить на три последовательные стадии: 1) разряд шарика в вакууме, 2) перенос незаряженного шарика из вакуума в растворитель, 3) зарядение шарика в среде. Сумма работ каждой стадии даст энергию Гиббса сольватации с обратным знаком.

Напомним, что согласно закону Кулона сила, действующая на каждый из двух зарядов q_1 и q_2 в среде с диэлектрической постоянной ϵ на расстоянии r , выраженная в системе СИ, равна $F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2}$, где ϵ_0 — электрическая постоянная,

в вакууме $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, ϵ — диэлектрическая проницаемость воды, при нормальных условиях $\epsilon = 78,53$. Напряженность поля X , т. е. сила, которая действует на заряд $+1$, находящийся в среде на расстоянии r от заряда q , составляет $X = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2}$. Поскольку напряженность связана с потенциалом сферы

как $X = -\frac{d\varphi}{dr}$, то потенциал сферы радиуса r_i в среде выражается как

$$\varphi = -\int_{\infty}^{r_i} X dr = -\int_{\infty}^{r_i} \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} dr = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_i},$$

где $\varphi(\infty) = 0$. Тогда работа переноса заряда dq на сферу радиуса r_i равна $dW = \varphi dq$.

Представим себе, что ион с зарядом $q = Ze$ (e — это заряд электрона, равный $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл) раздроблен на бесконечно большое число частичек с бесконечно маленьким зарядом dq . Первый процесс — разряжение шарика — это перенос зарядов dq со сферы в вакуум до тех пор, пока заряд сферы не станет равен нулю. Значит, работа разряжения шарика

$$W_1 = \int_q^0 \varphi dq = \int_q^0 \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r_i} dq = -\frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 r_i}.$$

Второй процесс — перенос незаряженной частицы из вакуума в раствор идет без совершения работы, $W_2 = 0$. Третий процесс — зарядение шарика в среде — это перенос зарядов dq на сферу до тех пор, пока ее заряд не станет равен q . Следовательно, работа зарядения равна

$$W_3 = \int_0^q \varphi dq = \int_0^q \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_i} dq = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon r_i}.$$

Работу, совершаемую при перемещении одного моля шариков из вакуума в раствор, находим следующим суммированием:

$$W = N_A \sum_1^3 W_i = \frac{N_A q^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon r_i} - \frac{N_A q^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} = -\frac{N_A Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right).$$

Из этого энергия Гиббса сольватации, рассчитанная по формуле Борна, равна

$$\Delta_c G = \frac{N_A Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right). \quad (128)$$

Вычисленные по формуле Борна (128) энергии гидратации весьма значительны и достаточны для разрушения кристаллической решетки электролита. Например, для иона Na^+ , имеющего радиус $r_i = 0,095$ нм, $\Delta_c G = -722$ кДж/моль, а для Cl^- — с радиусом $r_i = 0,181$ нм $\Delta_c G = -379$ кДж/моль, в результате получаем, что при растворении соли NaCl $\Delta_c G = -1100$ кДж/моль. Тогда свободная энергия растворения хлорида натрия равна $\Delta G = 757 - 1100 = -343,9$ кДж/моль. Как видим, энергия образования сольватных комплексов с ионами значительно превосходит энергию связей внутримолекулярного межмолекулярного взаимодействия в исходной молекуле, поэтому растворение соли термодинамически выгодно и происходит самопроизвольно. В таких случаях степень диссоциации электролита в воде равна единице и соль является сильным электролитом.

Упражнение 24. Оцените по формуле Борна свободную энергию сольватации иона Ca^{2+} в воде при комнатной температуре. Радиус иона принять равным 0,099 нм.

Упражнение 25. Объясните, почему растворимость хлорида лития выше растворимости хлорида натрия.

В большинстве случаев модель Борна приводит к завышенным значениям энергии сольватации по сравнению с величинами, полученными из экспериментальных данных об энергиях кристаллической решетки и растворения. Однако она дает правильное представление о порядке величины энергии сольватации, объясняющей образование и устойчивость растворов электролитов.

В табл. 19 приведены теплоты гидратации некоторых ионов, полученных экспериментально. Теплоты гидратации ионов по порядку величины совпадают с энергией химической связи.

Таблица 19

Величины энтальпии процесса гидратации некоторых катионов и анионов

Катион	$-\Delta_{\text{г}}H$, кДж/моль	Анион	$-\Delta_{\text{г}}H$, кДж/моль
H^+	1 108	e^-	305
Na^+	405	Br^-	376
Cu^{2+}	2 115	OH^-	1 059
Fe^{3+}	4 418	SO_4^{2-}	1 050

Упражнение 26. Объясните, почему теплота гидратации однозарядного H^+ (0,153 нм) в два раза выше теплоты гидратации однозарядного Na^+ (0,095 нм).

Итак, **электролитами** называются жидкие и твердые вещества, обладающие ионной проводимостью, многие из которых способны при растворении распадаться на ионы. Электролиты различают по растворимости (хорошо растворимые, трудно растворимые) и по способности к диссоциации (сильные, слабые). Сильные электролиты диссоциируют в растворе более чем на 30 %, слабые — менее чем на 3 %, промежуточные значения относятся к средним электролитам.

Сильные и слабые электролиты

В случае водных растворов к сильным электролитам ($\alpha > 30\%$) относятся следующие.

– Многие неорганические кислоты, например HCl , HNO_3 , H_2SO_4 в разбавленных растворах. Самая сильная неорганическая кислота — хлорная $HClO_4$. Фтороводородная (плавиковая) кислота HF растворяет стекло, но эта кислота средней силы.

– Гидроксиды элементов главных подгрупп I и II групп периодической системы: $LiOH$, $NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$ и др.

– Многие соли.

К слабым электролитам ($\alpha < 3\%$) относятся:

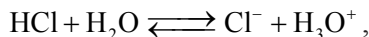
– Вода.

– Некоторые неорганические и почти все органические кислоты: H_2S , H_2SO_3 , HCN , H_3PO_4 , H_2SiO_3 , H_3BO_3 , CH_3COOH и др.

– Некоторые соли: $ZnCl_2$, $Fe(NCS)_3$, $Hg(CN)_2$ и др. Эти соли диссоциируют ступенчато.

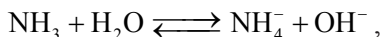
Кисотно-основные равновесия

Кислота (по Бренстеду) — частица, способная отдавать протон другим молекулам. **Основание (по Бренстеду)** — частица, способная принимать протон других молекул. Например, при диссоциации хлороводородной кислоты



где HCl , H_3O^+ — кислоты по Бренстеду, H_2O , Cl^- — основание по Бренстеду.

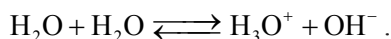
При диссоциации аммиака в воде:



где NH_3 , OH^- — основания по Бренстеду, H_2O , NH_4^+ — кислоты по Бренстеду.

Диссоциация воды

Вода является одновременно слабой кислотой и слабым основанием, поэтому она может участвовать в кислотно-основном равновесии:



Константа равновесия этой реакции определяется выражением

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2},$$

где $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$, a_{OH^-} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$ — активности соответствующих веществ в растворе.

В разбавленных водных растворах концентрация воды практически постоянна и близка к значению 55,5 моль/л. Поэтому обычно считают, что в разбавленных растворах активность воды также практически постоянна.

Значит, константу равновесия можно принять равной величине, которую обозначают как K_w :

$$K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}.$$

Это произведение называют **ионным произведением воды**. Величина K_w зависит только от температуры. Для воды при температуре 25 °C $K_w = 1,008 \cdot 10^{-14}$.

Важной характеристикой водных растворов является активность ионов водорода H_3O^+ , которую измеряют по шкале водородного показателя pH:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}.$$

Если концентрация невелика, то различием концентрации и активности можно пренебречь:

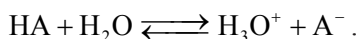
$$\text{pH} \approx -\lg[\text{H}_3\text{O}^+].$$

Поскольку реакция диссоциации воды протекает с поглощением тепла, то константа K_w увеличивается при росте температуры. Для чистой воды при температуре 70 °С $K_w = 1,585 \cdot 10^{-13}$, а при 100 °С $K_w = 5,495 \cdot 10^{-13}$. В результате концентрация ионов водорода в горячей чистой воде существенно выше, чем в холодной. Например, для чистой воды при 25 °С $pH \approx 7$, а при 100 °С $pH \approx 6,13$.

Упражнение 27. Объясните, почему pH дистиллированной воды при температуре 25 °С обычно составляет 5,7, а не 7,0.

Диссоциация кислот и оснований

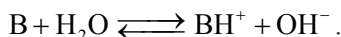
Для диссоциации кислоты можно записать



Если концентрации приблизительно равны активностям, то константа диссоциации имеет вид

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}.$$

Для диссоциации основания



Константа диссоциации основания равна

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}.$$

Следует помнить, что в выражениях для K_a и K_b в знаменателе стоят концентрации недиссоциированных частиц, реально существующих в растворе, а не начальные концентрации кислоты или основания. Кроме того, активность воды, как и ранее, принята равной единице.

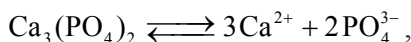
По аналогии с pH вводят величины $pK_a = -\lg K_a$ и $pK_b = -\lg K_b$. Здесь K_a — константа кислотности, pK_a — показатель кислотности, K_b — константа основности, pK_b — показатель основности.

Диссоциация трудно растворимых веществ.

Произведение растворимости

Растворимость солей, хорошо растворимых в воде, в справочниках обычно выражают в массе безводной соли на 100 г воды при данной температуре. Например, растворимость NaCl в воде при 20 °С составляет 35,9 г на 100 г воды.

Однако многие соли и гидроксиды плохо растворимы в воде. Для характеристики их растворимости используют понятие **произведения растворимости**. Рассмотрим процесс диссоциации соли $Ca_3(PO_4)_2$. Если раствор данной соли находится над твердым осадком и достигнуто равновесие



то по условию химического (и фазового) равновесия $\sum_i \mu_i \nu_i = 0$. Значит, можно

записать

$$-\mu_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}^0 + 3\mu_{\text{Ca}^{2+}}^0 + 3RT \ln a_{\text{Ca}^{2+}} + 2\mu_{\text{PO}_4^{3-}}^0 + 2RT \ln a_{\text{PO}_4^{3-}} = 0$$

Обозначая комбинацию слагаемых, содержащих μ_i^0 , через $\Delta_r G^0$, приходим к выражению

$$-\frac{\Delta_r G^0}{RT} = \ln(a_{\text{Ca}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{PO}_4^{3-}}^2)$$

или

$$\exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = a_{\text{Ca}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{PO}_4^{3-}}^2.$$

В результате получаем константу равновесия, которая и носит название произведения растворимости, обозначаемое ПР или K_L :

$$K_L = a_{\text{Ca}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{PO}_4^{3-}}^2. \quad (129)$$

В диапазоне температур от 18 до 25 °C произведение растворимости $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в воде $K_L = 10^{-29}$.

В справочниках можно увидеть следующее выражение произведения растворимости в общем случае:

$$L = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-}) \cdot \gamma_{\pm}^{v_+ + v_-} \cdot m^{v_+ + v_-}, \quad (130)$$

где L — произведение растворимости, γ_{\pm} — **среднеионный коэффициент активности** электролита, m — **растворимость** трудно растворимого вещества. По определению,

$$\gamma_{\pm} = \gamma_+^{\frac{v_+}{v_+ + v_-}} \cdot \gamma_-^{\frac{v_-}{v_+ + v_-}}, \quad (131)$$

а под растворимостью m понимают **концентрацию незаряженных молекул вещества**, которая возникла бы в отсутствие диссоциации вещества.

Преобразуем полученное нами произведение растворимости соли $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (129) в выражение, подобное (130). В соответствии с определением растворимости вещества, $a_{\text{Ca}^{2+}} = 3\gamma_+ m_{\text{Ca}^{2+}}$ и $a_{\text{PO}_4^{3-}} = 2\gamma_- m_{\text{PO}_4^{3-}}$, значит,

$$K_L = a_{\text{Ca}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{PO}_4^{3-}}^2 = (3\gamma_+ \cdot m)^3 (2\gamma_- \cdot m)^2 = 3^3 \cdot 2^2 \cdot \gamma_+^3 \cdot \gamma_-^2 \cdot m^{3+2} = 3^3 \cdot 2^2 \cdot \gamma_{\pm}^5 \cdot m^5.$$

Видно, что коэффициенты активности катиона γ_+ и аниона γ_- связаны со среднеионным коэффициентом активности γ_{\pm} соотношением $\gamma_{\pm}^5 = \gamma_+^3 \cdot \gamma_-^2$.

Растворимость веществ, в которых катион и анион обладают одинаковыми зарядами, рассчитывается из константы диссоциации очень просто. Например, для AgCl при 25 °C $K_L = 1,77 \cdot 10^{-10}$. С другой стороны, $K_L = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\pm}^2 \cdot m^2$.

Если приближенно считать, что γ_{\pm} равен единице, то растворимость хлорида серебра в воде составляет $m = \sqrt{K_L} = 1,33 \cdot 10^{-5}$ М.

В случае когда раствор электролита не является насыщенным, величина, подобная соотношению (130), называется, **активностью электролита**:

$$a = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-}) \cdot \gamma_{\pm}^{v_+ + v_-} \cdot c^{v_+ + v_-},$$

где c — концентрация растворенного вещества в предположении отсутствия диссоциации.

Если произведение растворимости K_L — аналог константы равновесия K_p , то активность электролита a аналогична произведению реакции P_p .

Активность электролита в растворе — это размерная величина, но ее размерность ни в одном случае не совпадает с размерностью концентрации. Например, в случае NaCl активность электролита имеет размерность (моль/л)².

Ионные равновесия в растворах, содержащих два электролита.

Буферные растворы

Из многочисленных примеров рассмотрим только один: водный раствор уксусной кислоты и ацетата натрия. Этот раствор называют уксусно-ацетатным буфером. Для буферного раствора характерно постоянство величины pH при добавлении кислоты или щелочи в определенных пределах концентраций.

Для раствора, который содержит только уксусную кислоту, константа равновесия диссоциации кислоты равна

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CCO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Примем, что концентрация уксусной кислоты равна 0,1 М. Если в раствор добавить ацетат натрия, который при концентрации 0,1 М полностью диссоциирует, то диссоциация кислоты будет полностью подавлена. В результате концентрация ацетат-ионов $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ будет равна концентрации $C_{\text{соли}}$ добавленной соли (ацетата натрия), а концентрация недиссоциированной уксусной кислоты $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ будет равна общей концентрации уксусной кислоты $C_{\text{к-ты}}$:

$$K_a = \frac{C_{\text{соли}} [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_{\text{к-ты}}},$$

$$\lg K_a = -\text{p}K_a = \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}} - \text{pH},$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}.$$

В данной системе при 25 °С $\text{pH} = 4,76$. Видно, что при разбавлении этого буферного раствора водой pH не меняется, так как отношение $C_{\text{соли}}/C_{\text{к-ты}}$ постоянно.

При добавлении кислоты (скажем, HCl) протоны кислоты связываются с ионами CH_3COO^- , общая концентрация кислоты становится равной сумме

$C_{\text{к-ты}} + [\text{HCl}]$. Концентрация растворенного ацетата натрия уменьшается, так как ионы Ac^- — уходят из раствора (превращаются в недиссоциированную кислоту). В результате имеем

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_{\text{соли}}^0 - [\text{HCl}]}{C_{\text{к-ты}}^0 + [\text{HCl}]}$$

Пока $[\text{HCl}] \ll (C_{\text{соли}}^0 \text{ и } C_{\text{к-ты}}^0)$ величина pH мало меняется.

Активность ионов в растворах электролитов.

Теория Дебая – Хюккеля

Как мы показали в предыдущих разделах, при перемещении иона из вакуума в раствор возникают значительные энергетические эффекты, связанные с сольватацией. При этом величина эффекта сильно зависит от свойств растворителя. В модели, которую мы рассматривали, единственным учитываемым свойством растворителя была его диэлектрическая проницаемость, хотя, конечно, важны и другие свойства растворителя. В частности, было замечено, что энергия взаимодействия иона с растворителем изменяется в присутствии других ионов. Это приводит к изменениям и других его свойств, что формально можно учесть, вводя дополнительный вклад в коэффициент активности.

Типичная ошибка при изучении этого раздела состоит в том, что учащиеся пытаются анализировать, каким образом взаимодействие **двух ионов** изменяется в присутствии других ионов. Такая постановка вопроса тоже возможна, но задача, которую мы хотим решить, иная. Цель — теоретически рассчитать энергию взаимодействия с окружающей средой и коэффициент активности **одного иона** (точнее, совокупности ионов одного сорта) в растворе, где имеются иные ионы. Модель, предложенная в теории П. Дебая и Э. Хюккеля в 1923 году, состоит в том, что имеется один выделенный **центральный ион**, свойства которого нас интересуют, и растворитель, содержащий иные ионы, рассматриваемый как непрерывная среда. Дискретное распределение положительно и отрицательно заряженных частиц вокруг центрального иона можно мысленно заменить на непрерывное распределение и описывать его плотностью заряда на расстоянии r от центрального иона.

Центральный ион действием своего электрического заряда поляризует окружение и образует вокруг себя некоторый избыток ионов противоположного ему знака и недостаток ионов равного ему знака — так называемую ионную атмосферу. Ее суммарный заряд равен по величине и противоположен по знаку заряду центрального иона. Вдали от центрального иона концентрации катионов и анионов одинаковы и суммарная плотность заряда равна нулю. В отличие от центрального иона, который мы в первом приближении будем считать точечным, ионная атмосфера имеет некоторую протяженность и характеризуется **радиусом ионной атмосферы**, который нам предстоит рассчитать. Теперь

модель задана, и нужно сделать всего шесть шагов, чтобы достичь цели — найти коэффициент активности иона в растворе электролита.

Шаг 1. Как известно из курса физики, потенциал ϕ в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ на расстоянии r от иона с зарядом Ze , в СИ равен

$$\phi_1 = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon r},$$

где $\epsilon_0 = 8,8 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Шаг 2. Суммарный потенциал центрального иона и его ионной атмосферы уменьшается с расстоянием быстрее, поскольку по мере удаления от центрального иона его заряд все в большей мере экранируется ионной атмосферой. Хотя соответствующий расчет не очень сложен, мы его опустим и приведем результат. Оказывается, в этом случае потенциал зависит от расстояния следующим образом:

$$\phi_2 = \phi_1 + \phi_{\text{атм}} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \cdot e^{-\frac{r}{R_{\text{атм}}}},$$

где Z — это заряд центрального иона, а $R_{\text{атм}}$ — радиус ионной атмосферы, который есть функция температуры, диэлектрической проницаемости и концентрации электролита.

$$R_{\text{атм.}} = \left(\frac{kT}{8\pi e^2} \cdot \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon}{1\,000 N_A} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\sqrt{(1/2) \sum_i C_i Z_i^2}},$$

$$R_{\text{атм.}} = \sqrt{\frac{\epsilon_0\epsilon RT}{2\,000}} \cdot \frac{1}{e N_A} \cdot \frac{1}{\sqrt{I}}.$$

Величина $\sqrt{(1/2) \sum_i C_i Z_i^2}$, обозначаемая символом I , называется ионной

силой раствора, ее размерность моль/л или М. Z_i и C_i — это заряды и концентрации всех ионов, присутствующих в растворе и создающих ионную силу раствора. Коэффициент 1 000 возникает из-за того, что в дальнейшем мы будем подставлять молярность C_i в моль/л, хотя в СИ нужно было бы использовать моль/м³.

Радиус ионной атмосферы по порядку величины равен 10^{-9} м при ионной силе раствора 0,01 М.

Шаг 3. Находим потенциал ионной атмосферы на расстоянии r от центрального иона. Потенциал ионной атмосферы — это разность ϕ_2 и ϕ_1

$$\phi_{\text{атм.}}(r) = \phi_2 - \phi_1 = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \cdot \left(e^{-\frac{r}{R_{\text{атм.}}}} - 1 \right).$$

Шаг 4. Находим значение $\phi_{\text{атм.}}(r)$ при $r \rightarrow 0$, т. е. в точке, где находится центральный ион

$$\varphi_{\text{атм.}}(r) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \cdot \left(e^{-\frac{r}{R_{\text{атм.}}}} - 1 \right) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \cdot \left(1 - \frac{r}{R_{\text{атм.}}} - 1 \right) = -\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon R_{\text{атм.}}}.$$

Шаг 5. Находим энергию взаимодействия центрального иона со своей ионной атмосферой.

$$E_{\text{вз.}} = Z \cdot e \cdot \varphi_{\text{атм.}}(0) = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R_{\text{атм.}}} \cdot \frac{N_A}{2}.$$

В этой формуле число Авогадро появилось потому, что энергия рассчитывается на один моль, цифра 2 в знаменателе появляется по той же причине, что и при выводе формулы Борна.

Шаг 6. Рассчитываем коэффициент активности γ центрального иона с зарядом Z в растворе с ионной силой I . В этой формуле идеальным раствором считаем раствор, в котором отключено взаимодействие ионов с ионной атмосферой.

$$\ln \gamma = \frac{\mu_{\text{реальн.}} - \mu_{\text{ид.}}}{RT} = \frac{E_{\text{вз.}}}{RT} = Z^2 \left(\frac{e^3 N_A^2}{8\pi} \frac{\sqrt{2000}}{(\epsilon\epsilon_0 RT)^{3/2}} \right) \sqrt{I} = -Z^2 A \sqrt{I},$$

$$\ln \gamma = -AZ^2 A \sqrt{I}, \quad (132)$$

где коэффициент A выражается формулой

$$A = \left(\frac{e^3 N_A^2}{8\pi} \frac{\sqrt{2000}}{(\epsilon\epsilon_0 RT)^{3/2}} \right).$$

Подставив все известные величины, получим $A = 1,17 \text{ (л/моль)}^{0.5}$ при 25 °С.

Иногда последнюю формулу записывают, используя десятичный, а не натуральный логарифм. При этом численное значение коэффициента уменьшается в 2,3 раза:

$$\lg \gamma = -A_0 Z^2 \sqrt{I},$$

$$A_0 = \left(\frac{e^3 N_A^2}{2,3 \cdot 8\pi} \frac{\sqrt{2000}}{(\epsilon\epsilon_0 RT)^{3/2}} \right).$$

Использование десятичного логарифма связано с тем, что в случае, когда растворитель — это вода при температуре 25 °С, коэффициент $A_0 \approx 0,5$, что удобно для запоминания:

$$\lg \gamma_+ = -0,5 \cdot Z_+^2 \cdot \sqrt{I},$$

$$\lg \gamma_- = -0,5 \cdot Z_-^2 \cdot \sqrt{I}.$$

Неидеальность раствора, вообще говоря, может быть связана с разными причинами. Коэффициент активности, который мы сейчас получили, рассчи-

тан в рамках модели, где предполагается, что **единственная причина неидеальности — это возникновение ионной атмосферы**.

Ионы (допустим, это катионы), для совокупности которых мы рассчитывали коэффициент активности, появились в растворе в результате диссоциации какого-то электролита, и одновременно с ними в растворе появились противоположно заряженные ионы (анионы).

Найдем зависимость среднеионного коэффициента активности γ_{\pm} от ионной силы раствора. Из определения γ_{\pm} (131) следует, что $\lg \gamma_{\pm} = \lg \left(\gamma_+^{\frac{v_+}{v_+ + v_-}} \cdot \gamma_-^{\frac{v_-}{v_+ + v_-}} \right)$.

Упростим выражение и подставим в него уравнение (132):

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{v_+}{v_+ + v_-} \lg \gamma_+ + \frac{v_-}{v_+ + v_-} \lg \gamma_- = -A\sqrt{I} \left(\frac{v_+ Z_+^2 + v_- Z_-^2}{v_+ + v_-} \right).$$

Из условия электронейтральности следует, что $v_+ Z_+ = v_- Z_-$, значит, $v_+ Z_+^2 = -v_- Z_- Z_+$ и $v_- Z_-^2 = -v_+ Z_+ Z_-$. Выражение значительно упрощается:

$$\frac{v_+ Z_+^2 + v_- Z_-^2}{v_+ + v_-} = \frac{-v_- Z_- Z_+ - v_+ Z_+ Z_-}{v_+ + v_-} = -Z_+ Z_- = |Z_+ Z_-|.$$

В итоге, получаем предельный закон Дебая – Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,5 \cdot |Z_+ Z_-| \cdot \sqrt{I}.$$

Обратите внимание, что произведение $Z_+ \cdot Z_-$ — всегда берется со знаком «+». Вычисленный по этой формуле коэффициент активности меньше единицы, и $\lg(\gamma_{\pm})$ линейно уменьшается при росте $(I)^{0,5}$. Эта зависимость соблюдается приблизительно до значения ионной силы 0,01 М и является **первым приближением теории Дебая – Хюккеля**. В более широком диапазоне используют формулы второго (до 0,1 М) и третьего (до 4 М) приближения:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-0,5 \cdot |Z_+ Z_-| \cdot \sqrt{I}}{1 + (\approx 1) \cdot \sqrt{I}} = -\frac{0,5 \cdot |Z_+ Z_-| \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

(второе приближение),

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-0,5 \cdot |Z_+ Z_-| \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + C \cdot I$$

(третье приближение).

В знаменателе перед корнем из ионной силы стоит размерный коэффициент, численное значение которого для водных растворов при 25 °С близко к единице. В формуле третьего приближения C — эмпирический размерный коэффициент.

5.2. Окислительно-восстановительные превращения в растворах

Окислительно-восстановительные реакции происходят с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. При окис-

лении степень окисления элементов возрастает, при восстановлении — понижается. Первоначально окислением называли только реакции веществ с кислородом. С введением в химию электронных представлений понятие окислительно-восстановительных реакций было распространено на реакции, в которых кислород может и не участвовать.

В неорганической химии окислительно-восстановительные реакции формально могут рассматриваться как перемещение электронов от атома одного реагента (окислителя) к атому другого (восстановителя). При этом окислитель восстанавливается, а восстановитель окисляется. Например, в реакции $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$, Zn — восстановитель, Cu^{2+} — окислитель, при этом Cu^{2+} , Zn^{2+} называют окисленными формами металлов, Zn, Cu — восстановленными формами.

Окислительно-восстановительные реакции оказались очень удобными для эффективной конверсии химической энергии в электрическую. В отличие от тепловых машин теоретически эффективность такой конверсии равна единице. Для получения электрической энергии используют устройства, называемые **электрохимическими или гальваническими цепями**, которые представляют собой систему **электродов**, соединенных **проводником**. Особенность окислительно-восстановительных реакций в электрохимических цепях — пространственная разобщенность реакции окисления от реакции восстановления. В результате при протекании реакций в гальваническом элементе осуществляется переход электронов по проводнику и изменение энергии Гиббса ΔG в данной реакции может быть превращено в полезную работу, например во вращение электромотора, поднимающего груз. Широко известным примером использования электрохимической системы для совершения работы является свинцовый аккумулятор, в котором протекает окислительно-восстановительная реакция $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Что такое гальванический электрод? Исторически первыми рукотворными устройствами, составленными из двух электродов, были гальванические элементы, т. е. химические источники тока, вырабатывающие электрическую энергию за счет прямого преобразования химической энергии окислительно-восстановительных реакций. Их использование, возможно, началось гораздо раньше, чем принято считать. В раскопках шумерских поселений, относящихся к третьему тысячелетию до нашей эры, археологи нашли предметы, которые могли функционировать как электрохимические устройства. Это были глиняные и терракотовые горшки с асфальтовой пробкой, через которую пропущены железный и медный стержни. Когда в них залили морскую воду — доступный в те времена электролит, — оказалось, что они вполне сохранили способность вырабатывать электрический ток. Недавно (в 2000 г.) было отмечено 200-летие «Вольтова столба», который, по мнению французского физика Д. Араго, представляет «снаряд, чуднее которого не изобретал человек, не исключая даже телескопа и паровой машины». В этом устройстве два металла (медь и цинк) разделялись картоном или кожей, смоченными соленой водой.

Рассмотрим в качестве примера элемент Даниэльса – Якоби (1836 г). В этом элементе один электрод представляет собой медную пластинку, находящуюся в растворе сульфата меди, а другой электрод — цинковую пластинку в растворе сульфата цинка. Растворы имеют между собой **жидкостное соединение** через солевой мостик или электролитический ключ, представляющий собой стеклянную трубку, заполненную насыщенным раствором KCl (рис. 48).

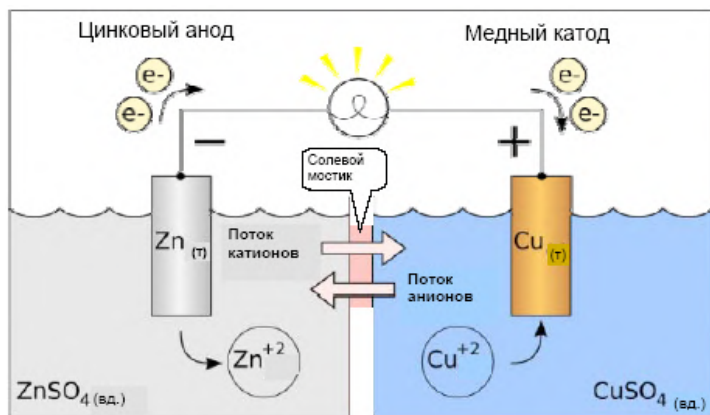


Рис. 48. Гальванический элемент Даниэльса – Якоби

Важно заметить, что электрод — это не одна только металлическая пластинка, а металлическая пластинка с окружающим ее раствором электролита, содержащим ионы, которые участвуют в окислительно-восстановительной реакции. Металлические части электродов при работе элемента Даниэльса – Якоби выполняют двоякую функцию: они являются реагентами в электродных реакциях окисления и восстановления, но одновременно они играют роль своеобразной «банки с электронами», которые являются участниками электрохимического процесса. Электродная реакция на **катоде** — это реакция восстановления ($M^{2+} + 2e^- = M$), в гальваническом элементе катод заряжен положительно. Для протекания этой реакции используются электроды из металлической пластинки — донора электронов. Электродная реакция на **аноде** — это реакция окисления ($M = M^{2+} + 2e^-$), в гальваническом элементе анод заряжен отрицательно. Для протекания реакции окисления нужен акцептор электронов, которым также служит металлическая пластинка. В элементе Даниэльса – Якоби медный электрод является катодом, а цинковый электрод — анодом.

Роль металлической части электрода как «сосуда с электронами» еще более отчетливо проявляется при рассмотрении электрода, который состоит из платиновой пластинки и раствора, содержащего катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . Ясно, что для протекания реакции восстановления $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ необходим поставщик электронов. Им служит пластина из

платины — металла химически инертного в данной электродной реакции. Окислительно-восстановительная реакция, в которой участвуют ионы железа, протекает на границе раздела фаз «Pt/электролит», и роль металлической пластины состоит в том, чтобы быть источником электронов. Впрочем, реакция в отдельно взятом электроде быстро прекращается, так как при восстановлении железа (III) платиновая пластинка, теряя электроны, приобретает положительный заряд, а раствор заряжается отрицательно. Разумеется, электроны не существуют в растворе в свободном виде, а могут быть лишь в составе продукта электродной реакции, в данном случае — Fe^{2+} . В результате появляется разность потенциалов между металлом и раствором, которая препятствует дальнейшему протеканию процесса.

Потенциометрия

Задача **потенциометрии** — это измерение разности потенциалов, возникающей в электроде между металлической пластинкой и раствором. Эта разность потенциалов в условиях равновесия называется **потенциалом электрода** (ϕ). Прямое определение потенциала электрода затруднительно, но для практических целей достаточно провести измерение потенциала **рабочего (индикаторного)** электрода относительно выбранного **эталонного** электрода. В качестве последнего используют **нормальный водородный электрод** (НВЭ), стандартный электродный потенциал которого принимают равным нулю. Устройство НВЭ описано ниже.

Сложность прямого измерения потенциала отдельно взятого электрода средствами обычной электротехники состоит в том, что любые вольтметры присоединяются к исследуемому источнику напряжения металлическими проводами и не рассчитаны на контакт с раствором электролита. В месте такого контакта появится разность потенциалов между проводом и раствором, которая исказит результаты измерения, поскольку потенциал возникшего «незапланированного» электрода неизвестен и плохо контролируется. Использование НВЭ или другого специально приготовленного **электрода сравнения** вместо такого «незапланированного» электрода обеспечивает воспроизводимость измерения разности электродных потенциалов. При проведении измерения относительно электрода сравнения растворы электролитов правого и левого электродов соединяют солевым мостиком, а вольтметр подсоединяют к металлическим частям электродов.

В некоторых случаях раствор электролита может быть общим для обоих электродов. Электрохимическая ячейка, в которой оба электрода помещены в один общий электролит, называется *ячейкой без переноса*.

Термодинамика гальванического элемента. Уравнение Нернста

Основная характеристика гальванического элемента — это разность потенциалов между катодом и анодом, которая называется также ЭДС. С точки

зрения термодинамики химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, характеризуется стандартным изменением свободной энергии Гиббса. Попробуем связать эти величины. Для наглядности будем рассматривать элемент Даниэльса – Якоби, имея в виду, что соотношения, которые будут получены, легко обобщить.

Как отмечено выше, в условиях равновесия между металлической пластинкой (медной или цинковой) и раствором электролита имеется разность потенциалов, поэтому перемещение электрона от металла в раствор сопряжено с совершением работы. Из курса физики известно, что при перемещении заряда q [кулон] между точками с разностью потенциалов E [вольт] совершается работа $W = q \cdot E$ [джоуль]. Например, когда один электрон проходит разность потенциалов один В, то совершается работа один электронвольт (эВ) или $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж. Если перемещается один моль частиц, каждая из которых имеет заряд, эквивалентный заряду Z электронов, то работа равна

$$W = Z \cdot F \cdot E, \quad (133)$$

где F — число Фарадея (заряд одного моля электронов), равное 96 484,56 Кл/моль, а Z — безразмерная величина.

Фундаментальное уравнение для изменения свободной энергии Гиббса в обратимом процессе, в котором совершается полезная работа W' , выглядит следующим образом:

$$dG = -SdT + VdP - \delta W'.$$

Если T и P постоянны, то изменение свободной энергии Гиббса при протекании реакции равно полезной работе, которая есть максимальная полезная работа, если процесс проводится обратимо:

$$\Delta G = -W'. \quad (134)$$

Сопоставляя выражения (133) и (134), получаем следующее соотношение:

$$\Delta G = -ZFE, \quad (135)$$

где E — разность электродных потенциалов.

Соотношение (135) очень важно, так как дает простую связь между легко измеряемой величиной E и изменением энергии Гиббса в ходе реакции. Рассмотрим элемент Даниэльса – Якоби, в котором протекает реакция



Измеряя разность потенциалов E между цинковой и медной пластинками этого элемента, мы легко получаем величину ΔG . Столь же легко могут быть найдены и многие другие термодинамические характеристики реакции. Например, дифференцируя соотношение (135) по температуре, получаем выражение для изменения энтропии в ходе реакции:

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

Следовательно, измерение температурного коэффициента разности электродных потенциалов гальванического элемента фактически эквивалентно измерению изменения энтропии при протекании в нем химической реакции.

Уравнение изотермы химической реакции применительно к процессу (136) выглядит следующим образом:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})},$$

где $a(\text{Zn}^{2+})$ и $a(\text{Cu}^{2+})$ — активности (концентрации) соответствующих ионов в растворах, а ΔG^0 — стандартная энергия Гиббса. Если разделить обе части этого уравнения на $(-Z \cdot F)$ и учесть соотношение (135), то получим следующее равенство:

$$E = E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})},$$

где Z — число электронов, переносимое при протекании одного акта реакции (136), а $E^0 = 0,916 \text{ В}$ — разность стандартных электродных потенциалов. Это **уравнение Нернста**, написанное для процесса в элементе Даниэльса – Якоби.

В общем случае уравнение Нернста может быть записано как

$$E = E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln \Pi a_i^{v_i},$$

где $\Pi a_i^{v_i}$ — произведение реакции, а E^0 — стандартная разность электродных потенциалов гальванического элемента, т. е. значение, которое принимает величина E , если активности ионов и летучести газов, входящие в уравнение Нернста, равны единице. Величина E^0 связана с константой равновесия токообразующей реакции соотношением

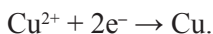
$$E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln K.$$

Иногда при написании уравнения Нернста в произведение реакции включают «активности конденсированных фаз», а затем полагают их равными единице. Такой прием полезен как мнемоническое правило.

Уравнение Нернста можно применить не только к гальваническому элементу в целом, но и к составляющим его электродам. Следует учитывать, что электродные реакции принято записывать в справочниках как реакции восстановления. Поэтому цинковому электроду (электроду $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$) соответствует электродная реакция



а медному электроду (электроду $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$) — электродная реакция



Уравнение Нернста для цинкового и медного электродов может быть записано соответственно как

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Zn}^{2+}),$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cu}^{2+}).$$

Для железо-ионного электрода $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}.$$

В общем случае уравнение Нернста для полуэлемента (электрода) может быть записано как

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\Pi(\text{ox})}{\Pi(\text{red})},$$

где $\Pi(\text{ox})$ и $\Pi(\text{red})$ — произведения активностей окисленных и восстановленных форм соответственно.

Как известно, для самопроизвольно протекающего процесса при постоянных P, T выполняется условие $\Delta G < 0$. Поэтому в силу соотношения (135) реакция в гальваническом элементе будет самопроизвольно протекать слева направо, если $E > 0$. Для того чтобы знак разности электродных потенциалов элемента имел положительное значение, используют следующие правила.

– При символической записи гальванического элемента его изображают таким образом, что на левом электроде идет процесс окисления, т. е. он является анодом, а на правом электроде идет восстановление и он является катодом. Например, в элементе Даниэльса – Якоби процесс на левом электроде $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$, а на правом электроде $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$. Данный элемент изображается как $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$. При этом одинарная вертикальная черта означает границу раздела фаз, двойная черта — солевой мостик; вещества, находящиеся в одной фазе, пишутся через запятую.

– ЭДС элемента равна разности электродных потенциалов катода (справа) и анода (слева) $E = \varphi_{\text{прав.}} - \varphi_{\text{лев.}}$.

– Стандартные электродные потенциалы, приведенные в справочниках, даны для электродных реакций, записанных как реакции восстановления. Стандартный потенциал электрода равен разности электродных потенциалов элемента, в котором исследуемый электрод правый, а нормальный водородный электрод — левый. Он определяется в условиях, когда активности ионов и летучести газов, участвующих в электродной реакции, равны единице.

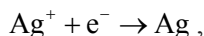
Основные типы электродов.

Наиболее распространенные электроды

Электрод первого рода представляет собой металл, опущенный в раствор, содержащий ионы этого же металла. Потенциал электрода первого рода

зависит от активности катионов, участвующих в электродной реакции. Если такой электрод в гальваническом элементе представляет собой анод, то металл при протекании реакции окисляется и растворяется, если катод — то восстанавливается из раствора. Примерами электродов первого рода служат электроды, из которых составлен элемент Даниэльса — Якоби.

Серебряный электрод $\text{Ag}^+|\text{Ag}$, в котором протекает реакция



также является электродом первого рода. Потенциал этого электрода равен

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Ag}^+). \quad (137)$$

Электрод второго рода состоит из металла, покрытого слоем трудно растворимого соединения этого металла и опущенного в раствор соли, содержащей тот же анион, что и в используемом трудно растворимом соединении металла. Потенциал электрода второго рода зависит от концентрации аниона, не участвующего в окислительно-восстановительной реакции.

Примерами электродов второго рода являются хлорсеребряный и каломельный электроды.

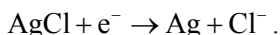
Хлорсеребряный электрод $\text{Cl}^-, \text{AgCl}|\text{Ag}$ — это то, во что превращается серебряный электрод $\text{Ag}^+|\text{Ag}$, если поверхность серебра покрыть слоем AgCl , а в раствор добавить электролит, содержащий хлорид-ионы. Поскольку ионы Cl^- не участвуют в электродной реакции, то потенциал электрода в соответствии с уравнением Нернста не должен зависеть от их концентрации, а будет определяться концентрацией ионов серебра. Это верно, но с оговоркой: сама эта концентрация в данном случае задается концентрацией хлорид-ионов, поэтому изменение концентрации последних все-таки влияет на электродный потенциал. Действительно, учитывая произведение растворимости

$$L(\text{AgCl}) = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-),$$

можно переписать выражение (137) как

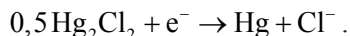
$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Ag}^+) = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{L(\text{AgCl})}{a(\text{Cl}^-)} = \\ &= \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \{L(\text{AgCl})\} - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-) = \varphi_2^0 - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-). \end{aligned}$$

Здесь φ^0 — стандартный электродный потенциал серебряного электрода первого рода, а φ_2^0 — стандартный электродный потенциал хлорсеребряного электрода второго рода. Видно, что величина концентрации хлорид-ионов однозначно определяет потенциал хлорсеребряного электрода. Полуреакция для хлорсеребряного электрода может быть записана как



Хлорсеребряный электрод обладает постоянным и хорошо воспроизводимым потенциалом. В электрохимических ячейках он широко используется в качестве электрода сравнения.

Каломельный электрод Cl^- , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$ представляет собой каплю ртути, поверхность которой полностью покрыта каломелью (закисной хлористой ртутью), электролитом является насыщенный раствор KCl или раствор с концентрацией от 1,0 до 3,8 М. Электродная реакция для такого электрода записывается следующим образом:



Электроды на основе инертных благородных металлов (Pt , Au , Pd). Потенциал этих электродов определяется только окислительно-восстановительными свойствами среды и не зависит от материала электрода. Например, водородный электрод Pt , $\text{H}_2|\text{H}^+$, изображенный на рис. 49, в котором протекает реакция $\text{H}^+ + e^- \rightarrow 1/2\text{H}_2$. Он представляет собой пластинку из платинированной платины, погруженную в электролит, через который пропускают водород со скоростью два-три пузырька в секунду. Потенциал водородного электрода равен

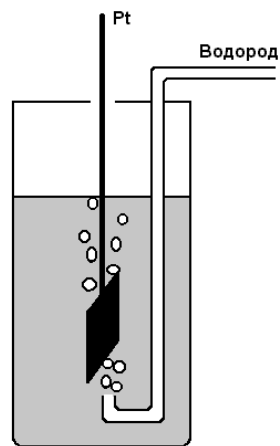


Рис. 49. Водородный электрод

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+)}{P_{\text{H}_2}^{0,5}}.$$

Если давление водорода равно 1 атм и активность ионов водорода в растворе равна 1 моль/л, то водородный электрод называется НВЭ. Стандартный электродный потенциал НВЭ равен нулю при любой температуре. Водородный электрод можно использовать в широком диапазоне температур и pH. Он может работать в щелочных растворах до концентрации 4 М, в растворах серной кислоты — до 17 М. К недостаткам водородного электрода следует отнести высокие требования к чистоте водорода и электролита.

Объединение электродов в измерительную ячейку

Измерительная ячейка, как и гальванический элемент, состоит из двух электродов, соединенных друг с другом. Поскольку состав электролита в левом и правом полуэлементах различен, то разработаны специальные способы их соединения. Существуют **элементы с жидкостными соединениями** и **элементы без жидкостных соединений**.

Один из возможных способов жидкостного соединения электродов уже упоминался выше: это использование солевого мостика. Солевой мостик представляет собой стеклянную трубочку, заполненную очень вязким гелеобразным раствором хлорида калия, например насыщенный раствор KCl в агар-агаре. Выбор хлорида калия в качестве электролита для заполнения солевого мостика определяется тем, что подвижность ионов и **числа переноса** K^+ и Cl^- примерно одинаковы ввиду близости их размеров и масс. Поэтому при протекании электрического тока через солевой мостик, заполненный раствором KCl, на его границах не возникает так называемый **диффузионный потенциал**.

Иногда можно использовать один и тот же электролит в каждом из электродов. Электрохимические ячейки, в которых оба электрода погружаются в один общий электролит, называются ячейками без переноса. Например, в элементе, составленном из водородного электрода и хлорсеребряного электрода, в качестве электролита можно взять раствор HCl, общий для обоих электродов. При этом никакого дополнительного соединения не требуется.

Измерение pH

Важнейшей задачей потенциометрии является измерение pH водных растворов. Ясно, что для этой цели в принципе подходит любой электрод, потенциал которого зависит от концентрации (активности) ионов водорода. Можно использовать, например, водородный электрод, описанный выше. В качестве электрода сравнения (левого электрода) можно использовать НВЭ. Если водород подается под давлением 1 атм, то потенциалы электрода сравнения $\varphi_{\text{лев}}$ и измерительного электрода $\varphi_{\text{прав}}$ равны соответственно

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{лев.}} &= \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(H^+)}{P_{H_2}^{0,5}} = \varphi^0, \\ \varphi_{\text{прав.}} &= \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(H^+)}{P_{H_2}^{0,5}} = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a(H^+).\end{aligned}$$

Разность электродных потенциалов гальванического элемента равна

$$E = \varphi_{\text{прав.}} - \varphi_{\text{лев.}} = \frac{RT}{F} \ln a(H^+) = -\frac{2,3RT}{F} \text{pH}.$$

Достоинством такого метода определения pH является отсутствие необходимости калибровки, так как измерение дает абсолютный результат. Однако для рутинных измерений pH водородный электрод неудобен, поскольку требуется источник газообразного водорода (баллон или генератор).

В рН-метрах промышленного производства обычно используют так называемые стеклянные электроды. Стеклянный электрод не является гальваническим электродом, т. е. не относится к группе электродов, которые мы описывали до этого. Механизм возникновения электродного потенциала у стеклянного электрода связан не с окислительно-восстановительной реакцией, а с мембранными процессами, напоминающими, в известной степени, осмотические явления*.

Принцип работы стеклянного электрода легко понять, если представить себе мембрану, обладающую селективной проводимостью (высоким значением коэффициента диффузии) для ионов водорода и разделяющую два раствора с различной концентрацией H^+ . Пусть активность ионов водорода в стандартном растворе слева от мембраны равна 0,1 М, а активность (концентрация) ионов водорода в исследуемом растворе справа от мембраны ниже, чем слева. В таком случае возникнет диффузионный поток ионов H^+ через мембрану слева направо, стремящийся выровнять концентрации. Однако через некоторое время процесс остановится, поскольку между растворами возникнет разность потенциалов, противодействующая дальнейшему переносу протонов.

Эта разность потенциалов в состоянии равновесия будет однозначно связана с активностью ионов H^+ в исследуемом растворе и может быть использована для определения рН. В простейшем случае эта связь передается уравнением Доннана, совпадающим по виду с уравнением Нернста:

$$\varphi_H = \varphi_H^0 + \frac{RT}{F} \ln a_H,$$

где величина φ_H^0 зависит от материала мембраны, вида электрода и температуры. Данное соотношение выполняется в ограниченном диапазоне рН, впрочем, весьма широком. Для некоторых стеклянных электродов оно справедливо при изменении рН в пределах от нуля до десяти.

Однако прямое измерение обычным вольтметром разности потенциалов между растворами, находящимися по разные стороны от мембраны, наталкивается на ту же сложность, что и попытка прямого измерения потенциала гальванического электрода. В месте контакта жидких растворов с металлическими проводами, идущими от вольтметра, возникают скачки электрического потенциала, и результат измерения становится некорректным. Необходимо найти способ, как правильно соединить измерительный прибор с электролитом. Решение состоит в том, что нужно присоединить к растворам слева и справа от мембраны по дополнительному электроду (обычно используются хлорсе-

* Следует иметь в виду, что в аналитической химии термином «электрод» обозначают как гальванические электроды, так и мембранные или ионоселективные электроды. Металлическую часть гальванического электрода также иногда называют электродом. Различают вспомогательные электроды и электроды сравнения, различие между которыми не в принципе работы, а в месте расположения в измерительной ячейке.

ребряные электроды) и подключить вольтметр к металлическим частям этих электродов. Один из этих электродов называется внутренним вспомогательным, а другой — внешним электродом сравнения (рис. 50). На схеме показан электролитический ключ, обозначенный буквой «К». В простейшем случае это капилляр, настолько тонкий, что перемешивания растворов не происходит.

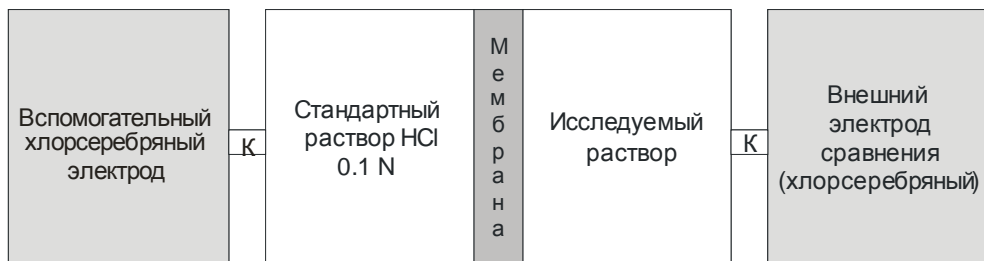


Рис. 50. Схема измерительной ячейки со стеклянным электродом для определения pH

На самом деле внутренний вспомогательный электрод погружен непосредственно в стандартный раствор 0,1 N HCl. Поэтому в ячейке присутствуют только три раствора: стандартный раствор HCl (он же является электролитом для внутреннего вспомогательного электрода), исследуемый раствор и раствор KCl во внешнем электроде сравнения.

Вспомогательный электрод, стандартный раствор HCl и мембрана образуют устройство, называемое стеклянным электродом, внешний вид которого показан на рис. 51.

В качестве внешнего электрода сравнения также используют хлорсеребряный электрод. Внутренним электролитом в нем является раствор хлорида калия, который соединяется с исследуемым раствором электролитическим ключом. Это может быть пористая керамика или тонкий капилляр (рис. 52).

Все было бы хорошо, если бы удалось найти соответствующую мембрану с протонной проводимостью. В действительности в конструкции стеклянного электрода применяют стеклянные катионообменные мембраны, обладающие проводимостью не для протонов, а для ионов щелочных металлов, например Na^+ . На стеклянной мембране, помещенной в водную среду, образуется тонкий ($\approx 10^{-4}$ мм) слой гидратированной кремниевой кислоты, именно в этом слое происходит обмен протонами между раствором и мембраной. В схеме реакций, описывающих работу электрода, появляются стадии ионного обмена на границе раствор — стекло. Это несколько усложняет теоретическое описание процесса, но не меняет принцип возникновения электродного потенциала. Как всегда в термодинамике обратимых процессов не важен путь прихода системы к равновесию, важно, что оно так или иначе достигается.

На рис. 53 схематически изображена измерительная ячейка для измерения pH с помощью стеклянного электрода.



Рис. 51. Устройство стеклянного электрода

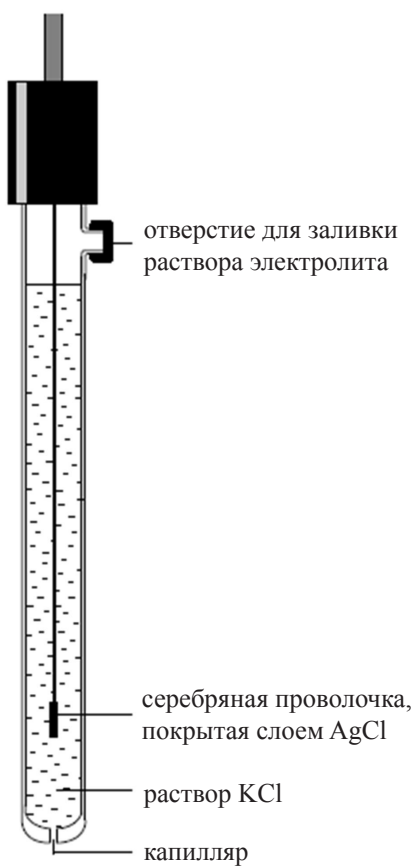


Рис. 52. Устройство хлорсеребряного электрода сравнения

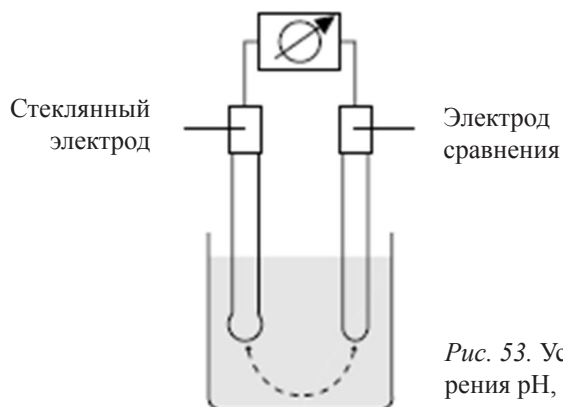


Рис. 53. Устройство ячейки для измерения pH, составленной из стеклянного электрода и электрода сравнения

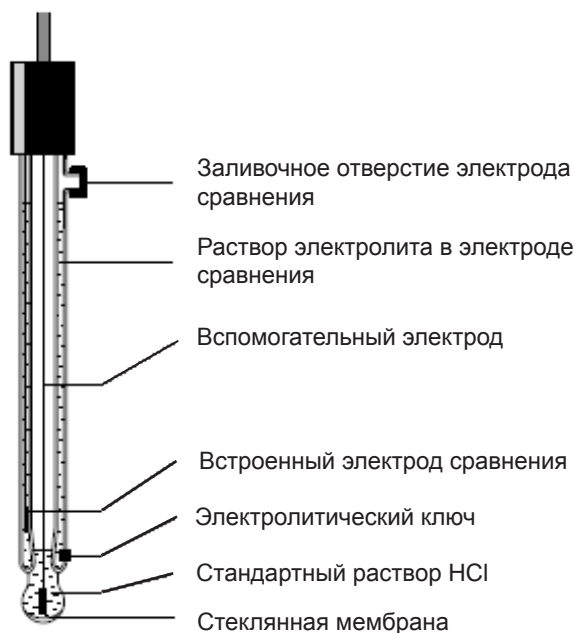


Рис. 54. Стеклянный электрод со встроенным электродом сравнения (комбинированный электрод)

В рН-метрах промышленного производства стеклянный электрод часто поставляется в едином блоке с электродом сравнения. Такая конструкция называется комбинированным электродом.

Комбинированный электрод, включающий вспомогательный внутренний электрод, стеклянную мембрану и встроенный электрод сравнения, может выглядеть так, как показано на рис. 54.

В заключение этого раздела приведем схему классификации электродов (рис. 55), включающую как гальванические электроды с электрохимической реакцией, так и электроды без нее.

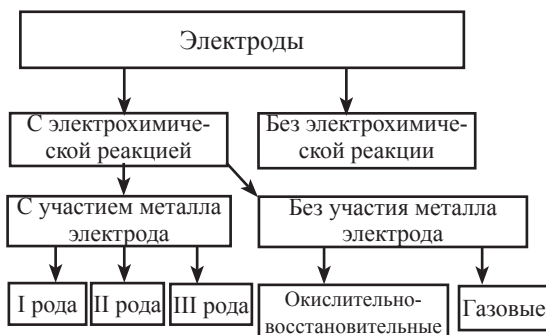


Рис. 55. Классификация электродов

Ионометрия

Ионометрия — это способ определения концентрации ионов в жидких растворах, основанный на использовании ионоселективных электродов, основным элементом которых служат мембраны, избирательно пропускающие ионы только одного вида. Исторически первым ионоселективным электродом, получившим широкое распространение, был стеклянный электрод для измерения pH. Исследования явлений, сопровождающих работу стеклянного электрода, привели к созданию различных мембран, избирательно проницаемых только для определенных катионов или только для определенных анионов.

Рассмотрим анионообменную мембрану, обладающую ионной электропроводностью для анионов Cl^- и не проницаемую для других анионов и катионов. Пусть по одну сторону мембраны находится стандартный раствор, содержащий хлорид-ионы, например раствор KCl , а по другую — исследуемый раствор, содержащий ионы Cl^- в неизвестной концентрации, например раствор HCl . Как и в рассмотренном случае стеклянного электрода, концентрация ионов Cl^- по обе стороны мембраны будет стремиться к выравниванию, однако этому будет препятствовать возникающая разность потенциалов между правым и левым растворами. Эта разность потенциалов в состоянии равновесия может быть использована для определения концентрации определяемых ионов в исследуемом растворе (в данном случае — хлорид-ионов).

Как и при измерении pH, измерительная ячейка должна содержать два гальванических электрода. Вспомогательный электрод находится внутри мембранного электрода и погружен во внутренний стандартный раствор KCl . Внешний электрод сравнения заполняется раствором электролита, который контактирует с исследуемым раствором через капилляр или электролитический ключ (рис. 56).

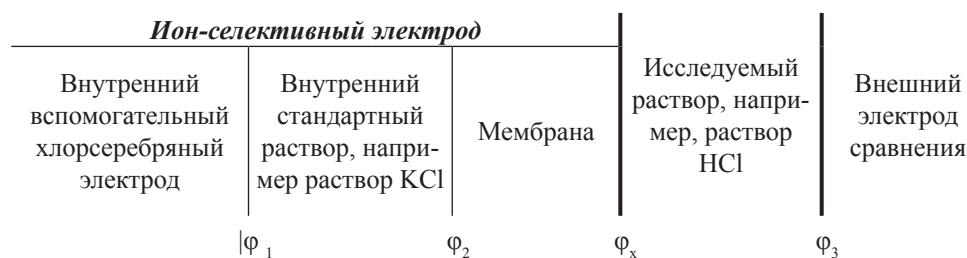


Рис. 56. Схема измерительной ячейки с ион-селективным электродом для определения хлорид-ионов

Разность потенциалов между вспомогательным электродом и внешним электродом сравнения складывается из четырех скачков потенциала на межфазных границах (φ_1 , φ_2 , φ_x , φ_3). В простом случае, когда в обмене участвует

лишь один тип ионов, величина φ_x зависит только от активности (концентрации) определяемого иона и материала мембраны. Как отмечалось выше, потенциал такого гальванического элемента описывается уравнением, схожим с уравнением Нернста:

$$E = E_M + 0,058 \cdot \lg a(\text{Cl}^-), \quad (138)$$

где коэффициент 0,058 приведен для 25 °С, E_M — сумма ЭДС, возникающих на границах раздела фаз:

1) между внутренним электродом сравнения и внутренним стандартным раствором определяемого иона (φ_1);

2) между внутренним стандартным раствором определяемого иона и мембраной (φ_2);

3) между внешним электродом сравнения и исследуемым раствором (φ_3).

Если определяемый ион (А) имеет заряд Z_A и активность a_A , то уравнение (138) выглядит так:

$$E = E_M + \frac{0,058}{Z_A} \cdot \lg a_A. \quad (139)$$

В более сложном случае, когда кроме определяемого иона в растворе имеются другие мешающие ионы, способные вступать в реакции ионного обмена с мембраной, в уравнение (139) вводят показатель, учитывающий их влияние:

$$E = E_M + \frac{0,058}{Z_A} \times \lg \left[a_A + \sum_{a_B} K_{A/B} (a_B)^{Z_A/Z_B} \right],$$

где a_A — активность определяемого иона; a_B — активность мешающих ионов; Z_A — заряд определяемого иона с учетом знака, Z_B — заряд мешающего постороннего иона с учетом знака; $K_{A/B}$ — потенциометрический коэффициент селективности. Хорошие ионоселективные электроды обладают коэффициентом селективности 10^{-3} – 10^{-5} , т. е. тысячекратные и даже большие избытки посторонних ионов не влияют на работу электрода. Потенциометрический коэффициент селективности стеклянного электрода равен 10^{-10} – 10^{-14} . Сегодня это лучший ион-селективный электрод.

VI. ДИСПЕРСНЫЕ И КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

6.1. Типы дисперсных систем. Поверхностное натяжение

Существенную роль в природе и технике, в том числе в химических технологиях, играют **дисперсные** системы и связанные с ними явления.

Дисперсной системой называют двух- или многофазную систему, в которой по крайней мере одна из фаз представлена малыми (фазовыми) частицами.

Различают много типов дисперсных систем. Наиболее известны следующие:

эмульсии — частицы жидкости в жидкости;

золи — твердые частицы в большом количестве жидкости; при этом золи с частицами малого размера ($< 1000 \text{ нм} = 1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$) называют **коллоидами**, большого — **суспензиями**;

пасты — твердые частицы в малом количестве жидкости (жидкость только обволакивает твердые частицы);

аэрозоли — частицы конденсированной фазы в газе;

гели — включения газовой фазы в твердую фазу;

аэрогели — гели с большой (иногда более 90 %) объемной долей газовой фазы;

пены — большое количество газа в жидкой фазе.

Принципиальная особенность дисперсных систем — это наличие развитой межфазной границы (поверхности). Термодинамические характеристики вещества, находящегося на этой границе, могут существенно отличаться от соответствующих характеристик вещества внутри фазы. Поэтому термодинамические свойства дисперсных систем могут заметно отличаться от свойств систем, состоящих из массивных объектов.

Нетрудно оценить характерный размер диспергированной фазы, при котором можно ожидать заметное проявление эффектов поверхности. Пусть фазовые частицы имеют форму шара с характерным радиусом r , а размер молекул фазообразующего вещества равен a . При этом объем $V_{\text{пов.}}$, занимаемый молекулами, находящимися непосредственно в приповерхностном слое, будет составлять

$$V_{\text{пов.}} \approx 4\pi r^2 a.$$

Поскольку при этом объем $V_{\text{общ.}}$ всей частицы равен

$$V_{\text{общ.}} = \frac{4}{3} \pi r^3,$$

то доля вещества, находящегося непосредственно на поверхности, составляет

$$\frac{V_{\text{пов.}}}{V_{\text{общ.}}} \approx 3 \frac{a}{r}.$$

Очевидно, что в случае типичных значений $a \sim 10 \text{ \AA} = 1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ уже при размере частиц $r \sim 1000 \text{ \AA} = 100 \text{ нм} = 0,1 \text{ мкм}$ на поверхности будет находиться 3 % всего вещества диспергированной фазы. Таким образом, заметные термодинамические особенности дисперсных систем следует ожидать в системах с размером дисперсных частиц менее 100 нм.

В последние годы объекты размером порядка десятков и сотен нм стали называть **наноструктурами**. Существенно, что при таких размерах **наночастицы** включают в свой состав тысячи и более атомов и, как правило, могут достаточно хорошо описываться методами классической термодинамики без рассмотрения атомно-молекулярной структуры вещества. При меньшем размере частиц могут появляться так называемые **квантово-размерные** эффекты, для обсуждения которых требуется учет атомно-молекулярной структуры вещества, и поэтому оно выходит за рамки данного курса.

Количественно термодинамические особенности систем с развитой границей раздела фаз учитывают с помощью специальной величины σ , носящей название (коэффициента) **поверхностного натяжения** (иногда эту величину называют также **избыточной поверхностной энергией**). Величина σ описывает изменение потенциала Гиббса системы в связи с наличием в ней межфазной границы с общей площадью A :

$$G = G_v + \sigma A,$$

где $\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P, T, \text{форма частиц}}$, G_v — потенциал Гиббса системы без учета меж-

фазной границы.

Очевидно, что величина σ характеризует работу W , которую надо совершить над системой, чтобы увеличить площадь поверхности раздела фаз на величину dA :

$$W = \sigma dA.$$

Размерность величины σ

$$[\sigma] = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \equiv \frac{\text{Н}}{\text{м}}.$$

Это позволяет, например, для систем типа «жидкость – газ» измерять величину поверхностного натяжения на весах Ленгмюра как силу, действующую на жесткий тонкий элемент единичной длины, находящийся непосредственно на границе раздела двух фаз.

Количественные значения σ могут изменяться в очень широких пределах (табл. 20).

Таблица 20

Типичные значения σ на границе различных веществ с воздухом

Вещество	σ , Дж / м ²
Жидкий He (4К)	$0,22 \cdot 10^{-3}$
Вода (293 К)	$72,7 \cdot 10^{-3}$
Лед (273 К)	$120 \cdot 10^{-3}$
Жидкое золото (1 300 К)	1,35

Для границы раздела фаз «газ — металл» величина избыточной поверхностной энергии тесно связана с теплотой сублимации металла:

$$\sigma \approx \frac{1}{6} \Delta_{\text{субл.}} H.$$

Избыточная поверхностная энергия очень мала по сравнению с типичными энергиями химических и фазовых превращений. Так, даже для золота в случае, когда вся фаза золота диспергирована на очень мелкие сферические частицы радиусом $r = 10$ нм и поэтому общая площадь межфазной границы в 1 см³ системы может составлять громадную величину $A \sim 1\,000 \text{ м}^2 / \text{см}^3$, суммарная поверхностная энергия составит только 1,3 кДж / см³ (или, что то же, 13 кДж на моль золота). Это более чем на порядок уступает типичным значениям ΔH для химических реакций.

Тем не менее, поверхностное натяжение играет в природе очень существенную роль и проявляется во многих хорошо известных явлениях, например капиллярные явления, тенденция к приобретению капельками жидкости формы шара (т. е. тела с минимальной геометрической поверхностью) и слипанию капелек и т. п.

Явление смачиваемости твердых тел также определяется поверхностным натяжением. Рассмотрим трехфазную границу «газ — жидкость — твердое тело» (рис. 57).

Переместим эту границу в направлении увеличения поверхности жидкости на величину dA . При этом потенциал Гиббса системы изменится на величину

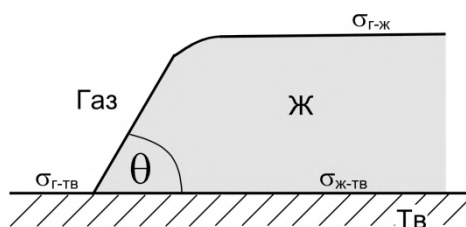


Рис. 57. Трехфазная граница «газ — жидкость — твердое тело»

$$dG = -\sigma_{\text{Г-ТВ}} dA + \sigma_{\text{Г-Ж}} dA + \sigma_{\text{Ж-ТВ}} dA,$$

где индексы у поверхностного натяжения относятся к соответствующим границам раздела. Очевидно, что самопроизвольное смачивание произойдет при условии $dG < 0$, или, что то же,

$$-\sigma_{\Gamma-\text{ТВ.}} + \sigma_{\Gamma-\text{Ж.}} + \sigma_{\text{Ж.}-\text{ТВ.}} < 0.$$

Чем меньше величина $\sigma_{\text{Ж.}-\text{ТВ.}}$, тем лучше условия смачиваемости.

Баланс сил на трехфазной границе определяет значение **угла смачиваемости** θ :

$$\sigma_{\Gamma-\text{ТВ.}} = \sigma_{\text{Ж.}-\text{ТВ.}} + \sigma_{\Gamma-\text{Ж.}} \cos \theta.$$

Данное выражение называется **уравнением Юнга** и является определяющим для описания капиллярных явлений. В геологии и технике с капиллярными явлениями связаны, в частности, подъем или проникание жидких флюидов в трещиноватые или пористые породы, повышение механической прочности влажных песчаных грунтов за счет капиллярного слипания частиц, сорбция жидкостей пористыми телами и т. д.

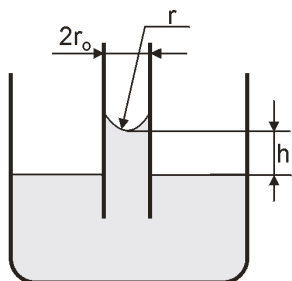


Рис. 58. Подъем жидкости в смачивающемся капилляре

Капиллярные явления непосредственным образом связаны с возникновением **лапласова** или **капиллярного** давления под искривленной поверхностью. Данное название давления следует из того факта, что высота h столба жидкости в капилляре выражается соотношением

$$h = \frac{2\sigma_{\text{Ж.}-\Gamma.}}{r(\rho_{\text{Ж.}} - \rho_{\Gamma.})g},$$

где r — радиус мениска жидкости в капилляре; g — ускорение свободного падения; $\rho_{\text{Ж.}}$ и $\rho_{\Gamma.}$ — плотности жидкой и газовой фаз соответственно (рис. 58). Значение r связано со значением радиуса капилляра r_0 и угла смачиваемости θ :

$$r = \frac{r_0}{\cos \theta}.$$

Поэтому очевидно, что для сферического мениска радиусом кривизны r величина лапласова давления составляет

$$P = \frac{2\sigma}{r},$$

для мениска эллиптической формы

$$P = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right),$$

где r_1 и r_2 — радиусы кривизны по осям эллипса. В частности, для капель воды радиусом 1 мкм величина Лапласова давления составляет приблизительно

$\frac{2 \cdot 10^{-1}}{10^{-6}}$ Па = 2 бар, в то время как для частиц золота размером 10 нм это дав-

ление оценивается уже величиной порядка $\frac{2 \cdot 1}{10 \cdot 10^{-9}}$ Па = 2 000 бар.

При этом для **вогнутых** менисков ($\cos \theta < 0$) капиллярное давление отрицательное, а для **выпуклых** менисков ($\cos \theta > 0$) — положительное.

Например, вследствие наличия или отсутствия стягивающих капиллярных сил между песчинками прочность грунтов и паст имеет максимум в зависимости от количества содержания влаги (рис. 59).

Некоторые вещества имеют способность существенно менять (как правило, снижать) величину поверхностного натяжения за счет преимущественного распределения молекул этих веществ на границе раздела фаз. Такие вещества называют **поверхностно-активными веществами** (ПАВ), или **детергентами** (разрушителями) и широко используют. Типичные представители ПАВ — натуральное мыло (натриевые соли карбоновых кислот C_8-C_{16}) и синтетические моющие средства (СМС).

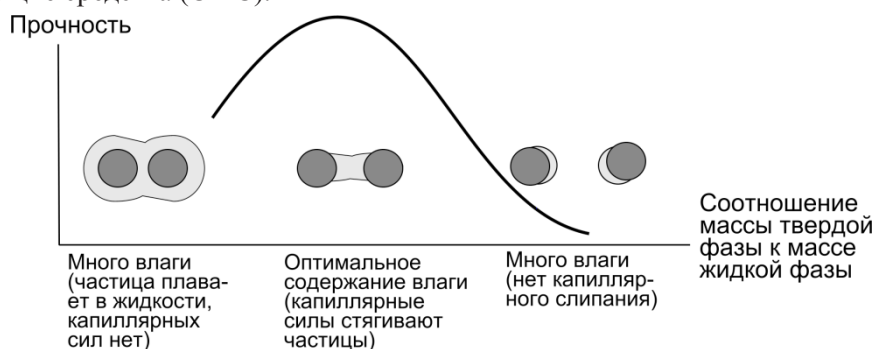


Рис. 59. Зависимость прочности песка от содержания в нем влаги

Поверхностно-активные свойства веществ нередко связаны с **дифильностью** (или **амфифильностью**) их молекул. Так, молекулы типичных мыл и СМС имеют **гидрофобный** углеводородный «хвост» и **гидрофильную** «головку» (диссоциирующую солевую, например карбонатную или сульфитную, либо недиссоциирующую цвиттерионную группировку и т. п.). При этом за счет **гидрофобно-гидрофильных взаимодействий** в системах с водными растворами такие молекулы выстраиваются на поверхности раздела фаз водный раствор / гидрофобная твердая или несмешивающаяся с водой жидкая фаза, ори-

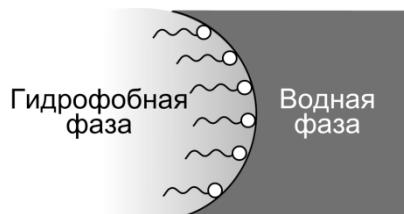


Рис. 60. Схема расположения молекул ПАВ на границе раздела фаз

ентируя гидрофильные «головки» в сторону воды, а гидрофобный «хвост» — в сторону гидрофобной фазы (рис. 60).

Движущая сила такого выстраивания молекул ПАВ — это снижение потенциала Гиббса системы за счет гидрофобно-гидрофильных взаимодействий. Одновременно происходит снижение коэффициента поверхностного натяжения, увеличение смачиваемости твердой фазы и т. д.

Молекулы ПАВ в жидкой фазе способны к самопроизвольному образованию высокодисперсных систем за счет возникновения надмолекулярных структур типа мицелл, микроэмульсий, бислойных мембран, везикул (пузырьков) и т. п.

Мицеллами называют ассоциат из молекул ПАВ (обычно в количестве от нескольких десятков до нескольких десятков тысяч), ориентированных, например, в воде или иных полярных растворителях гидрофобными «хвостами» друг к другу — нормальные мицеллы (рис. 61, а). В гидрофобных (неполярных) растворителях образуются «обратные» мицеллы (см. рис. 61, б):

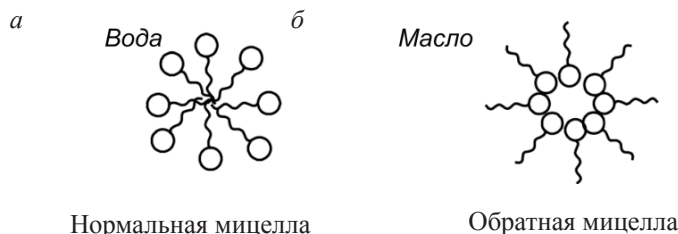


Рис. 61. Схема образования нормальных и обратных мицелл амфифильных соединений с полярными «головками»: а — в полярных растворителях; б — в неполярных растворителях

Размер мицелл очень мал — от единиц до сотен нм. Мицеллы могут рассматриваться как предельное состояние эмульсий, когда в капельках практически не остается жидкой фазы. Поэтому нередко системы с мицеллами рассматривают как микрогетерогенные системы без ярко выраженного образования второй фазы или даже как настоящие мицеллярные растворы. Форма мицелл необязательно сферическая, они могут быть цилиндрическими, лепешковидными и т. д.

Мицеллы обладают способностью к солюбилизации (т. е. включения в свой состав) отдельных молекул и даже сверхмелких твердых частиц поверхностно-неактивных веществ. Именно на этом основано моющее свойство мыла и СМС. Так, нормальные мицеллы солюбилизируют гидрофобные молекулы и микро-частицы.

Поверхностно-активные вещества имеют колоссальное значение для феномена жизни, так как именно они образуют бислойные клеточные и внутриклеточные мембраны и т. п. (рис. 62). Способностью к образованию прочных бислойных мембран обладают обычно молекулы ПАВ с двумя гидрофобными «хвостами».

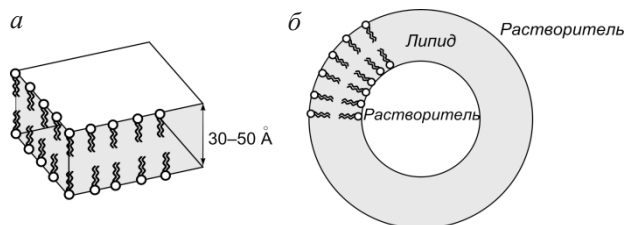


Рис. 62. Типичная плоская бислойная мембрана (а), образованная молекулами липидов с двумя гидрофобными «хвостами», и липидная липосома (везикула) (б) из бислойной мембраны, образующей замкнутую полость

Типичные представители таких молекул — это жиорообразующие вещества — **липиды**, например лецитин (дипальмитоилфосфатидилхолин).

6.2. Условие термодинамической устойчивости дисперсных систем

Вообще говоря, дисперсные системы должны быть термодинамически неустойчивыми (нестабильными) за счет наличия избытка поверхностной энергии и стремиться к объединению всех фазовых частиц в единую фазу за счет **коагуляции** (слипания) с уменьшением поверхности раздела фаз. Тем не менее, существуют условия, при которых термодинамически устойчивыми (т. е. не стремящимися к самопроизвольной коагуляции) остаются даже высокодисперсные системы.

Выведем условие термодинамической устойчивости дисперсной фазы по Щукину — Ребиндеру.

Рассмотрим дисперсную систему, содержащую n_1 молей растворителя и n_2 молей частиц диспергированной фазы. При смешении растворителя и частиц диспергированной фазы происходит увеличение энтропии системы. Это увеличение энтропии можно оценить, например, как энтропию смешения при образовании регулярного раствора, определяемую по формуле Больцмана через увеличение термодинамической вероятности системы:

$$S^M = -R(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2),$$

где X_1 — мольная доля растворителя, X_2 — мольная доля частиц диспергированной фазы.

Для типичных дисперсных систем $n_1 \ll n_2$. Например, при размере частиц диспергированной фазы $r \sim 10^{-8}$ м и объеме этой фазы 0,1 % от общего объема системы значение $X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \sim 10^{-8}$. Поэтому

$$\ln X_1 = \ln(1 - X_2) \approx -X_2$$

и

$$\ln X_2 \approx \ln \frac{n_2}{n_1}.$$

Из этого получаем

$$S^M \approx -R(-n_1 X_2 + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1}) = R n_2 (1 + \ln \frac{n_1}{n_2}) = \beta R n_2,$$

где $\beta \equiv \ln \frac{n_1}{n_2} + 1 \approx \ln \frac{n_1}{n_2}$. Вследствие довольно слабой (логарифмической) зави-

симости от отношения $\frac{n_1}{n_2}$ величина β варьирует в не очень широких пределах

и обычно находится в диапазоне $\beta = 15-30$.

Общая энергия Гиббса смешения определяется выражением

$$G^M = H^M - TS^M = \sigma 4\pi r^2 N_2 - T\beta R n_2 \approx n_2 N_A (4\pi r^2 \sigma - \beta k_B T),$$

где $N_2 = n_2 N_A$ — число диспергированных частиц в системе; $4\pi r^2$ — геометрическая поверхность сферической частицы дисперсной фазы; σ — величина поверхностного натяжения на границе раздела фаз; k_B — постоянная Больцмана; N_A — число Авогадро.

Для самопроизвольного образования дисперсной фазы необходимо $G^M < 0$. Этому условию соответствует неравенство

$$4\pi r^2 \sigma < \beta k_B T.$$

Таким образом, диспергированная фаза с заданным размером частиц может быть термодинамически устойчивой, однако для этого необходимо, чтобы величина поверхностного натяжения на границе раздела фаз не превышала некоторого количественного значения

$$\sigma_{\text{крит.}} \sim \frac{\beta' k_B T}{d^2}.$$

Здесь d — линейный размер частицы фазы, а $\beta' = \frac{\beta}{\alpha}$, где α — безразмер-

ный параметр, зависящий от формы частицы (для сферических частиц $\alpha = 4\pi$). Для сферических частиц с $r \sim 10^{-8}$ м величина $\sigma_{\text{крит.}}$ составляет десятые или даже сотые доли мДж / м².

Системы с $\sigma < \sigma_{\text{крит.}}$ термодинамически устойчивые и называются **лиофильными**, с $\sigma > \sigma_{\text{крит.}}$ — неустойчивые и называются **лиофобными**.

Таким образом, снижение величины поверхностного натяжения на границе раздела фаз приводит к **стабилизации** дисперсных систем и даже диспергированию макроскопических фаз. Одним из способов изменения величины поверхностного натяжения в сторону уменьшения — введение в систему небольшого количества ПАВ.

В коллоидах неорганических веществ возможна не только термодинамическая, но и кинетическая стабилизация диспергированных частиц, например за счет электростатического заряжения частицы в ходе гидролитических процессов и образования ионной «шубы» из электрических зарядов вокруг частиц. Наличие такой «шубы» препятствует столкновению и, следовательно, коагуляции частиц. Так, приготовленные М. Фарадеем золи (коллоиды) сильно диспергированного золота остаются стабильными в течение уже двух сотен лет. В то же время удаление с коллоидов ионной «шубы», например путем увеличения ионной силы раствора за счет добавления в жидкую фазу больших количеств электролита или изменения рН жидкой фазы до значений точки нулевого заряда, когда гидролитические процессы не приводят к появлению электростатического заряда у частицы, вызывает быструю коагуляцию обсуждаемых систем.

Коллоидные и иные высокодисперсные системы играют огромную роль не только в биологии, медицине, приготовлении пищи, химии (катализе), микроэлектронике, геологии. Известны и минералы, представляющие собой затвердевший слепок высокодисперсных систем, среди которых наиболее яркий пример — это благородные опалы. Опалы — это иризирующие минералы, представляющие собой псевдокристаллы, образованные сферическими монодисперсными частицами размером $\sim n \cdot 100$ нм, т. е. порядка длины волны видимого света. В последнее время их стали называть **фотонными** кристаллами.

Самопроизвольное диспергирование конденсированной фазы происходит, например, при растворении ПАВ и образовании мицелл и т. п., а также вблизи критических точек вещества, для которых характерно уменьшение величины σ до нулевого значения.

6.3. Влияние диспергирования вещества на фазовые равновесия

Существенная особенность диспергированного состояния вещества — это увеличение его химического потенциала по сравнению с потенциалом соответствующей массивной фазы. Это увеличение связано с двумя причинами: избыточной энергией молекул, находящейся на границе раздела фаз, и наличием внутри дисперсной частицы дополнительного **лапласова** давления за счет сил поверхностного натяжения.

Количественно изменение химического потенциала диспергированного вещества нередко можно описать без введения в рассмотрение добавочного лапласова давления, но скорректировав значение параметра σ на конкретную форму частицы.

Изменение химического потенциала вещества за счет его диспергирования может оказывать существенное влияние на фазовые равновесия в системе. Проявлениями этого могут быть изменения давления насыщенного пара над диспергированной фазой по сравнению с массивной, температур плавления и разложения вещества в диспергированной фазе и т. д. Ниже рассмотрены некоторые примеры данных явлений.

Давление насыщенного пара над диспергированным веществом

Рассмотрим однокомпонентную систему с капелькой жидкости в насыщенном паре (рис. 63). При переходе dn молей вещества жидкости из жидкой фазы в газ изменение термодинамического потенциала системы описывается в данном случае выражением

$$dG = -\mu_{\text{ж.}} dn + \mu_{\text{г.}} dn - \sigma dA,$$

поскольку процесс сопровождается уменьшением размера капельки и, как следствие, уменьшением поверхности раздела фаз на величину

$$dA = d(4\pi r^2) = 8\pi r dr = -\frac{2\bar{V}_{\text{ж.}} dn}{r}.$$

Здесь $\mu_{\text{ж.}}$ и $\mu_{\text{г.}}$ — химические потенциалы вещества в жидкой и паровой фазах соответственно; r — радиус капельки; $\bar{V}_{\text{ж.}}$ — мольный объем жидкости. Действительно, изменение объема капельки:

$$dV_{\text{кап.}} = -\bar{V}_{\text{ж.}} dn = -d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = -4\pi r^2 dr.$$

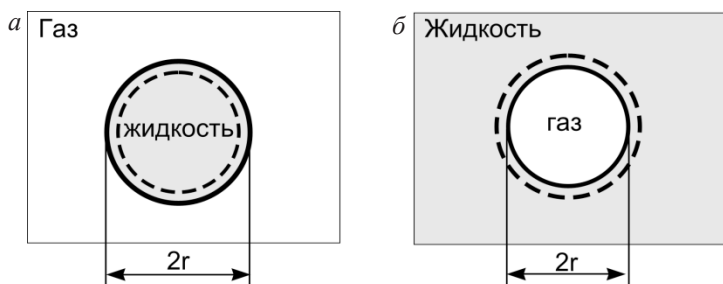


Рис. 63. Рассмотрение равновесия капельки жидкости в ее насыщенном паре (а) и пузырька с паром в жидкости (б)

В условиях термодинамического равновесия $dG = 0$ и

$$-\mu_{\text{ж.}} + \mu_{\text{г.}} - \frac{2\bar{V}_{\text{ж.}} \sigma}{r} = 0.$$

Если насыщенный пар — идеальный газ с давлением P , то

$$\mu_{\text{г.}} = \mu_{\text{г.}}^0 + RT \ln P.$$

Обозначим P^0 давление насыщенного пара при равновесии с массивной жидкой фазой, имеющей **плоскую** поверхность, т. е. при выполнении равенства

$$\mu_{\text{ж.}} = \mu_{\text{ж.,}\infty}.$$

Тогда в предположении о независимости $\mu_{ж.}$ от внешнего и лапласова давлений

$$\mu_{ж.} \approx \mu_{ж.}^0 = \mu_{г.}^0 + RT \ln P^0.$$

Следовательно, для пара над жидкостью

$$\mu_{г.} - \frac{2\bar{V}_{ж.}\sigma}{r} = \mu_{ж.} = \mu_{г.}^0 + RT \ln P^0$$

или

$$RT \ln \frac{P}{P^0} = \frac{2\bar{V}_{ж.}\sigma}{r}.$$

Из этого следует уравнение Кельвина (Томпсона)

$$P = P^0 \exp\left(\frac{2\bar{V}_{ж.}\sigma}{RT r}\right).$$

Таким образом, давление насыщенного пара над капелькой больше, чем давление пара над плоской поверхностью, и растёт вследствие уменьшения размера капельки.

Формально можно считать, что в данном случае мы рассматриваем равновесие жидкости, имеющей химический потенциал

$$\mu_{ж.} = \mu_{ж.,\infty} + \frac{2\bar{V}_{ж.}\sigma}{r},$$

т. е. находящейся под избыточным лапласовым давлением $P_{\text{лапл.}} = \frac{2\sigma}{r}$.

Аналогичным образом можно показать, что давление насыщенного пара внутри пузырька радиусом r , находящегося в жидкости, всегда меньше, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью, и описывается выражением

$$P = P^0 \exp\left(-\frac{2\bar{V}_{ж.}\sigma}{RT r}\right).$$

Изменение давления насыщенного пара над диспергированными частицами обычно невелико. В частности, для капель воды **микронного** размера ($r = 1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$) при комнатной температуре

$$\frac{2\sigma\bar{V}_{ж.}}{RT r} \approx \frac{2 \cdot 10^{-1} (\text{Дж/м}^2) \cdot 18 \cdot 10^{-6} (\text{м}^3)}{10^{-6} \text{ м} \cdot 8,31 (\text{Дж/моль} \cdot \text{К}) \cdot 300 \text{ К}} = 0,0014 \sim 10^{-3}.$$

Тем не менее, данное явление может играть существенную роль, обуславливая, например, возможность получения **пересыщенного** пара при охлаждении системы в отсутствие достаточно крупных **затравок** для конденсации пара.

Аналогичным образом описывается давление пара над диспергированными частицами твердой фазы. При этом в случае анизотропии свойств твердой фазы (например, в случае ее кристалличности) следствием такого равновесия будет также выполнение **соотношения Кюри — Вульфа**, хорошо известного для микрокристаллов и определяющего их **габитус** (форму):

$$\frac{\sigma_i}{r_i} \cong \text{const}.$$

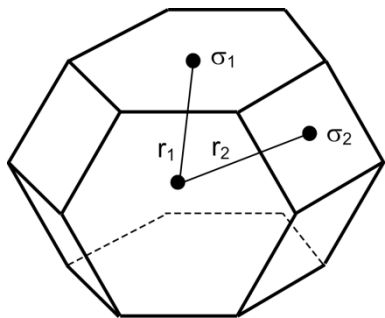


Рис. 64. К правилу Кюри – Вульфа

Здесь σ_i — величина поверхностного натяжения для грани i , r_i — длина нормали от центра массы микрокристалла к этой грани (рис. 64).

Сходным образом выводится уравнение **Гиббса – Фрейнлиха – Оствальда** для концентрации насыщенного раствора вещества $C(r)$ над дисперсной твердой фазой с размером сферических частиц r :

$$C(r) = C^\infty \exp\left(\frac{2\bar{V}_{\text{тв.}}\sigma}{RT r}\right),$$

где C^∞ — концентрация насыщенного раствора над макроскопической фазой вещества, $\bar{V}_{\text{тв.}}$ — мольный объем растворяемого вещества.

Соответственно, для растворения веществ, диссоциирующих на ионы,

$$\text{ПР}(r) = \text{ПР}^\infty \exp\left(\frac{2\bar{V}_{\text{тв.}}\sigma}{RT r}\right),$$

где ПР^∞ — произведение растворимости макроскопической фазы. Как и в случае равновесия «газ — жидкость», из приведенного выражения следует возможность существования пересыщенных растворов в случае отсутствия достаточно крупных затравок для кристаллизации растворенного вещества.

Во все приведенные выше уравнения входит характерная величина **лапласова давления** $\frac{2\sigma}{r}$. Поэтому для оценки химического потенциала дисперсных

частиц конденсированной фазы можно считать, что их потенциал **выше вещества массивного тела** за счет того, что диспергированное конденсированное вещество находится под избыточным давлением $\Delta P_{\text{внутр.}} \approx \frac{2\sigma}{r}$.

Зависимость температуры плавления от размера частиц твердой фазы

В соответствии со сказанным выше в случае термодинамического равновесия между твердой сферической частицей радиуса r и ее расплавом справедливо соотношение

$$\mu_{\text{ж.}} = \mu_{\text{тв.}} + \frac{2\sigma\bar{V}_{\text{тв.}}}{r}.$$

Поскольку химический потенциал диспергированной фазы больше химического потенциала массивной фазы (здесь $\bar{V}_{\text{тв.}}$ — мольный объем твердой фазы), это приводит к сдвигу кривых фазовой диаграммы для равновесия «твердое тело — расплав» по координате давления, причем очевидно облегчение плавления диспергированного вещества.

Действительно, из приведенного соотношения следует

$$\left(\frac{\partial\mu_{\text{ж.}}}{\partial P}\right)_{T,r} dP + \left(\frac{\partial\mu_{\text{ж.}}}{\partial T}\right)_{P,r} dT = \left(\frac{\partial\mu_{\text{тв.}}}{\partial P}\right)_{T,r} dP + \left(\frac{\partial\mu_{\text{тв.}}}{\partial T}\right)_{P,r} dT - \frac{2\sigma\bar{V}_{\text{тв.}}}{r^2} dr.$$

Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = -S,$$

для процесса при постоянном давлении находим

$$\frac{2\sigma\bar{V}_{\text{тв.}}}{r^2} dr = -(S_{\text{ж.}} - S_{\text{г.}}) dT.$$

Для фазового перехода

$$S_{\text{ж.}} - S_{\text{г.}} = \frac{\Delta_{\text{пл.}} H}{T},$$

где $\Delta_{\text{пл.}} H$ — мольная теплота плавления. Поэтому, интегрируя дифференциальное уравнение, находим

$$T(r) = T^{\infty} \exp\left(-\frac{2\sigma\bar{V}_{\text{тв.}}}{r\Delta_{\text{пл.}} H}\right),$$

где $T(r)$ и T^{∞} — температуры плавления дисперсной и массивной фаз соответственно.

При малости выражения $\frac{2\sigma\bar{V}_{\text{тв.}}}{r\Delta_{\text{пл.}} H}$ справедливо приближенное соотношение

$$T(r) \approx T^{\infty} \left(1 - \frac{2\sigma\bar{V}_{\text{тв.}}}{r\Delta_{\text{пл.}} H}\right),$$

которое хорошо согласуется с известными экспериментальными данными о снижении температур плавления некоторых металлов при их диспергировании. Например, для массивного серебра $T^{\infty} = 960^{\circ}\text{C}$, в то время как для его частиц размером $2\text{ нм} \approx 5\text{ нм}$ температура плавления снижается до $\sim 600^{\circ}\text{C}$.

Явление изменения температуры плавления хорошо известно для веществ, диспергированных в порах, капиллярах или трещинах твердых тел или пород. Так, диспергированная таким образом вода в случае особо мелких пор может переохладиться на десятки градусов, не кристаллизуясь.

Для рассматриваемой системы с твердыми сферическими частицами трудно вывести и соотношения для давления p_r , при котором диспергированная фаза будет находиться в равновесии с расплавом при фиксированной температуре T . Действительно, в связи с тем что

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \bar{V},$$

в условиях $T = \text{const}$ справедливо выражение

$$\bar{V}_{ж.} dP = \bar{V}_{тв.} dP - \frac{2\sigma \bar{V}_{тв.}}{r^2} dr$$

или

$$dP = \frac{2\sigma \bar{V}_{тв.}}{(\bar{V}_{тв.} - \bar{V}_{ж.})r^2} dr.$$

Следовательно,

$$P(r) = P^\infty - \frac{2\sigma \bar{V}_{тв.}}{(\bar{V}_{тв.} - \bar{V}_{ж.})r},$$

где P^∞ — давление сосуществования массивных жидкой и твердой фаз при температуре T . В связи с тем что $\left|\frac{\bar{V}_{тв.}}{\bar{V}_{тв.} - \bar{V}_{ж.}}\right| \gg 1$, чувствительность данной системы к диспергированию может быть достаточно высокой. Физический смысл

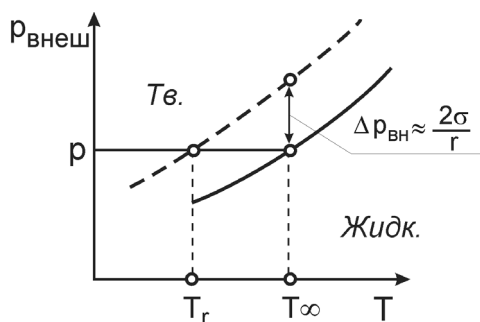


Рис. 65. Графическая интерпретация смещения кривой сосуществования твердой и жидкой фаз при диспергировании вещества. Сплошная кривая соответствует сосуществованию макроскопических фаз, штриховая — дисперсных

причины влияния диспергирования можно интерпретировать как воздействие на вещество диспергированной фазы дополнительного (т. е. сверх действующего и регистрируемого снаружи диспергированных частиц) лапласова давления $\frac{2\sigma}{r}$ (рис. 65).

Рассуждая сходным образом, не сложно найти также зависимость от размера диспергированной фазы таких параметров, как температура разложения, температура полиморфного перехода и т. п. В ряде случаев учет влияния диспергирования здесь также может быть достаточно существенным.

6.4. Адсорбция

Адсорбцией называют явление образования поверхностного слоя с повышенной концентрацией газа или растворенного вещества на межфазной границе

раздела данной гомогенной фазы с твердым телом или иной конденсированной фазой. Твердое тело при этом называют **адсорбентом**, а концентрирующееся вещество — **адсорбатом***. Явление удаления адсорбированного вещества с поверхности называют **десорбцией**. Типичный пример адсорбции — это увеличение концентрации некоторых веществ на поверхности специальных материалов-сорбентов, микрокристаллов и т. п.

Специально приготовленные адсорбенты (например, силикагели, оксиды алюминия, активированные угли) могут иметь огромную удельную поверхность, измеряемую сотнями и даже тысячами квадратных метров на грамм адсорбента.

При адсорбции происходит некоторое упорядочение системы и, следовательно, уменьшение ее энтропии ($\Delta_{\text{адс.}} S < 0$). Полагая, что при адсорбции молекулы вещества теряют одну-две поступательные степени свободы, величину $-\Delta_{\text{адс.}} S$ можно оценить в ~ 40 Дж / моль \cdot К. Поэтому самопроизвольно адсорбция может происходить лишь при отрицательном значении общего изменения потенциала Гиббса системы

$$\Delta_{\text{адс.}} G = \Delta_{\text{адс.}} H - T \Delta_{\text{адс.}} S,$$

т. е. при условии отрицательной изобарной теплоты адсорбции, причем должно выполняться $\Delta_{\text{адс.}} H < T \Delta_{\text{адс.}} S$.

Чем выше температура, тем меньшее количество вещества может находиться в адсорбированном состоянии. При $T > \frac{\Delta_{\text{адс.}} H}{\Delta_{\text{адс.}} S}$ вещество вообще не

должно адсорбироваться на поверхности.

Различают **физическую адсорбцию**, происходящую за счет слабых дисперсионных (ван-дер-ваальсовских) взаимодействий молекул адсорбата с адсорбентом, образования водородных связей и т. п., и **химическую адсорбцию (хемосорбцию)**, происходящую за счет образования химических связей между адсорбатом и адсорбентом. Для физической адсорбции характерны величины теплоты адсорбции ~ 2 -5 кДж / моль, для химической — значения теплоты адсорбции обычно превышают 10 кДж / моль и могут достигать 180 кДж / моль и более, т. е. быть сопоставимыми с энергиями ковалентных химических связей. Химическая адсорбция может сопровождаться диссоциацией молекул адсорбата и его иными химическими превращениями.

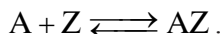
Учитывая приведенную выше оценку $\Delta_{\text{адс.}} S$, видно, что физическая адсорбция становится несущественной при температурах выше $T^* \sim (2-5 \text{ кДж/моль}) / (40 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}) \sim 200-300 \text{ К}$ (при оценке принято $\Delta_{\text{адс.}} S \approx \Delta_{\text{адс.}} S^0$), в то время как хемосорбция может быть существенной и при температурах выше 1 000 К.

* Известно также явление **абсорбции**, заключающееся в поглощении вещества **объемом** конденсированной фазы.

В качестве количественной характеристики адсорбции используют поверхностную концентрацию адсорбата Γ — число молекул адсорбированного вещества, приходящееся на единицу поверхности или единицу массы адсорбента. В том случае, если известно максимальное значение Γ_{\max} , соответствующее предельному **монослойному** покрытию поверхности адсорбента молекулами адсорбата, удобная характеристика адсорбции — это **степень заполнения поверхности**

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}}.$$

Обычно адсорбция молекул происходит по специфическим или неспецифическим, но четко выраженным атомам или группам атомов вещества адсорбента — **центрам адсорбции**. Поэтому явление равновесной адсорбции можно рассматривать как химическое равновесие реакции адсорбата со свободными центрами адсорбции \square Z:



В простейшем идеальном случае **равномерной, однородной монослойной** адсорбции, когда все центры адсорбции можно считать одинаковыми, а адсорбированные молекулы невзаимодействующими друг с другом, равновесие реакции адсорбции характеризуют константой адсорбции

$$K_{\text{адс.}} = \frac{[AZ]}{P_A [Z]},$$

где P_A — парциальное давление (концентрация) адсорбируемого вещества в гомогенной фазе вне адсорбента, $[AZ]$ — концентрация заполненных центров, $[Z]$ — концентрация свободных центров. Учитывая, что $[AZ] = \Gamma$, а концентрация свободных центров адсорбции $[Z] = \Gamma_{\max} - \Gamma$, получаем выражение для **изотермы адсорбции Ленгмюра**:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K_{\text{адс.}} P_A}{1 + K_{\text{адс.}} P_A}$$

или

$$\theta = \frac{K_{\text{адс.}} P_A}{1 + K_{\text{адс.}} P_A}$$

(рис. 66).

Константа адсорбции

$$K_{\text{адс.}} = \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{адс.}} G^0}{RT}\right)$$

пропорциональна $\exp\left(-\frac{\Delta_{\text{адс.}} H^0}{RT}\right)$ и экспоненциально возрастает при увеличении абсолютного значения энтальпии адсорбции.

Очевидно, что уравнению адсорбции Ленгмюра соответствуют химические потенциалы свободного центра адсорбции и адсорбированного вещества

$$\mu_Z = \mu_Z^0 + RT \ln(1 - \theta),$$

$$\mu_{AZ} = \mu_{AZ}^0 + RT \ln \theta.$$

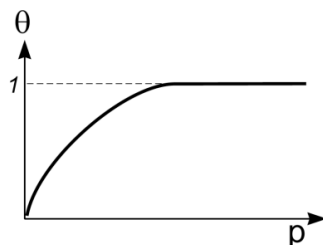


Рис. 66. Общий вид изотермы адсорбции Ленгмюра

Существенное (с $\theta > 0,5$) покрытие поверхности адсорбента адсорбатом наблюдается при $-\Delta_{\text{адс.}}H > -T\Delta_{\text{адс.}}S$, где $\Delta_{\text{адс.}}S \approx \Delta_{\text{адс.}}S^0 - R \ln P$.

Поэтому в случае $\Delta_{\text{адс.}}S^0 \approx -40$ Дж / моль \cdot К при $P = 10^{-10}$ – 10^{-3} бар и $T = 300$ К необходимо, чтобы $-\Delta_{\text{адс.}}H$ была не менее 100–60 кДж / моль.

При выводе уравнения адсорбции Ленгмюра предполагается идеальная ситуация с отсутствием взаимодействия молекул адсорбата друг с другом, и поэтому величина $\Delta_{\text{адс.}}H$ здесь не зависит от степени покрытия θ . На самом деле упомянутые взаимодействия могут существовать и уравнения изотерм адсорбции могут иметь более сложный вид.

В реальных системах с развитой поверхностью адсорбента существенное влияние на процессы адсорбции может оказывать также текстура (геометрия) самой поверхности, на которую происходит адсорбция. Особенно это существенно для полислоистой адсорбции в пористых телах, при которой важную роль начинают играть **капиллярные эффекты**, возникающие за счет взаимодействия образующейся в порах жидкой фазы адсорбата со стенками пор и капилляров адсорбента.

Упражнение 28. Ошибочны ли следующие утверждения студентов ГГФ НГУ: 1) «Теплота — это микрохимическая передача энергии»; 2) «1 начало термодинамики: $Q = dU + PdV + dW'$; 2 начало термодинамики: $dU = dQ - PdV$ »; 3) « $\Delta_r G^0 = -87,06$ энергия выделяется, значит, реакция идет»; 4) «Адсорбция — это отсоединение электрона от поверхности»?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Карно Н.Л. С. Размышление о движущей силе огня (теплоты) и о машинах, способных развивать эту силу // Классики естествознания. Книга VII / Под ред. В.Р. Бурсиана, Ю.А. Круткова. М.; П.: Госиздат, 1923.

Бажин Н.Б. Краткий курс химической термодинамики: В 2 ч. Новосибирск: НГУ, 1991.

Пармон В.Н., Иванченко В.А. Основы физической химии для специальности «геохимия» геологического факультета НГУ. Новосибирск: НГУ, 1996.

Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. Новосибирск: НГУ, 1999.

Карпетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1953.

Seddon J.M., Gale J.D. Thermodynamics and statistical mechanics. Royal Society of Chemistry. Cambridge: UK, 2001.

Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1990.

Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. М.: Изд-во МГУ, 1992.

Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: В 2 ч. М.: Мир, 1989.

Люпис К. Химическая термодинамика материалов. М.: Metallurgia, 1989.

Эткинс П. Физическая химия, М.: Мир, 1980.

Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. Физическая химия. В 2 кн. М.: Высш. шк., 1995.

Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия, 1988.

Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001.

Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978.

Бажин Н.М., Пармон В.Н. Начала физической химии. Новосибирск: НГУ, 2006.

Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. шк., 1974.

Вуд Б., Фрейзер Д. Основы термодинамики для геологов. М.: Мир, 1981.

Керн Р., Вайсброт А. Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. М.: Мир, 1966.

Древинг В.П., Калашиников Я.А. Правило фаз. М.: Изд-во МГУ, 1964.

Геологический словарь. М.: Наука, 1972, Т. 1, 2.

Заварицкий А.Н., Соболев В.С. Физико-химические основы петрографии изверженных пород. М.: Госгеолтехиздат, 1961.

Химическая энциклопедия. М.: Сов. энцикл., 1990–1993.

Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. СПб.: Иван Федоров, 2002.

Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука. 1978–1982. Т. 1–4.

Справочник химика: В 7 т. / Под ред. Б. П. Никольского. М.-Л.: Химия, 1966. Т. 1, 3.

Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Равновесие между жидкостью и паром. Справочное пособие. М.; Л.: Наука, 1966.

Коган В. В. Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968

Перчук Л. Л. Методы термометрии и барометрии в геологии // Природа, 1983, № 7, С. 88–97.

Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1957.

Коржинский Д. С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973.

Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Т. 1, 2.

NIST Standard Reference Database Number 69 — Chemistry webbook. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (дата обращения: 27.07.2012).

Большая энциклопедия нефти и газа. URL: <http://ngpedia.ru> (дата обращения: 27.07.2012).

Сайт о химии «Химик». URL: <http://www.xumuk.ru> (дата обращения: 27.07.2012).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Адиабатическая система 6
Адиабатический процесс 9, 10, 14
Адсорбат 203–205
Адсорбент 203–205
Адсорбция 4, 202–205
Азеотропная смесь 137
Активность 47, 118–120, 169–170
Активность электролита 168–169
Анод 175–176, 179–180
Атермальный раствор 126–127

Б

Буферный раствор 169

В

Вечный двигатель 10, 30
Вириальное уравнение 10
Внутренняя энергия 5–7, 10–14, 19, 22, 27, 29, 33, 38, 40, 42, 44, 71–72, 84–85, 88, 91, 113, 126
Второй закон термодинамики 28, 30

Г

Газ Ван-дер-Ваальса 9–11, 42–43, 49–50
Геологический термометр 143, 155
Гетерогенная (гетерофазная) система 45, 98
Гидратация (акватация) 162, 164–165, 210
Гидростатическое давление 104
Гомогенная система 6, 22, 45, 108

Д

Десорбция 203
Диаграмма состояния 105, 107, 128, 135–137, 139, 144, 156, 159
Дисперсная система 2, 4, 189–190, 195–196
Дистектика 147

Е

Естественные переменные 38, 40

З

Закон

Генри 129–131
действующих масс 55, 161
Рауля 129–130, 132, 150

Закрытая система 29, 39, 41, 54, 113

И

Идеальный

газ 7–16, 23, 33, 35–36, 42, 47–48, 64, 73, 88, 90–91, 93, 101, 111, 118, 126, 154, 198
раствор 47, 112–113, 118, 121–124, 126, 132–134, 141–142, 154, 156–157, 172

Избыточная функция 121, 123, 127

Изобарный процесс 8, 14, 22

Изолированная система 6, 27–29, 35, 40

Изотерма 8–10, 13–14, 33, 35–36, 48, 57, 66–67, 136–137, 178, 204–205

адсорбции Ленгмюра 204–205
химической реакции 57, 66, 178

Изохорно-изоэнтروпийный потенциал 38

Изохорный процесс 8, 14, 22

Инконгруэнтное плавление 147

Интенсивный параметр 7, 67

Ионное произведение воды 166

Ионометрия 187

К

Катод 175–176, 179–180

Кислота по Бренстеду 166

Коллигативные свойства 3, 120, 129, 150, 153, 208

Конгруэнтное плавление 147

Константа равновесия 3, 54–58, 61–65, 67, 82, 90–92, 94–95, 166, 168–169, 178

Коэффициент

активности 47, 118–120, 124–127, 129, 168, 170–173
активности среднеионный 168, 173
фугитивности 48–49, 51

Кривая

жидкости 133–136, 139

пара 134–136, 139

Криоскопия 152–153**Критерий согласованности Редлиха – Кистера** 125**Критическая точка** 50, 101, 105, 107**Критическое состояние** 105–106**Л****Лапласово давление** 192**Летучесть** 48, 129, 178–179**Линии**

ликвидуса 146

солидуса 145, 147–148

Литостатическое давление 65–66, 104**М****Массовая доля** 110, 135, 147**Метод**

перегонки 137

Темкина и Шварцмана 52

Механическая смесь 109, 146**Мольная доля** 25, 36, 47, 51, 57, 59–61, 64, 111, 113–114, 117–119, 121–124, 129, 131, 133–136, 143, 147, 150, 152, 154, 156–157, 195**Моляльная концентрация** 111**Молярная концентрация** 111, 209**Момент инерции** 75–78, 95–96**Н****Неравновесный процесс** 8, 13, 29**Несимметричная нормировка**

активности 120

Нормальные условия 9, 131, 163**Нормальный водородный электрод** 176, 179**О****Объемная доля** 111, 127, 189**Осмоз** 153, 155**Осмотическое давление** 150, 153–155**Основание по Бренстеду** 166**Открытая система** 6**П****Парциальная мольная величина** 112, 115–116, 121**Первый закон термодинамики** 3, 10, 13–14, 27**Перитектика** 148**Полезная работа** 13–14, 37–41, 54, 174, 177**Потенциал**

Гельмгольца 38, 41–42

Гиббса 38, 45, 190–191, 194, 203

Потенциометрия 176, 182, 188**Правило**

Гиббса – Коновалова 137

рычага 135

Трутона 101

фаз Гиббса 3, 98–100, 127

Принцип Ле Шателье 41, 63–64**Произведение**

растворимости 167–169, 180, 200

реакции 56–57, 169, 178

Р**Работа**

выделения 121

разделения 121

Равновесное состояние 7, 27, 37, 48, 100, 136, 154**Радиус ионной атмосферы** 170–171**Распределение Больцмана** 72**Раствор** 2–3, 6, 8, 16–18, 27, 47, 106–146, 148–158, 161–173, 175–188, 193–195, 197, 200, 202, 208–210**Реальный газ** 9, 47–50**Регулярный раствор** 126, 195**С****Самопроизвольный процесс** 5, 27–28, 40–41, 45, 121**Симметричная нормировка активности** 119–120**Сольватация** 142–143, 161–164, 170**Соотношение**

Кюри – Вульфа 200

Пойнтинга – Клапейрона 104

Гиббса – Гельмгольца 43, 61, 121
Максвелла 42, 86, 122–123
Сродство химической реакции 54, 67
Стандартное состояние 16, 47, 55, 58, 104, 118–121
Статистическая сумма 73, 93
 вращательная 6–78, 94, 96
 колебательная 80–82, 92
 поступательная 74–75, 96
 электронная 83, 94
Статистический вес 72–73
Степень превращения 21, 59

Т

Твердый раствор 47, 108–111, 119, 127, 148, 150
Теория
 Дебая – Хюккеля 171
 электролитической диссоциации 161
Тепловой эффект 3, 5, 15–21, 23, 25–27, 35, 38, 40, 62–63, 68, 162
Теплоемкость 10, 22–25, 30–31, 34, 43, 51–52, 68, 88–90, 103, 113–114
Теплота
 образования 16–18, 21
 сгорания 17–18, 21
Термодинамическая система 5, 6, 10, 12, 63, 113
Термодинамический
 параметр 7–9, 12, 28, 98
 процесс 7, 14–15, 32, 40
Точка росы 134, 141
Третий закон термодинамики 3, 27, 70

У

Уравнение
 Гиббса – Дюгема
 Гиббса – Фрейндлиха – Оствальда 200
 изобары Вант – Гоффа 62
 Кирхгофа 23, 26, 35, 52
 Менделеева – Клапейрона 9
 Нернста 176, 178–180, 183, 188

состояния 8–10, 33, 43, 49–50
Шрёдера 143, 145–146, 152
Юнга 192

Ф

Фаза 2–7, 6, 15, 17–18, 22–23, 32–34, 41, 44–46, 48, 51, 64–65, 67, 90, 98–108, 118, 125, 127–130, 132–138, 140–146, 148–150, 152, 155–156, 158, 162, 168, 176, 178–179, 188–198, 200–206
Формула Стирлинга 86, 91
Фугитивность 48–51, 65, 67, 208
Функция
 смещения 121, 123, 127
 состояния 11–14, 28, 34, 37, 42

Х

Химическая
 переменная 20, 54–55
 реакция 2–3, 15–17, 20, 23, 27, 8, 40–41, 44, 51, 54–55, 57, 59–61, 66–68, 82, 91–92, 98–99, 177–178, 191
Химический потенциал 3, 7, 44–48, 51, 54, 64–65, 67, 98, 104, 112, 115, 118–119, 130, 137–138, 154–156, 158–160, 197–201, 205

Ч

Число микросостояний 28, 35, 69–71

Э

Эбулиоскопия 151–153
Эвтектика 146–147
Эвтектическая
 смесь 146
 температура 146
Экзотермическая реакция 39, 64
Экстенсивный параметр 7
Электрод 175, 179–181, 185
Электролит 2–3, 47, 130–131, 161–162, 164–165, 168–171, 173–177, 180–187, 197
Электрохимическая цепь (гальваническая цепь) 174
Эндотермическая реакция 39
Энергия
 атомизации 19–20

Гельмгольца 38, 59, 86
Гиббса смешения 7, 38, 40, 42,
45–46, 48, 51, 53–57, 66, 90–91,
112–116, 119, 121–124, 161–164,
174, 177–178, 196
кристаллической решетки 18–19,
143, 164
связи 19–20

Энтальпия

гидратации 165
испарения 133–134
кристаллической решетки
161–162
плавления 104, 142–143
растворения 142–143
смешения 37, 126–127, 142, 195

Энтропия

смешения 37, 126–127, 195

Учебное издание

Пархомчук Екатерина Васильевна,
Рогов Владимир Алексеевич,
Садыков Владислав Александрович,
Пармон Валентин Николаевич

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ДЛЯ ГЕОЛОГОВ

Учебное пособие

В оформлении обложки использованы
фотографии В. А. Рогова (Западные Саяны, хр. Ергаки,
пер. Парабола и к. Висячий)

Редактор *Н. В. Осипова*
Компьютерная верстка *А. С. Терёшкиной*
Обложка *Е. В. Неклюдовой*

Подписано в печать 27.08.2012 г.
Формат 70 × 100 1/16. Уч.-изд. л. 13,25. Усл. печ. л. 17,1.
Тираж 150 экз. Заказ №
Редакционно-издательский центр НГУ.
630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2.