

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ В ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ

А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков
Е. Г. Фирсова



www.e.lanbook.com



**ЭБС
ЛАНЬ**

А. Г. МОРАЧЕВСКИЙ,
И. Б. СЛАДКОВ,
Е. Г. ФИРСОВА

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ В ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ

Учебное пособие



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА · КРАСНОДАР
2018

ББК 24.53я73

М 79

Морачевский А. Г., Сладков И. Б., Фирсова Е. Г.

М 79 Термодинамические расчеты в химии и металлургии: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2018. — 208 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-3023-9

В учебном пособии изложены вопросы, связанные с термодинамическими расчетами химических реакций и термодинамическими свойствами одно-, двух- и трехкомпонентных систем. Большое внимание уделено оценке термодинамических и других свойств индивидуальных неорганических веществ при отсутствии необходимых справочных данных. Специальное внимание уделено термодинамическому описанию фаз переменного состава, парциальным и интегральным термодинамическим характеристикам двойных и тройных систем, свойствам разбавленных растворов.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по магистерским программам направлений подготовки и специальностей, входящих в УГС «Химия», «Химические технологии», «Физико-технические науки и технологии», «Технологии материалов». Книга может быть полезна широкому кругу аспирантов, научным и инженерно-техническим работникам предприятий и организаций химической и металлургической промышленности.

ББК 24.53я73

Рецензенты:

А. И. ДЕМИДОВ — доктор химических наук, профессор кафедры физико-химии и технологий микросистемной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого;
Л. Б. ЦЫМБУЛОВ — доктор технических наук, профессор, зав. лабораторией пирометаллургии ООО «Институт Гипроникель».

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2018

© Коллектив авторов, 2018

© Издательство «Лань»,

художественное оформление, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
1. Расчет термодинамических характеристик химической реакции	8
1.1. Основные понятия и соотношения.....	8
1.2. Расчет теплового эффекта и энтропии химической реакции.....	12
1.3. Расчет стандартного изменения энергии Гиббса и константы равновесия реакции.....	16
1.3.1. Энтропийный метод расчета.....	16
1.3.2. Расчет, основанный на функциях статистической термодинамики.....	20
Список литературы к главе 1.....	24
2. Расчет химических равновесий.....	25
2.1. Расчет характеристик полноты протекания реакции.....	25
2.2. Расчет равновесного состава газовой фазы.....	27
2.3. Расчет сложных химических равновесий.....	31
3. Расчет термодинамических свойств веществ приближенными методами.....	44
3.1. Расчет стандартной теплоты образования.....	44
3.2. Расчет стандартной энтропии.....	63
3.2.1. Твердые вещества.....	63
3.2.2. Жидкости.....	73
3.2.3. Газы.....	75
3.3. Расчет температуры и теплового эффекта фазовых превращений.....	79
3.4. Расчет теплоемкости.....	96
3.4.1. Твердые вещества.....	96
3.4.2. Жидкости.....	109
3.4.3. Газы.....	118
Список литературы к главе 3.....	127
4. Методы расчета термодинамических функций в двух- и трехкомпонентных системах.....	132
4.1. Общие термодинамические соотношения для фаз переменного состава.....	132

4.2. Термодинамические соотношения в двухкомпонентных системах.....	136
4.2.1. Избыточные термодинамические функции. Активность. Коэффициент активности.....	138
4.2.2. Интегрирование уравнения Гиббса – Дюгема для двухкомпонентных систем.....	144
4.3. Термодинамические соотношения в трехкомпонентных системах.....	146
4.3.1. Интегрирование уравнения Гиббса – Дюгема для трехкомпонентных систем.....	146
4.3.2. Расчет термодинамических свойств тройных систем на основании данных о граничных двойных системах.....	152
4.3.3. Правило Здановского и его применение к металлургическим системам: жидкие металлические сплавы, солевые и сульфидные расплавы	157
Список литературы к главе 4.....	164
5. Аналитическое представление концентрационной зависимости термодинамических функций в двух- и трехкомпонентных системах.....	167
5.1. Двухкомпонентные системы.....	169
5.1.1. Регулярные растворы	169
5.1.2. Атермические растворы.....	174
5.1.3. Уравнения Крупковского.....	175
5.1.4. Применение простейших степенных полиномов.....	177
5.1.5. Различные алгебраические выражения.....	183
5.2. Полиномиальные методы расчета термодинамических свойств трехкомпонентных систем.....	185
Список литературы к главе 5.....	187
6. Термодинамические свойства разбавленных растворов.....	190
6.1. Предельные значения парциальных молярных величин.....	192
6.2. Законы Генри и Рауля.....	193
6.3. Расчет предельных значений парциальных молярных термодинамических функций и коэффициентов активности компонентов в двойных системах.....	197
Список литературы к главе 6.....	203

ПРЕДИСЛОВИЕ

Термодинамический анализ лежит в основе изучения всех химических систем и процессов. Методы химической термодинамики при наличии современных справочной базы и расчетных возможностей позволяют наиболее рациональным путем найти ответ на многие вопросы, связанные с химическими или фазовыми превращениями. Основная задача химической термодинамики – установление направления и границ протекания самопроизвольных процессов. Поскольку эти процессы весьма разнообразны, то и круг задач становится очень широким. Сюда относятся многие задачи химической технологии и металлургии, неорганическое материаловедение, синтез веществ с заданной совокупностью свойств, включая синтез полупроводниковых соединений, композиций, характеризующихся высокотемпературной сверхпроводимостью, твердых электролитов. С помощью методов химической термодинамики определяются границы устойчивости различных материалов в агрессивных средах, при воздействии окружающей среды, при нагревании. Большое распространение получили методы расчета фазовых диаграмм различных систем на основании термодинамических свойств отдельных фаз. В сферу действия законов термодинамики входит большая совокупность систем преобразования энергии, в основе которых лежат химические реакции.

В 1985 г. в издательстве «Металлургия» (Москва) вышла из печати книга А. Г. Морачевского и И. Б. Сладкова «Термодинамические расчеты в металлургии: Справочное издание» (136 с., тираж 5400 экз.). Книга получила положительные отзывы в печати, а весь тираж был сразу же раскуплен. В 1993 г. по инициативе того же издательства в рамках Федеральной целевой программы книгоиздания

России вышло второе, переработанное и дополненное издание этой книги (304 с., тираж 1015 экз.). Структура книги не менялась, были расширены отдельные ее разделы. В качестве приложения были включены сведения о важнейших справочниках по термодинамике индивидуальных веществ, металлических и солевых систем.

Предлагаемая вниманию читателей книга по существу является третьим переработанным изданием, однако мы посчитали целесообразным расширить название и, принимая во внимание сложившуюся систему двухуровневого образования, рассматривать книгу как самостоятельное учебное пособие для магистров по химическим и металлургическим направлениям.

Книга включает шесть глав. В первых двух главах приведены сведения общего характера, необходимые при выполнении термодинамических расчетов, рассматриваются типичные примеры. В третьей главе систематически изложены приближенные методы расчета термодинамических свойств неорганических соединений и металлов. На большом статистическом материале оценена точность приближенных методов для разных типов неорганических веществ. Предложен ряд методов, опирающихся на простые исходные данные. Такие методы особенно важны для оценки свойств малоизученных веществ. Из числа термодинамических характеристик рассмотрены: стандартные энтропии и энтальпии образования, температуры и тепловые эффекты фазовых переходов, теплоемкости твердых, жидких и газообразных веществ. Результаты расчетов сопоставляются с экспериментальными данными, проведены оценки погрешностей.

В четвертой главе излагается термодинамическое описание фаз переменного состава (двухкомпонентные и трехкомпонентные системы). Рассмотрены особенности зависимости парциальных и интегральных молярных величин от состава в двухкомпонентных и трехкомпонентных системах.

В пятой главе обсуждены методы аналитического представления концентрационной зависимости термодинамических функций в двойных и тройных системах, приведено большое число примеров.

Шестая глава посвящена термодинамическому анализу разбавленных растворов преимущественно в двойных металлических системах, хотя рассматриваемые зависимости, как правило, носят более общий характер.

Книга предназначена прежде всего для обучающихся в магистратуре или аспирантуре широкого круга специальностей химического и металлургического профиля. Она может быть полезна инженерно-техническим и научным работникам предприятий и организаций химико-металлургической промышленности.

1. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И СООТНОШЕНИЯ

Любая химическая реакция сопровождается выделением или поглощением тепла, изменением энтропии и других термодинамических характеристик системы. Количество тепла, которое выделяется или поглощается в ходе химической реакции при заданной температуре исходных веществ и продуктов реакции, называется тепловым эффектом. Тепловой эффект химической реакции, протекающей без изменения объема, равен изменению внутренней энергии системы $Q_V = \Delta U$. Если в ходе химической реакции давление остается постоянным, то тепловой эффект этой реакции равен изменению энтальпии системы $Q_P = \Delta H$.

Важными термодинамическими характеристиками реакции, непосредственно связанными с направлением ее протекания и величиной константы равновесия, являются: при постоянных объеме и температуре – изменение энергии Гельмгольца (изохорно-изотермического потенциала) ΔF , при постоянных давлении и температуре – изменение энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) ΔG . Изменения энергии Гиббса характеризуют максимальную работу процесса и равны разности соответствующего теплового эффекта и «связанной» энергии системы. В частности,

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_T - T \Delta_r S_T,$$

где $\Delta_r S_T$ – изменение энтропии химической реакции. В литературе величину $\Delta_r G_T$ часто называют энергией Гиббса химической реакции, а $\Delta_r S_T$ – энтропией химической реакции.

Стехиометрическое уравнение реакции можно записать либо в развернутом виде:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_i A_i = \nu_1^* A_1^* + \nu_2^* A_2^* + \dots + \nu_k^* A_k^*,$$

где A – химический символ веществ, участвующих в реакции; ν – соответствующий стехиометрический коэффициент, либо в общем виде:

$$\sum_{i=1}^i \nu_i A_i = \sum_{k=1}^k \nu_k^* A_k^*. \quad (1.1)$$

Тогда изменение какой-либо термодинамической характеристики реакции ΔY можно рассчитать с помощью следующего обобщенного уравнения:

$$\Delta Y = \sum_{k=1}^k \nu_k^* Y_k^* - \sum_{i=1}^i \nu_i Y_i, \quad (1.2)$$

где Y_k^* – молярное значение термодинамической функции для продуктов реакции; Y_i – соответствующее значение для реагентов.

По справочным данным о термодинамических свойствах индивидуальных веществ можно определить основные термодинамические характеристики реакции ($\Delta_r H_{298}^\circ$, $\Delta_r S_{298}^\circ$, $\Delta_r G_{298}^\circ$) для стандартных условий: температура 298,15 К (25°C) и давление 1 атм (101 кПа).

Для пересчета указанных величин с температуры 298 К на любую другую температуру требуются сведения о теплоемкости веществ, участвующих в реакции. Температурная зависимость теплового эффекта и энтропии реакции определяется изменением теплоемкости $\Delta_r C_p$, рассчитанным в соответствии с уравнением (1.2):

$$\frac{d\Delta_r H}{dT} = \Delta_r C_p, \quad \frac{d\Delta_r S}{dT} = \frac{\Delta_r C_p}{T}.$$

Температурная зависимость энергии Гиббса реакции имеет вид: $d(\Delta_r G)/dT = -\Delta_r S$, причем $\Delta_r S$ представляет собой функцию температуры.

Каждая химическая реакция стремится к равновесному состоянию, в котором состав системы (концентрации или парциальные давления исходных веществ и продуктов) со временем уже не изменяется. Равновесное состояние химической реакции характеризуется константой равновесия. Наибольшее практическое значение имеют константы равновесия, выраженные через парциальные давления (K_p) или через концентрации (K_c).

Для реакции (1.1), используя справочные данные, можно считать стандартное изменение энергии Гиббса, а из последнего – вычислить константу равновесия реакции:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT}. \quad (1.3)$$

Для неидеальных систем концентрации веществ, участвующих в реакции, должны быть заменены их активностью, а парциальные давления – летучестью. Для идеальных систем константы K_p и K_c взаимосвязаны простыми соотношениями, а именно:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta_r \nu},$$

где $\Delta_r \nu$ – изменение числа молей газообразных веществ в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции. Для реакции (1.1), если все вещества являются газообразными,

$$\Delta_r \nu^r = \sum_{k=1}^k \nu_k^* - \sum_{i=1}^i \nu_i.$$

Следует иметь в виду, что константа химического равновесия является безразмерной величиной, т. к. парциальное давление каждого

вещества в выражении для K_p относится к стандартному давлению. Однако если реакция протекает с изменением числа молей газообразных веществ, то численное значение константы равновесия зависит от выбора единиц измерения давления.

По справочным данным, как правило, расчеты термодинамических характеристик реакций можно проводить для изобарно-изотермических условий ($p, T = \text{const}$). При необходимости расчета термодинамических характеристик реакции в изохорно-изотермических условиях (например, в случае синтеза полупроводниковых соединений в запаянных ампулах) функции $\Delta_r U$ и $\Delta_r F$, характеризующие протекание реакции в условиях постоянства температуры и объема, можно вычислять с использованием соответствующих термодинамических аналогов $\Delta_r H$ и $\Delta_r G$ по формулам

$$\Delta_r U = \Delta_r H - \Delta_r \nu^\Gamma RT \quad \text{и} \quad \Delta_r F = \Delta_r G - \Delta_r \nu^\Gamma RT.$$

При известном значении константы равновесия химической реакции можно выполнить количественный расчет для химического превращения, т. е. определить количество веществ, вступающих в реакцию и образующихся в ходе ее протекания. Обычно степень полноты реакции, ее завершенности характеризуют степенью превращения одного из реагирующих веществ.

Степень превращения – это отношение количества вещества n' , вступившего в реакцию, к исходному количеству n_0 этого же вещества: $\eta = n'/n_0$, т. е. степень превращения является своеобразным коэффициентом полезного действия реакции.

Если химическая реакция заключается в распаде какого-либо вещества, то степень превращения обычно именуется степенью диссоциации.

Степень превращения зависит как от константы равновесия, так и от соотношения между исходными количествами реагентов. Конкретный вид взаимосвязи этих величин определяется стехиометрией химической реакции.

1.2. РАСЧЕТ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА И ЭНТРОПИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Исходными данными для расчета теплового эффекта (энтальпии) реакции служат стандартные теплоты образования веществ, участвующих в реакции ($\Delta_f H_{298}^\circ$). Используя данные о стандартной теплоте образования, рассчитывают энтальпию реакции (тепловой эффект) при $T = 298 \text{ K}$:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum v_k \Delta_f H_{298}^\circ(k) - \sum v_i \Delta_f H_{298}^\circ(i). \quad (1.4)$$

Пересчет теплового эффекта с температуры $T = 298 \text{ K}$ на любую температуру T производят по уравнению Кирхгофа

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT. \quad (1.5)$$

Здесь

$$\Delta_r C_p = \sum v_k C_p(k) - \sum v_i C_p(i).$$

Если один из участников реакции в интервале температур $T_{298} - T$ испытывает фазовое превращение, уравнение (1.5) принимает вид

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^{T_{\text{ф.п.}}} \Delta C_p' dT \pm v_j \Delta_{\text{ф.п.}} H + \int_{T_{\text{ф.п.}}}^T \Delta C_p'' dT, \quad (1.6)$$

где v_j – стехиометрический коэффициент вещества, испытывающего фазовый переход. Если $j = k$ (продукт реакции), то энтальпия фазового перехода подставляется в формулу со своим знаком, если $j = i$ (исходное вещество) – с противоположным.

По общему термодинамическому правилу для химической реакции изменение энтропии равно алгебраической сумме молярных зна-

чений энтропии участников реакции с учетом ее стехиометрии. В справочниках энтропии веществ (S_i , S_k) приводятся для стандартных условий ($p = 1$ атм, $T = 298$ К), что позволяет рассчитать энтропию реакции при температуре 298 К.

Обозначая, по-прежнему, продукты реакции (конечные вещества) с помощью индекса « k », а реагенты (исходные вещества) с помощью индекса « i », будем иметь

$$\Delta_r S_{298}^{\circ} = \sum v_k S_{298}^{\circ}(k) - \sum v_i S_{298}^{\circ}(i). \quad (1.7)$$

Пересчет энтропии реакции на любую температуру T производят по формулам:

$$\Delta_r S_T^{\circ} = \Delta_r S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT, \quad (1.8)$$

при наличии фазовых превращений

$$\Delta_r S_T^{\circ} = \Delta_r S_{298}^{\circ} + \int_{298}^{T_{\text{ф.п.}}} \frac{\Delta C'_p}{T} dT \pm v_j \Delta_{\text{ф.п.}} S + \int_{T_{\text{ф.п.}}}^T \frac{\Delta C''_p}{T} dT. \quad (1.9)$$

Данные по стандартным теплотам образования, стандартным энтропиям и теплоемкостям индивидуальных веществ приводятся в справочной литературе. Если справочные данные отсутствуют, то значения термодинамических свойств веществ можно оценить с помощью приближенных методов, изложенных в разделе 3.

Численный расчет теплового эффекта и энтропии реакции рассмотрен в примерах 1.1 и 1.2. В этих и во всех других примерах размерности всех величин приводятся в СИ в соответствии с рекомендациями работы [1.1]. Экспериментальные значения термодинамических свойств, приведенные без ссылки, взяты из [1.2].

Пример 1.1. Определить тепловые эффекты реакций восстановления тетрафторида урана элементами II группы Периодической системы.

Многие металлы получают восстановлением их соединений другими металлами, обладающими более высокой реакционной способностью. Технологически выгодно, чтобы, по крайней мере, один из продуктов реакции выделялся в жидком состоянии (в этом случае существенно облегчается разделение продуктов). Для этого реакция восстановления должна протекать с выделением большого количества тепла.

Рассмотрим термохимические основы восстановления тетрафторида урана элементами II группы Периодической системы (магнием, кальцием и стронцием). Обозначив символом M любой из вышеуказанных элементов, запишем общий вид реакции восстановления:



Реагирующие вещества реакции (1.10) находятся в твердом состоянии. Что касается продуктов реакции, то в зависимости от величины теплового эффекта реакции либо один, либо оба продукта будут получаться в жидком состоянии.

Оценку максимального повышения температуры в системе можно провести следующим образом. В первом приближении тепловой эффект реакции (1.10) при температуре T можно вычислить по уравнению:

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum \Delta_f H_{298}^\circ. \quad (1.11)$$

Тогда

$$\Delta_r H_T^\circ = 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{MF}_2) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{UF}_4) + 2\Delta_{\text{пл}}H(\text{MF}_2). \quad (1.12)$$

Реакционную смесь можно рассматривать как калориметр, водной эквивалент которого с учетом теплоемкостей продуктов,

$$K^* = 2C_p(\text{MF}_2) + C_p(\text{U}). \quad (1.13)$$

Тогда максимальное повышение температуры за счет протекания реакции (1.10) определится из соотношения $T_m = \Delta_r H_T^\circ / K^*$.

Исходные данные расчета приводятся в табл. 1.1 [1.2]. Поскольку расчет ведется в первом приближении, фазовыми переходами в интервале $298 - T_m$ можно пренебречь. Кроме того, будем использовать средние значения теплоемкости для интервала температур $298 - 2000$ К. Для тетрафторида урана используем следующие термодинамические характеристики:

$$T_{\text{пл}} = 1403 \text{ К}, \Delta_{\text{пл}} H^{\circ} = 12,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \Delta_f H_{298}^{\circ} = -1899 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Т а б л и ц а 1.1

**Расчет максимального повышения температуры для реакции (1.10)
в первом приближении**

Параметр	Металлы		
	Mg	Ca	Sr
Исходные данные			
$-\Delta_f H_{298}^{\circ}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	1225	1222	1210
$T_{\text{пл.}} (MF_2), \text{К}$	1536	1691	1673
$\Delta_{\text{пл.}} H (MF_2), \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	58,2	29,7	29,7
$T_{\text{пл.}} (M), \text{К}$	923	1123	1043
$\Delta_{\text{пл.}} H (M), \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	8,9	8,5	8,2
$\bar{C}_p, (MF_2), \text{Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$	8,6	124	100
$\bar{C}_p, (M), \text{Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$	32	34	38
Результаты расчета			
$-\Delta_r H_T^{\circ}, \text{кДж}$	222	473	495
$K^*, \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$	204	282	238
$T_{\text{пл.}}, \text{К}$	1088	1677	2080

Как видно из данных табл. 1.1, при использовании магния в качестве металла-восстановителя следует ожидать, что оба продукта реакции (1.10) будут получаться в твердом состоянии. При использовании кальция один из продуктов (уран) будет находиться в жидком

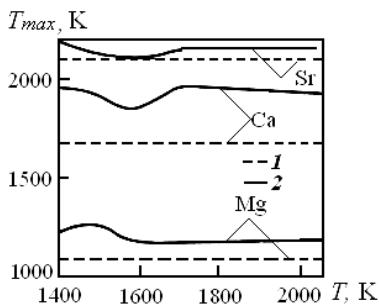


Рис. 1.1. К примеру 1.1: 1 – первое приближение; 2 – второе приближение.

температурой, а также тепловые эффекты фазовых превращений при нагревании системы от 298 К до любой температуры в интервале 298–2000 К. При вычислениях следует основываться на уравнении (1.6).

Результаты точного расчета и их сопоставление с данными первого приближения представлены графически на рис. 1.1. Как видно из рисунка, более точный расчет подтверждает выводы первого приближения. В целом расхождение значений максимальной температуры невелико (наибольшее расхождение, наблюдаемое для кальция, не превышает 15%).

1.3. РАСЧЕТ СТАНДАРТНОГО ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА И КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ

1.3.1. Энтропийный метод расчета

В основе расчета константы равновесия лежит уравнение (1.3):

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT},$$

состоянии, а при использовании стронция оба продукта будут получаться в жидком состоянии. Следует иметь в виду, что в реальных условиях из-за наличия теплообмена температура в реакторе будет меньше.

Для получения более точных выводов в расчете необходимо учесть изменение энтальпии каждого вещества, участвующего в реакции, с

где

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

Расчет стандартного изменения энергии Гиббса и константы равновесия можно провести в трех приближениях. В первом приближении пренебрегают температурной зависимостью термодинамических функций, т. е. полагают $\Delta_r C_p = 0$:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ. \quad (1.14)$$

Во втором приближении температурную зависимость термодинамических функций учитывают частично, принимая алгебраическую сумму теплоемкостей $\Delta_r C_p$ постоянной величиной, соответствующей температуре $T = 298 \text{ К}$ ($\Delta_r C_{p,298}$). Тогда приходим к следующему выражению для стандартного изменения энергии Гиббса реакции:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ + \Delta_r C_{p,298} \left(T - 298 - T \ln \frac{T}{298} \right). \quad (1.15)$$

В третьем, наиболее точном приближении температурная зависимость термодинамических функций учитывается в полном объеме, и в соответствии с уравнениями (1.5)–(1.8) в отсутствие фазовых переходов получаем

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT. \quad (1.16)$$

Во всех трех приближениях расчет заканчивают вычислением константы равновесия по уравнению (1.3).

Если один или несколько участников реакции в интервале температур $298 - T$ испытывают фазовые превращения, то температурный интервал разбивается на несколько участков, каждому из которых соответствует свой интеграл, а на границах участков учитывают энтальпии и энтропии фазовых превращений. Рассмотренный способ расчета именуется энтропийным, поскольку основывается на сведе-

ниях о стандартных энтропиях веществ. Пример расчета рассмотрен ниже. Еще ряд примеров рассмотрены в [1.3].

Пример 1.2. Определить стандартное изменение энергии Гиббса и константу равновесия для реакции восстановления галогенида водородом с учетом фазовых состояний участников реакции при температуре $T = 1000$ К. Запишем стехиометрическое уравнение реакции



Исходные данные для расчета представлены в табл. 1.2.

Т а б л и ц а 1.2

Термодинамические свойства веществ по данным [1.2]

Вещество	$-\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж·моль ⁻¹	S_{298}° , Дж·(моль·К) ⁻¹	$C_{p,298} = a + bT + cT^{-2}$, Дж·(моль·К) ⁻¹			$C_{p,298}$, Дж·(моль·К) ⁻¹
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
SiCl_4^Γ	654,7	331,20	101,53	6,84	-11,51	90,64
H_2^Γ	0	130,67	27,72	3,39	—	29,56
Si^{TB}	0	18,84	23,70	3,06	-4,35	19,72
HCl^Γ	92,5	186,81	28,05	3,52	—	29,10

Будем вести расчет *энтропийным методом*.

Сначала определим термодинамические характеристики реакции в стандартных условиях. Тепловой эффект реакции при 298 К:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ &= 4\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HCl}^\Gamma) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Si}^{\text{TB}}) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{SiCl}_4^\Gamma) - \\ &- 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2^\Gamma) = 4 \cdot (-92,5) - (-654,7) = 284,7 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Изменение энтропии реакции при 298 К:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^\circ &= 4S_{298}^\circ(\text{HCl}^\Gamma) + S_{298}^\circ(\text{Si}^{\text{TB}}) - S_{298}^\circ(\text{SiCl}_4^\Gamma) - 2S_{298}^\circ(\text{H}_2^\Gamma) = \\ &= 4 \cdot 186,81 + 18,84 - 331,2 - 2 \cdot 130,67 = 173,6 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

С учетом точности исходных данных результат округлен до десятых Дж·К⁻¹.

Первое приближение. Полагаем $\Delta_r C_p = 0$. Тогда

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ; \quad \Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ; \quad \Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ;$$

$$\Delta_r G_{1000}^\circ = 284700 - 1000 \cdot 173,6 = 111100 \text{ Дж}.$$

Второе приближение. Для расчета во втором приближении необходимо подсчитать алгебраическую сумму теплоемкостей для температуры 298 К:

$$\Delta_r C_{p,298} = 4 \cdot 29,1 + 19,72 - 90,64 - 2 \cdot 29,56 = -13,65 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Тогда по уравнению (1.15)

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{1000}^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ + \Delta_r C_{p,298} \left(T - 298 - T \ln \frac{T}{298} \right) = \\ &= 284700 - 1000 \cdot 173,6 - 13,65 \left(1000 - 298 - 1000 \cdot \ln \frac{1000}{298} \right) = \\ &= 118100 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Третье приближение. С помощью формулы (1.2) рассчитываем для реакции изменение теплоемкости $\Delta_r C_p$ как функцию температуры, используя для каждого вещества соответствующий температурный ряд:

$$\Delta_r C_p = \left(-21,06 + 3,47 \cdot 10^{-3} T + 7,16 \cdot 10^5 T^{-2} \right) \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Тогда по уравнению (1.5) энтальпия реакции при $T = 1000$ К

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{1000}^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^{1000} \Delta_r C_p dT = \\ &= 284700 + \int_{298}^{1000} \left(-21,06 + 3,47 \cdot 10^{-3} T + 7,16 \cdot 10^5 T^{-2} \right) dT = 273200 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

По уравнению (1.8) энтропия реакции при $T = 1000$ К

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{1000}^\circ &= \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT = \\ &= 173,6 + \int_{298}^{1000} \frac{(-21,06 + 3,47 \cdot 10^{-3} T + 7,16 \cdot 10^5 T^{-2})}{T} dT = \\ &= 154,2 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.\end{aligned}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{1000}^\circ &= \Delta_r H_{1000}^\circ - T \Delta_r S_{1000}^\circ = 273200 - 1000 \cdot 154,2 = \\ &= 119000 \text{ Дж}.\end{aligned}$$

Итак, по мере уточнения численное значение $\Delta_r G_{1000}^\circ$ меняется следующим образом: в первом приближении оно равно 111100, во втором 118100 и в третьем 119000 Дж.

Наконец, определяем константу равновесия для температуры $T = 1000$ К:

$$\begin{aligned}\ln K_p &= -\frac{\Delta_r G_{1000}^\circ}{RT} = -\frac{119000}{8,314 \cdot 1000} = 14,32, \\ K_p &= 6,08 \cdot 10^{-7}.\end{aligned}$$

1.3.2. Расчет, основанный на функциях статистической термодинамики

Термодинамические функции H , S и G могут быть рассчитаны методами статистической термодинамики [1.4]. В этом случае вместо энтальпии H_T° используют понятие относительной энтальпии $H_T^\circ - H_0^\circ$, а вместо энергии Гиббса G – приведенную энергию Гиббса:

$$\Phi_T = -\frac{(G_T^\circ - H_0^\circ)}{T}, \quad (1.18)$$

где H_0° – это энтальпия вещества при абсолютном нуле температур, которую используют как начало отсчета энтальпии и энергии Гиббса.

Функций Φ_T и $(H_T^\circ - H_0^\circ)$ достаточно, чтобы рассчитать константу равновесия химической реакции.

В самом деле, по уравнению (1.3)

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT}.$$

Из уравнения (1.18)

$$G_T^\circ = H_0^\circ - T\Phi_T, \quad (1.19)$$

следовательно,

$$\ln K_p = \frac{\Delta_r \Phi}{R} - \frac{\Delta_r H_0^\circ}{RT}. \quad (1.20)$$

Величина $\Delta_r H_0^\circ$ есть тепловой эффект реакции при абсолютном нуле. Ее расчет может вызвать определенные затруднения. Действительно, численное значение H_0° неизвестно. Найти $\Delta_r H_0^\circ$ экспериментальным путем также весьма сложно, т. к. калориметрические методы вблизи абсолютного нуля весьма сложны. Поэтому $\Delta_r H_0^\circ$ находят из теплового эффекта реакции в стандартных условиях $\Delta_r H_{298}^\circ$.

Поскольку

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta H_0^\circ + \int_0^{298} \Delta_r C_p dT,$$

то

$$\Delta_r H_0^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - \int_0^{298} \Delta_r C_p dT.$$

Интеграл удобно вычислять через табулируемую величину $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$:

$$\int_0^{298} \Delta_r C_p dT = \Delta_r (H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}).$$

Таким образом, окончательно

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

Величины относительной энтальпии и приведенной энергии Гиббса можно найти в термодинамических справочниках (например, [1.5]). Они рассчитаны методами статистической термодинамики, исходя из молекулярных постоянных веществ. Эти постоянные (межатомные расстояния, характеристики вращательного и колебательного движения и др.) находят из анализа спектров излучения молекул. В связи с этим такой расчет термодинамических функций иногда называют расчетом по спектральным данным.

Пример 1.3. Рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса и константу равновесия для реакции (1.17) при $T = 1000$ К по спектральным данным.

Исходными данными для расчета $\ln K_p$ по формуле (1.20) служат приведенный потенциал реакции $\Delta_r \Phi$ при $T = 1000$ К и тепловой эффект реакции при абсолютном нуле $\Delta_r H_0^{\circ}$. Если для расчета последнего исходить из теплового эффекта при $T = 298$ К, то потребуются еще сведения о температурном приросте энтальпии $\Delta_r (H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})$. Из справочника по термодинамическим свойствам, рассчитанным по спектроскопическим данным [1.5], отыскиваем необходимые сведения для компонентов системы:

Вещество	$\Phi_{1000},$ Дж·(моль·К) ⁻¹	$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ},$ Дж·моль ⁻¹
SiCl ₄ (газ)	361,40	19397,4
H ₂ (газ)	137,03	8453,1
Si (тв)	27,30	3223,8
HCl (газ)	193,22	8645,7

Величину $\Delta_r H_{298}^{\circ}$ рассматриваемой реакции можно заимствовать из примера 1.2 ($\Delta_r H_{298}^{\circ} = 284700$ Дж).

Учитывая стехиометрию реакции (1.17), определяем $\Delta\Phi_{1000}$ и $\Delta_r (H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})$ в соответствии с формулой (1.2):

$$\Delta_r \Phi_{1000} = 27,3 + 4 \cdot 193,22 - 361,4 - 2 \cdot 137,03 = 164,71 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$\Delta_r (H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}) = 3223,8 + 4 \cdot 8645,7 - 19397,4 - 2 \cdot 8453,1 = 1503,00 \text{ Дж}.$$

Тогда

$$\Delta_r H_0^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} - \Delta_r (H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}) = 284700 - 1503,00 = 283197 \text{ Дж}.$$

Из уравнения (1.19)

$$\Delta_r G_T^{\circ} = \Delta_r H_0^{\circ} - T \Delta_r \Phi = 283197 - 1000 \cdot 164,71 = 118497 \text{ Дж} = 118,5 \text{ кДж}$$

Расхождение с величиной $\Delta_r G_T^{\circ}$, полученной в примере 1.2 энтропийным методом, составляет десятые доли кДж (0,4%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 1

1.1. *Иванов, В. И.* Международная система единиц в атомной науке и технике / В. И. Иванов, В. П. Макович, Э. М. Центер. – М. : Энергоиздат, 1981. – 200 с.

1.2. *Рузинов, Л. П.* Равновесные превращения металлургических реакций / Л. П. Рузинов, Б. С. Гуляницкий. – М. : Металлургия, 1975. – 416 с.

1.3. *Морачевский, А. Г.* Термодинамические расчеты в металлургии : справочник / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков. – 2-е изд. – М. : Металлургия, 1993. – 304 с.

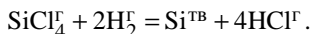
1.4. *Сладков, И. Б.* Прикладная статистическая термодинамика. – Изд-во Palmarium Academic Publishing, 2014. – 72 с.

1.5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев [и др.]. – Т. 1–4. – М. : Наука, 1978–1982.

2. РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

2.1. РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛНОТЫ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ

Рассмотрим определение полноты протекания реакции на примере реакции (1.17)



За характеристику степени завершенности реакции может быть принята доля тетрахлорида кремния, вступившего в реакцию:

$$\eta = n_{\text{SiCl}_4}(\text{вступив.})/n_{\text{SiCl}_4}(\text{нач.}).$$

Эта величина именуется степенью превращения тетрахлорида кремния в кремний. Для ее определения в константе равновесия этой реакции перейдем от парциальных давлений к молярной доле, а затем к равновесному количеству молей:

$$K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^4}{p_{\text{SiCl}_4} p_{\text{H}_2}^2} = \frac{p_{\text{общ}}^4 x_{\text{HCl}}^4}{p_{\text{общ}}^3 x_{\text{SiCl}_4} x_{\text{H}_2}^2} = p_{\text{общ}} \frac{n_{\text{HCl}}^4 (\sum n)^3}{(\sum n)^4 n_{\text{SiCl}_4} n_{\text{H}_2}^2}.$$

С учетом того, что $p_{\text{общ}} = 1$ атм (на практике реакцию проводят в проточной системе),

$$K_p = \frac{n_{\text{HCl}}^4}{(\sum n) n_{\text{SiCl}_4} n_{\text{H}_2}^2}.$$

Свяжем равновесные числа молей с исходными количествами веществ. Исходим из начального количества молей тетрахлорида

$n_{\text{SiCl}_4,0} = 1$. Тогда количество молей тетрахлорида, вступившего в реакцию, равно η .

$$n_{\text{SiCl}_4} = n_{\text{SiCl}_4,0} - \eta,$$

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2,0} - 2\eta,$$

$$n_{\text{HCl}} = 4\eta,$$

$$\sum n = n_{\text{SiCl}_4,0} - \eta + n_{\text{H}_2,0} - 2\eta + 4\eta,$$

где $\eta = n_{\text{SiCl}_4}(\text{вступив.}) / n_{\text{SiCl}_4}(\text{нач.})$ – степень превращения тетрахлорида кремния в кремний.

Тогда выражение для константы равновесия принимает вид

$$K_p = \frac{(4\eta)^4}{(n_{\text{SiCl}_4,0} - \eta + n_{\text{H}_2,0} - 2\eta + 4\eta)(n_{\text{SiCl}_4,0} - \eta)(n_{\text{H}_2,0} - 2\eta)^2}.$$

Вынося $n_{\text{SiCl}_4,0}$ за скобку, получим $\sum n = 1 + \eta + N$, где $N = n_{\text{H}_2,0} / n_{\text{SiCl}_4,0}$ есть избыток водорода.

Тогда

$$K_p = \frac{256\eta^4}{(\eta + 1 + N)(1 - \eta)(N - 2\eta)^2}. \quad (2.1)$$

Уравнение решают либо графическим способом, либо методом последовательных приближений (см. пример 2.1).

Если химическая реакция заключается в разложении одного вещества, степень превращения именуется степенью диссоциации. В этом случае расчет степени завершенности реакции производится по уравнению, пригодному для любой реакции диссоциации. Рассмотрим вывод такого уравнения на примере реакции термического разложения тетрахлорида кремния:



Константа равновесия рассматриваемой реакции $K_p = \frac{p_{\text{Cl}_2}^2}{p_{\text{SiCl}_4}}$.

Перейдем к числу молей: $K_p = \frac{n_{\text{Cl}_2}^2}{(\sum n)n_{\text{SiCl}_4}}$.

Если в реакцию вступают n' молей тетрахлорида, а исходное число молей равно n_0 , то $n_{\text{Cl}_2} = 2n'$, $n_{\text{SiCl}_4} = n_0 - n'$.

Тогда $\sum n = n_0 - n' + 2n' = n_0 + n'$. Подставляя в константу равновесия, будем иметь

$$K_p = p_{\text{общ}} \frac{(2n')^2}{(n_0 - n')(n_0 + n')}.$$

Вынесем n_0 за скобку и обозначим степень превращения (для реакции такого типа она именуется степенью диссоциации) через $\alpha = n'/n_0$. Тогда

$$K_p = p_{\text{общ}} \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)}$$

или

$$K_p = p_{\text{общ}} \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}.$$

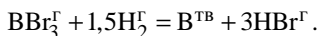
Отсюда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4p_{\text{общ}}}}.$$

Для определения состава равновесной газовой фазы необходимо задать начальное давление тетрахлорида кремния (p_0). Тогда в равновесном состоянии $p_{\text{SiCl}_4} = p_0(1-\alpha)$, $p_{\text{Cl}_2} = p_0\alpha$.

2.2. РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Рассмотрим определение состава равновесной газовой фазы (а также степени превращения) на примере реакции восстановления паров трибромид бора водородом



Запишем уравнение для константы равновесия этой реакции:

$$K_p = \frac{p_{\text{HBr}}^3}{p_{\text{BBr}_3} p_{\text{H}_2}^{1,5}}.$$

Для упрощения записи введем следующие обозначения для равновесных парциальных давлений: $p_{\text{BBr}_3} = x$, $p_{\text{H}_2} = y$, $p_{\text{HBr}} = z$. Тогда последнее уравнение для константы равновесия примет вид

$$K_p = \frac{z^3}{x \cdot y^{1,5}}.$$

Имеем одно уравнение с тремя неизвестными. Для нахождения всех трех неизвестных необходимы еще два уравнения. Одно из них можно получить из условия нормировки, выражающего закон Дальтона

$$\sum p_i = p_{\text{общ}},$$

где $p_{\text{общ}}$ – общее давление в системе. В наших обозначениях это уравнение запишется в следующем виде: $x + y + z = p_{\text{общ}}$.

Еще одно уравнение можно получить на основе закона сохранения количества вещества. Обычно известно начальное давление трибромид бора. Так как оно будет определять количество брома в системе, можно записать, что

$$p_{\text{BBr}_3}^{\text{нач}} = p_{\text{BBr}_3} + \frac{1}{3} p_{\text{HBr}},$$

или в принятых обозначениях

$$p_{\text{BBr}_3}^{\text{нач}} = x + \frac{1}{3} z.$$

Таким образом, для определения состава равновесной газовой фазы получаем систему из трех уравнений:

$$\frac{z^3}{x \cdot y^{1,5}} = K_p,$$

$$x + y + z = p_{\text{общ}},$$

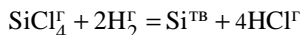
$$x + \frac{1}{3}z = p_{\text{BBr}_3}^{\text{нач}},$$

решение которой даст возможность определить равновесное давление трибромид бора. После этого легко найти степень его превращения трибромид бора в бор:

$$\eta = \left(p_{\text{BBr}_3}^{\text{нач}} - p_{\text{BBr}_3} \right) / p_{\text{BBr}_3}^{\text{нач}}.$$

Следует отметить, что в общем случае полученные данные будут иметь приближенный характер, т. к. для полного анализа равновесия в системе В–Н–Br необходимо учитывать возможность протекания других реакций.

Пример 2.1. Найти степень превращения тетрахлорида кремния в кремний и состав равновесной газовой фазы применительно к реакции (1.17)



для температуры $T = 1000 \text{ К}$, если избыток водорода составляет $N = 100$.

Для отыскания степени превращения тетрахлорида кремния в кремний используем уравнение (2.1):

$$K_p = \frac{256\eta^4}{(\eta + 1 + N)(1 - \eta)(N - 2\eta)^2}.$$

Здесь $\eta = n_{\text{SiCl}_4}(\text{вступив.}) / n_{\text{SiCl}_4}(\text{нач.})$ – степень превращения тетрахлорида кремния в кремний.

В примере 1.2 для указанной температуры было получено значение константы равновесия $K_p = 6,08 \cdot 10^{-7}$. Найдем величину степени превращения двумя способами.

Графический способ. Построим график двух функций. Первая функция: y_1 представляет собой левую часть уравнения:

$$y_1 = K_p,$$

вторая функция y_2 – правую часть уравнения:

$$y_2 = \frac{256\eta^4}{(\eta + 1 + N)(1 - \eta)(N - 2\eta)^2}.$$

Из рис. 2.1 видно, что степень превращения как корень уравнения является пересечением функций и равна примерно 0,21.

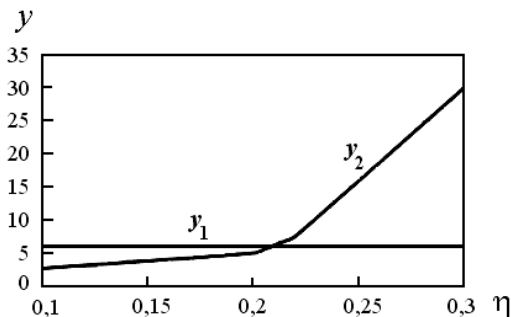


Рис. 2.1. К определению степени превращения тетрахлорида кремния в кремний

Аналитический способ. Более точным и не требующим графических построений является способ, основанный на методах вычислительной математики. Корень уравнения (2.1) можно найти либо методом последовательных приближений, либо методом половинного деления. В обоих случаях получим значение $\eta = 0,2085$.

Перейдем теперь к определению состава равновесной газовой фазы. Сначала рассчитаем равновесные количества молей. С учетом, что уравнение для расчета η получено, исходя из $n_{\text{SiCl}_4,0} = 1$ и $n_{\text{H}_2,0} = N$, будем иметь:

$$n_{\text{SiCl}_4} = n_{\text{SiCl}_4,0} - \eta = 1 - 0,2085 = 0,7915,$$

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2,0} - 2\eta = N - 2\eta = 100 - 2 \cdot 0,2085 = 99,583,$$

$$n_{\text{HCl}} = 4\eta = 4 \cdot 0,2085 = 0,834,$$

$$\sum n = 1 + N + \eta = 1 + 100 + 0,2085 = 101,2085.$$

Если состав равновесной газовой фазы нужно выразить в молярных процентах, то используем уравнения:

$$n_{\text{SiCl}_4} (\text{мол.}\%) = n_{\text{SiCl}_4} / \sum n = (0,7915 / 101,2085) \cdot 100 = 0,78;$$

$$n_{\text{H}_2} (\text{мол.}\%) = n_{\text{H}_2} / \sum n = (99,583 / 101,2085) \cdot 100 = 98,39;$$

$$n_{\text{HCl}} (\text{мол.}\%) = n_{\text{HCl}} / \sum n = (0,834 / 101,2085) \cdot 100 = 0,81.$$

Если известно парциальное давление тетрахлорида кремния на входе в реактор $p_{\text{SiCl}_4,0}$ расчет равновесного состава газовой фазы проводят следующим образом.

После того, как степень превращения реакции определена, находят равновесные давления:

$$p_{\text{SiCl}_4} = p_{\text{SiCl}_4,0}(1 - \eta),$$

$$p_{\text{HCl}} = 4p_{\text{SiCl}_4,0}\eta,$$

$$p_{\text{H}_2} = 1 - p_{\text{SiCl}_4} - p_{\text{HCl}}.$$

2.3. РАСЧЕТ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

Пусть число предполагаемых независимых химических реакций в системе равно R . Для каждой реакции можно записать константу равновесия

$$K_p = \frac{\prod p_k^{\nu_k}}{\prod p_i^{\nu_i}}. \quad (2.2)$$

Поскольку равновесный состав выражается через равновесные парциальные давления или количества молей, каждая реакция дает 3–4 переменных. В общем случае количество переменных равно числу веществ, участвующих в реакции. Если в системе протекает несколько реакций, то число переменных будет в 3–4 раз больше, чем самих реакций. Математическая задача отыскания равновесного состава становится очень сложной и требует уменьшения числа переменных.

С этой целью производят замену переменных. Вместо равновесных чисел молей используют другие переменные. К этой новой переменной приходят следующим образом. Формализованная запись стехиометрического уравнения имеет вид

$$\sum_{j=1}^m \nu_j B_j = 0. \quad (2.3)$$

Здесь j – индекс любого участника i -той реакции (как реагента, так и продукта), m – число веществ, участвующих в одной (i -той реакции): $j = 1, 2, \dots, m$. Число веществ в одном стехиометрическом уравнении (m), как правило, не превышает 4-ех, т. е. $j = 1, 2, 3, 4$.

Важно помнить, что \sum является алгебраической суммой, и знак каждого слагаемого задается знаком стехиометрического коэффициента ν по общему правилу термодинамики. Если j – исходное вещество, то $\nu < 0$. Если j – продукт реакции, то $\nu > 0$. Для примера, если i -тая реакция



$$B_{j=1} \quad B_{j=2} \quad B_{j=3} \quad B_{j=4},$$

$$\nu_1 = -1 \quad \nu_2 = -2 \quad \nu_3 = 0 \quad \nu_4 = +4.$$

Поскольку в условиях, применяемых на практике, кремний находится в твердом состоянии, он не войдет в выражение константы равновесия, а потому $\nu_3 = 0$.

По закону стехиометрии изменение количеств молей веществ пропорционально их стехиометрическим коэффициентам. Для эле-

ментарного количества вещества $dn_j = \nu_j \cdot d\xi$. Величина ξ в литературе имеет множество названий: шаг реакции, пробег реакции, степень полноты протекания реакции, координата реакции, химическая переменная. По смыслу более подходит название степень полноты реакции. В самом деле,

$$d\xi = dn_j / \nu_j. \quad (2.5)$$

Видно, что ξ дает количество прореагировавшего вещества в долях от стехиометрического коэффициента и как доля меняется в пределах $0 < \xi < 1$.

К моменту установления равновесия доля прореагировавшего вещества характеризует степень полноты, степень завершенности реакции. По ходу протекания реакции ξ меняется, но для равновесного состояния превращается в константу.

Запишем уравнение (2.5) относительно количества молей и проинтегрируем между начальным и конечным состояниями, взяв за конечное состояние – равновесное

$$\int_{n_0}^n dn_j = \nu_j \int_0^{\xi} d\xi.$$

Получим

$$n_j = n_{0,j} + \nu_j \xi. \quad (2.6)$$

В уравнении (2.6) произошла замена переменной (n на ξ). Для каждой реакции ξ константа, но для различных реакций – переменная. Так как для каждой реакции ξ только одна, а n несколько (три-четыре), то количество переменных, а следовательно, и количество уравнений для их отыскания резко уменьшается.

Уравнение (2.6) фактически есть уравнение материального баланса для j -того вещества. Оно показывает, что равновесное количество складывается из начального и прореагировавшего количества вещества. Не забываем, что для продукта знак ν положительный, для

реагента – отрицательный. Нетрудно видеть, что для $\nu = -1$ степень полноты реакции ξ имеет смысл степени превращения реагента.

Если в системе возможны несколько реакций, то для i -той реакции надо учесть, что у нее будет своя ξ (ξ_i), а у вещества j в разных реакциях будет различный стехиометрический коэффициент, т. е. для i -той реакции его обозначение будет ν_{ji} . Тогда уравнение (2.6) примет вид

$$n_j = n_{0,j} + \nu_{ji} \xi_i. \quad (2.7)$$

Поскольку вещество j может участвовать в нескольких реакциях, то равновесное количество молей n_j складывается из его количеств во всех реакциях, а потому второе слагаемое справа нуждается в суммировании по всем реакциям. Для R независимых реакций ($i = 1, 2, 3, \dots i$) – всего R реакций, уравнение (2.6) примет вид

$$n_j = n_{0,j} + \sum_{i=1}^R (\nu_{ji} \xi_i). \quad (2.8)$$

В тех реакциях, в которых рассматриваемое j -е вещество не участвует, второе слагаемое автоматически превратится в ноль, т. к. в этих реакциях $\nu_{ji} = 0$.

Как определить число независимых реакций? Вспомним понятие компонента. Компонент – это независимая составная часть системы. Число компонентов есть минимальное число веществ, которые необходимы, чтобы получить систему заданного состава. Число компонентов K равно числу веществ (M) минус число независимых реакций (R)

$$K = M - R. \quad (2.9)$$

Докажем, что число компонентов равно числу элементов (E), из которых состоят вещества. В самом деле, элемент – это независимая составная часть системы, т. к. его нельзя получить из других веществ. Число элементов дает минимальное число веществ, из которых можно составить систему, т. к. они автоматически гарантируют

наличие простых веществ и позволяют получить все сложные с помощью реакций образования соединений. Таким образом,

$$K = E.$$

Следовательно, уравнение (2.9) дает:

$$R = M - E.$$

Итак, число независимых реакций равно числу веществ минус число элементов, из которых состоят вещества.

Обычно уравнение для константы равновесия (2.2) записывают в свернутой форме, без числителя и знаменателя. Для одной реакции:

$$K_p = \prod_{j=1}^m p_j^{\nu_j}. \quad (2.10)$$

Здесь m – число веществ в этой одной реакции. Вещества с отрицательными ν_j (реагенты) попадут в знаменатель, а вещества с положительными ν_j (продукты) попадут в числитель.

Связь константы равновесия с температурой задается уравнением (1.3)

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT},$$

из которого следует, что

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT}\right). \quad (2.11)$$

Подставляя (2.11) в (2.10), получаем (далее нолик в верхнем индексе при G опускаем)

$$\prod_{j=1}^m p_j^{\nu_j} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T}{RT}\right). \quad (2.12)$$

Поскольку равновесный состав выражается через количество молей, воспользуемся законом Дальтона:

$$p_j = p_{\text{общ}} x_j,$$

где

$$x_j = n_j / \sum_{j=1}^m n_j.$$

Для простоты положим $p_{\text{общ}}$ равным 1 атм. Тогда

$$p_j = x_j = n_j / \sum_{j=1}^m n_j.$$

Подставим сюда n_j из уравнения (2.8). Так как в системе могут протекать R реакций, то суммирование по веществам нужно вести для всей системы. Переход от одной реакции к R реакциям превращает m в M . В результате получаем

$$p_j = \left[n_{0,j} + \sum_{i=1}^R (v_{ji} \xi_i) \right] / \left\{ \sum_{j=1}^M \left[n_{0,j} + \sum_{i=1}^R (v_{ji} \xi_i) \right] \right\}. \quad (2.13)$$

В знаменателе применим сумму к квадратным скобкам:

$$p_j = \left[n_{0,j} + \sum_{i=1}^R (v_{ji} \xi_i) \right] / \left\{ \sum_{j=1}^M n_{0,j} + \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^R (v_{ji} \xi_i) \right\}. \quad (2.14)$$

Во втором слагаемом в знаменателе суммы можно поменять местами, а т. к. ξ зависит только от i , то вынесем ее из суммы по j :

$$p_j = \left[n_{0,j} + \sum_{i=1}^R (v_{ji} \xi_i) \right] / \left\{ \sum_{j=1}^M n_{0,j} + \sum_{i=1}^R \xi_i \sum_{j=1}^M v_{ji} \right\}. \quad (2.15)$$

Так как $\sum_{j=1}^M n_{0,j} = N_0$ (начальная сумма молей всех веществ)

известна, то уравнение (2.15) в окончательной форме запишется так:

$$p_j = \left[n_{0,j} + \sum_{i=1}^R (v_{ji} \xi_i) \right] / \left[\sum_{j=1}^M N_0 + \sum_{i=1}^R \xi_i \sum_{j=1}^M v_{ji} \right]. \quad (2.16)$$

Сумма $\sum_{i=1}^R (v_{ji}\xi_i)$ в числителе означает, что в каждой реакции

стехиометрический коэффициент рассматриваемого (*одного*) вещества j умножается на степень полноты этой реакции, после чего полученные произведения суммируются по всем реакциям. Другими словами, мы пробегаем по всем реакциям, где участвует это вещество, и его стехиометрические коэффициенты умножаем на степень полноты соответствующей реакции.

Двойная сумма в знаменателе $\sum_{i=1}^R \xi_i \sum_{j=1}^M v_{ji}$ означает, что сначала

идет суммирование по j , т. е. суммируются (алгебраически) стехиометрические коэффициенты всех газообразных веществ нашей системы, т. е. участников *всех* реакций. Число таких веществ равно M . При этой сумме еще остается индекс i . Затем идет суммирование по i : полученная сумма умножается на степень полноты ξ каждой i -той реакции.

Теперь мы можем подставить p_j из (2.16) в левую часть уравнения (2.12):

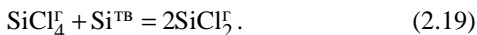
$$\prod_{j=1}^m p_j^{v_j} = \prod_{j=1}^m \left\{ \left[n_{0,j} + \sum_{i=1}^R (v_{ji}\xi_i) \right] / \left[N_0 + \sum_{i=1}^R \xi_i \sum_{j=1}^m v_{ji} \right] \right\}. \quad (2.17)$$

Уравнение (2.17) относится к одной i -той реакции. Такие уравнения можно записать для каждой из R реакций. Таким образом, получаем систему из R уравнений. В каждом уравнении будет только одна переменная ξ_i . Общее число переменных равно числу уравнений, и надобность в добавочных условиях отпадает. Определив ξ , по ранее полученным уравнениям можно рассчитать x_j , p_j и n_j . Систему из R уравнений решают одним из методов вычислительной математики.

Пример 2.2. Проиллюстрируем вышеописанный метод простым примером. Рассмотрим систему $\text{SiCl}_4\text{--H}_2\text{--Cl}_2$. В этой системе при $T > 1300$ К протекает реакция



Установлено, что при высоких температурах возможно протекание реакции травления кремния



В этих реакциях при температурах, используемых на практике (1300–1600 К), все вещества, кроме кремния, находятся в газообразном состоянии.

Для отыскания равновесных давлений составим необходимые уравнения. Во-первых – это будут уравнения для констант равновесия:

$$K_{p,1} = \frac{p_{\text{HCl}}^4}{p_{\text{SiCl}_4} p_{\text{H}_2}^2}; \quad (2.20)$$

$$K_{p,2} = \frac{p_{\text{SiCl}_2}^2}{p_{\text{SiCl}_4}}. \quad (2.21)$$

Покажем, как будет выглядеть уравнение (2.16) для SiCl_4 . Для нашей системы число реакций $R = 2$, число веществ $M = 4$ (четыре газообразных вещества):

$$p_{\text{SiCl}_4} = \left[n_{0,\text{SiCl}_4} + \sum_{i=1}^2 (v_{\text{SiCl}_4 i} \xi_i) \right] / \left[N_0 + \sum_{i=1}^2 \xi_i \sum_{j=1}^4 v_{ji} \right]. \quad (2.22)$$

Записываем сумму в числителе (индексы «1» и «2» относятся к нашим двум реакциям)

$$\sum_{i=1}^2 (v_{\text{SiCl}_4 i} \xi_i) = v_{\text{SiCl}_4} (1) \cdot \xi_1 + v_{\text{SiCl}_4} (2) \cdot \xi_2. \quad (2.23)$$

Записываем сумму $\sum_{i=1}^2 \xi_i \sum_{j=1}^4 v_{ji}$. Сначала запишем $\sum_{j=1}^4 v_{ji}$. В нее

войдут стехиометрические коэффициенты всех веществ во всех реак-

циях. Записываем сумму *формально* для каждой реакции. Формально означает, что в записи суммы для каждой реакции в нашей сумме будет 4-е слагаемых по числу веществ ($M = 4$). В каждой сумме будут присутствовать вещества, которые в данной реакции могут и не участвовать. Для 1-й реакции это будет сумма

$$\nu_{\text{SiCl}_4}(1) + \nu_{\text{H}_2}(1) + \nu_{\text{HCl}}(1) + \nu_{\text{SiCl}_2}(1).$$

Для второй:

$$\nu_{\text{SiCl}_4}(2) + \nu_{\text{H}_2}(2) + \nu_{\text{HCl}}(2) + \nu_{\text{SiCl}_2}(2).$$

Обратим внимание на то, что суммы внешне почти одинаковы. В них записаны одни и те же вещества. Только одна строка относится к 1-й реакции, вторая – ко 2-й.

Теперь ведем суммирование по i , т. е. по реакциям с учетом ξ_i :

$$\sum_{i=1}^2 \xi_i \sum_{j=1}^4 \nu_{ji} = \xi_1 \cdot [\nu_{\text{SiCl}_4}(1) + \nu_{\text{H}_2}(1) + \nu_{\text{HCl}}(1) + \nu_{\text{SiCl}_2}(1)] + \quad (2.24)$$

$$+ \xi_2 \cdot [\nu_{\text{SiCl}_4}(2) + \nu_{\text{H}_2}(2) + \nu_{\text{HCl}}(2) + \nu_{\text{SiCl}_2}(2)] = S.$$

Каждая строка умножается на степень превращения для своей реакции, и строки складываются.

Обратим внимание, что второе слагаемое в знаменателе (2.22), а именно двойная сумма, выражаемая уравнением (2.24), при записи выражения равновесного парциального давления *любого* вещества системы будет одинаковым, поэтому обозначим его как S . Поскольку N_0 (сумма начальных молей) для рассматриваемой системы есть константа, то весь знаменатель уравнения (2.22) при записи выражения равновесного парциального давления для любого вещества одинаков: $Z = N_0 + S$.

В числителе уравнения (2.22) будет меняться только символ вещества. Таким образом,

$$p_{\text{SiCl}_4} = \left[n_{0,\text{SiCl}_4} + \sum_{i=1}^2 (v_{\text{SiCl}_4,i} \xi_i) \right] / Z =$$

$$= [n_{0,\text{SiCl}_4} + v_{\text{SiCl}_4}(1) \cdot \xi_1 + v_{\text{SiCl}_4}(2) \cdot \xi_2] / Z, \quad (2.25)$$

$$p_{\text{H}_2} = [n_{0,\text{H}_2} + v_{\text{H}_2}(1) \cdot \xi_1 + v_{\text{H}_2}(2) \cdot \xi_2] / Z, \quad (2.26)$$

$$p_{\text{HCl}} = [n_{0,\text{HCl}} + v_{\text{HCl}}(1) \cdot \xi_1 + v_{\text{HCl}}(2) \cdot \xi_2] / Z, \quad (2.27)$$

$$p_{\text{SiCl}_2} = [n_{0,\text{SiCl}_2} + v_{\text{SiCl}_2}(1) \cdot \xi_1 + v_{\text{SiCl}_2}(2) \cdot \xi_2] / Z. \quad (2.28)$$

Опять обратим внимание, что правые части уравнений (2.25)–(2.28) отличаются только символом вещества.

В уравнениях (2.27) и (2.28) $v_{\text{HCl}}(2)$ и $v_{\text{SiCl}_2}(1)$ равны нулю, т. к. в уравнении (2.19) отсутствует хлороводород, а в уравнении (2.18) отсутствует дихлорид кремния. Переходим к константам равновесия. Согласно уравнениям (2.20)–(2.28)

$$K_{p,1} =$$

$$= \frac{[n_{0,\text{HCl}} + v_{\text{HCl}}(1) \cdot \xi_1 + v_{\text{HCl}}(2) \cdot \xi_2]^4}{[n_{0,\text{SiCl}_4} + v_{\text{SiCl}_4}(1) \cdot \xi_1 + v_{\text{SiCl}_4}(2) \cdot \xi_2][n_{0,\text{H}_2} + v_{\text{H}_2}(1) \cdot \xi_1 + v_{\text{H}_2}(2) \cdot \xi_2]^2 Z}. \quad (2.29)$$

Величина Z входит в каждое p в знаменателе. В результате Z оказывается в знаменателе с показателем степени, равным алгебраической сумме показателей при p . Так как p возводятся в степени стехиометрических коэффициентов, то показатель степени при Z есть не что иное, как Δv .

Согласно уравнениям (2.21)–(2.28)

$$K_{p,2} = \frac{[n_{0,\text{SiCl}_2} + v_{\text{SiCl}_2}(1) \cdot \xi_1 + v_{\text{SiCl}_2}(2) \cdot \xi_2]^2}{[n_{0,\text{SiCl}_4} + v_{\text{SiCl}_4}(1) \cdot \xi_1 + v_{\text{SiCl}_4}(2) \cdot \xi_2] Z}. \quad (2.30)$$

Подстановка численных значений стехиометрических коэффициентов в уравнения (2.29)–(2.30) облегчается при использовании

стехиометрической матрицы, каковой является величина v_{ji} . Эта матрица может быть представлена в виде следующей таблицы.

Т а б л и ц а 2.1

Стехиометрическая матрица

j	1	2	3	4
Вещество	SiCl ₄	H ₂	HCl	SiCl ₂
$i = 1$ [реакция (1)]	-1	-2	4	0
$i = 2$ [реакция (2)]	-1	0	0	2

Используя данные табл. 2.1 для уравнений (2.29) и (2.30) и учитывая, что $n_{0,\text{HCl}} = 0$ и $n_{0,\text{SiCl}_2} = 0$, получаем

$$K_{p,1} = [(+4) \cdot \xi_1 + 0 \cdot \xi_2]^4 / W, \quad (2.31)$$

где

$$W = [n_{0,\text{SiCl}_4} + (-1) \cdot \xi_1 + (-1) \cdot \xi_2] \cdot [n_{0,\text{H}_2} + (-2) \cdot \xi_1 + (0) \cdot \xi_2]^2 \cdot Z;$$

$$K_{p,2} = [(0) \cdot \xi_1 + (+2) \cdot \xi_2]^2 / \{ [n_{0,\text{SiCl}_4} + (-1) \cdot \xi_1 + (-1) \cdot \xi_2] \cdot Z \}. \quad (2.32)$$

Теперь по уравнению (2.24) вычислим величину S :

$$S = \xi_1 \cdot [(-1) + (-2) + (+4) + 0] + \xi_2 \cdot [(-1) + 0 + 0 + (+2)] = \xi_1 + \xi_2.$$

Записываем исходный состав смеси:

$$N_0 = \sum_{j=1}^m n_{0,j} = n_{0,\text{SiCl}_4} + n_{0,\text{H}_2}.$$

Величину S подставим в выражение для $Z = N_0 + S$. Будем иметь

$$Z = n_{0,\text{SiCl}_4} + n_{0,\text{H}_2} + \xi_1 + \xi_2.$$

Теперь правые части уравнений для констант равновесия известны, и нужно решить систему из двух уравнений с двумя неизвестными ξ_1 и ξ_2 :

$$K_{p,1} = \frac{(4\xi_1)^4}{(n_{0,\text{SiCl}_4} - \xi_1 - \xi_2)(n_{0,\text{H}_2} - 2\xi_1)^2(n_{0,\text{SiCl}_4} + n_{0,\text{H}_2} + \xi_1 + \xi_2)}, \quad (2.33)$$

$$K_{p,2} = \frac{(2\xi_2)^2}{(n_{0,\text{SiCl}_4} - \xi_1 - \xi_2)(n_{0,\text{SiCl}_4} + n_{0,\text{H}_2} + \xi_1 + \xi_2)}. \quad (2.34)$$

Напомним, что

$$K_{p,1} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{T,1}}{RT}\right); \quad K_{p,2} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{T,2}}{RT}\right).$$

Если принять $n_{0,\text{SiCl}_4} = 1$, то $n_{0,\text{H}_2}/n_{0,\text{SiCl}_4} = N$ (избыток водорода). Величину избытка N можно выразить либо через исходные количества молей, либо через исходные парциальные давления:

$$N = n_{0,\text{H}_2}/n_{0,\text{SiCl}_4} = p_{0,\text{H}_2}/p_{0,\text{SiCl}_4}.$$

После этого наша система уравнений примет следующий окончательный вид:

$$K_{p,1} = \frac{(4\xi_1)^4}{(1 - \xi_1 - \xi_2)(N - 2\xi_1)^2(1 + N + \xi_1 + \xi_2)}, \quad (2.35)$$

$$K_{p,2} = \frac{(2\xi_2)^2}{(1 - \xi_1 - \xi_2)(1 + N + \xi_1 + \xi_2)}. \quad (2.36)$$

Поделим (2.35) на (2.36):

$$K_{p,1}/K_{p,2} = \frac{(4\xi_1)^4}{4\xi_2^2(N - 2\xi_1)^2}.$$

Отсюда

$$\xi_2 = \left[\frac{(4^3\xi_1)^4}{(N - 2\xi_1)^2} \right]^{1/2}. \quad (2.37)$$

Из уравнения (2.35)

$$\xi_1 = 1 - \xi_2 - \frac{(4\xi_1)^4}{(N - 2\xi_1)^2(1 + N + \xi_1 + \xi_2)K_{p,1}}. \quad (2.38)$$

Последнее уравнение после подстановки (2.37) в (2.38) решается методом последовательных приближений.

После того как степени полноты реакции определены, находят равновесные давления:

$$p_{\text{SiCl}_4} = p_{0,\text{SiCl}_4} \cdot (1 - \xi_1 - \xi_2),$$

$$p_{\text{HCl}} = 4 \cdot p_{0,\text{SiCl}_4} \cdot \xi_1,$$

$$p_{\text{SiCl}_2} = 2 \cdot p_{0,\text{SiCl}_4} \cdot \xi_2,$$

$$p_{\text{H}_2} = 1 - p_{\text{SiCl}_4} - p_{\text{HCl}} - p_{\text{SiCl}_2}.$$

3. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ ПРИБЛИЖЕННЫМИ МЕТОДАМИ

3.1. РАСЧЕТ СТАНДАРТНОЙ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ

Как уже указывалось, под стандартной теплотой образования понимают тепловой эффект реакции образования соединения из простых веществ в стандартных условиях, т. е. при температуре 298,15 К и давлении 101 кПа. Отсюда следует, что теплота образования простых веществ в стандартных условиях равна нулю. Иногда в справочниках, например в [3.1], в графе теплота образования и для простых веществ можно встретить величины, отличные от нуля. Следует помнить, что в этом случае речь идет о так называемой теплоте атомизации – теплоте образования одноатомных газов из элемента в стандартных условиях.

В основе расчетного определения теплоты образования чаще всего лежит принцип сравнительного расчета – сопоставление значений теплот образования однотипных соединений. Однотипными называют соединения, имеющие одинаковую стехиометрическую формулу и различающиеся лишь одним элементом, причем эти элементы из одной и той же подгруппы Периодической системы.

Некоторые методы оценки стандартной теплоты образования весьма чувствительны к явлению, известному в литературе под названием вторичной периодичности. Оно заключается в нарушении монотонного изменения свойств однотипных соединений в пределах одной подгруппы Периодической системы. Впервые это явление описано Бироном [3.2]; оно подробно рассмотрено Щукаревым [3.3] и Григоровичем [3.4] на основе анализа особенностей строения элек-

тронных оболочек атомов и объяснено эффектом упрочнения связи s -электронов с ядром при наличии в атоме плохо экранирующих d - и f -оболочек.

Трудно дать общие рекомендации, позволяющие предсказывать наличие или отсутствие вторичной периодичности в каждом конкретном случае, т. к. отклонения свойств групповых аналогов по-разному проявляются в разных типах соединений (фториды, хлориды, бромиды и т. п.) из-за специфического поляризующего действия аниона. Тем не менее рассмотрим некоторые закономерности, которым подчиняется данное явление. Вторичная периодичность резко проявляется у поливалентных элементов, причем особенно ярко у соединений с высшей валентностью. Более заметно она проявляется также у элементов, принадлежащих нечетным рядам Периодической системы, а в пределах одной группы – у элементов главной подгруппы. Элементы главных подгрупп, принадлежащие ко вторым и третьим рядам Периодической системы, наиболее сильно отклоняются в своем поведении от других элементов рассматриваемой подгруппы. В работе [3.5] предложена классификация химических аналогов, основанная на электронно-структурном подобии элементов, которая может облегчить выбор однотипных соединений. Однако эта схема не является универсальной: в зависимости от того, сколько внешних электронных оболочек выбираются для сопоставления, ряд аналогов включает то или иное число элементов. На практике при оценке теплоты образования требования, предъявляемые к однотипности соединений, во многих случаях оказываются менее жесткими, чем те, которые вытекают из вышеупомянутой классификации.

Метод Беркенгейма. В основе метода лежит известное правило Менделеева (правило полусумм), согласно которому численное значение физико-химического свойства соединения равно среднему арифметическому от величин, относящихся к соединениям, соседним с данным в подгруппе или ряду Периодической системы. В последнем случае из-за различной стехиометрии расчет теплового эффекта ведут на эквивалентные количества.

Сопоставляемые соединения могут иметь либо общий катион, либо общий анион. Например, для бромида магния теплота образования может быть вычислена как среднее арифметическое от теплот образования бромидов бериллия и кальция. В то же время она может быть получена как полусумма теплот образования хлорида и иодида магния.

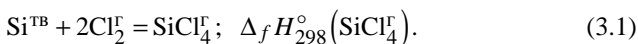
Впервые правило Менделеева к оценке теплот образования применил Беркенгейм [3.6]. Он же отметил и отклонения от этого правила, обусловленные явлением вторичной периодичности. Если не принимать во внимание элементы второго и третьего рядов Периодической системы, принадлежащие к главным подгруппам, то по методу Беркенгейма можно достаточно точно оценивать теплоту образования. Для 120 рассмотренных нами соединений точность метода составила $\pm 7,5\%$.

В качестве иллюстрации приведем данные по ошибке расчета методом Беркенгейма стандартной теплоты образования соединений калия, используя в качестве однотипных веществ соответствующие соединения натрия и рубидия (все данные по теплотам образования взяты из [3.7]):

Тип соединения	Ошибка, %	Тип соединения	Ошибка, %
KN	6,6	K ₂ SO ₄	-2,0
KF	-0,9	KNO ₃	-3,1
KCl	-3,5	K ₂ CO ₃	-1,1
KBr	-4,6	KHCO ₃	-3,1
KI	-6,3	K ₂ O	-3,4
K ₂ S	-14,2	K ₂ O ₂	-5,3
K ₂ SiO ₃	-0,7	KO ₂	-3,6
K ₂ CrO ₄	-2,0	KNbCl ₆	-0,7
K ₂ MoO ₄	-0,6	KTaCl ₆	-0,9

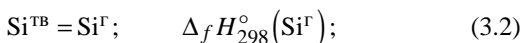
Расчет теплоты образования по энергиям связи. Синтез соединений из простых веществ можно отождествить с процессом последовательного перевода элементов в одноатомные газы и образования из них газообразного соединения. Первый этап связан с затратой энергии на разрыв связей, а второй – с выделением энергии образования новых связей.

Рассмотрим соотношение между теплотой образования и энергией связи на примере тетрахлорида кремния SiCl_4 . Теплота образования этого соединения есть тепловой эффект реакции

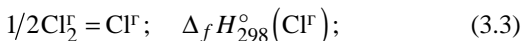


Образование SiCl_4 возможно и другим путем:

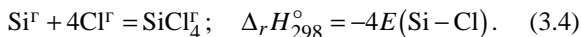
а) атомизация кремния



б) атомизация хлора



в) образование SiCl_4 из одноатомных газов



Последний тепловой эффект равен энергии образования четырех связей $\text{Si}-\text{Cl}$. Поскольку энергия при этом выделяется (теряется системой), она записывается со знаком минус. Если уравнение (3.3) умножить на 4 и сложить последние три уравнения, то получится исходное уравнение (3.1). Таким образом, по закону Гесса

$$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{SiCl}_4^{\text{r}}) = \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Si}^{\text{r}}) + 4\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Cl}^{\text{r}}) - 4E(\text{Si}-\text{Cl}).$$

В общем случае теплота образования любого газообразного соединения может быть рассчитана по формуле

$$\Delta_f H_{298}^{\circ} = \sum n_i \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Э}^{\text{r}}) - \sum m_i E_i, \quad (3.5)$$

где $\Delta_f H_{298}^\circ (\text{Э}^\circ)$ – теплоты атомизации элементов; n – число атомов; m – число связей.

Данные по энергиям связи приводятся в справочной литературе [3.8, 3.9]. Часто энергия связи в двухатомных молекулах характеризуется энергией диссоциации молекулы при абсолютном нуле D_0 . При абсолютном нуле численные значения энергии диссоциации и теплоты диссоциации совпадают, при $T > 0$ эти величины связаны соотношением

$$D_T = D_0 + \int_0^T \Delta C_p dT.$$

Поскольку рассматриваемые термодинамические характеристики относятся к реакции $AB \rightarrow A + B$, то $\Delta C_p = C_p(A) + C_p(B) - C_p(AB)$.

Для A и B как одноатомных газов $C_p = (5/2)R$, для AB при «замороженных» колебаниях $C_p = (7/2)R$. В этом случае получаем верхний предел энергии диссоциации AB при 298 К:

$$D_{298} = D_0 + \int_0^{298} (3/2)RdT = D_0 + \frac{3}{2}R \cdot 298.$$

Если колебания полностью возбуждены, то $C_p(AB) = (9/2)R$. Тогда нижний предел энергии диссоциации:

$$D_{298} = D_0 + (1/2)R \cdot 298.$$

Таким образом, возможная ошибка, связанная с неопределенностью ΔC_p , в худшем случае составит $(R \cdot 298)$ (разность верхнего и нижнего пределов), т. е. будет невелика.

Данные по энергиям связей, полученные из разных соединений, могут значительно различаться, т. е. точность расчета теплоты образования по энергиям связей в значительной степени зависит от выбора исходных данных.

Наиболее точная оценка получается в том случае, если сопоставляются соединения, имеющие одинаковую структуру и близкие по своим свойствам атомы [3.10]. Например, пусть требуется определить теплоту образования BFCl_2 . В этом случае целесообразно исходить из предположения о том, что $E(\text{B}-\text{Cl})_{\text{BFCl}_2} = E(\text{B}-\text{Cl})_{\text{BCl}_3}$, $E(\text{B}-\text{F})_{\text{BFCl}_2} = E(\text{B}-\text{F})_{\text{BF}_3}$.

Тогда

$$\sum m_i E(\text{BFCl}_2) = E(\text{B}-\text{F})_{\text{BF}_3} + 2E(\text{B}-\text{Cl})_{\text{BCl}_3},$$

причем

$$E(\text{B}-\text{F}) = (1/3)D(\text{BF})_3; \quad E(\text{B}-\text{Cl}) = (1/3)D(\text{BCl})_3.$$

Таким образом, в соответствии с уравнением (3.5)

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{BFCl}_2) = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{B}^\Gamma) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{F}^\Gamma) + 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Cl}^\Gamma) - E(\text{B}-\text{F}) - 2E(\text{B}-\text{Cl}).$$

Следует отметить, что проведенное выше сопоставление энергии связи позволяет установить соотношение между теплотами образования рассматриваемых соединений.

Так как

$$D(\text{BFCl})_2 = (1/3)D(\text{BF})_3 + (2/3)D(\text{BCl})_3,$$

то

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{BFCl}_2) = (1/3)\Delta_f H_{298}^\circ(\text{BF})_3 + (2/3)\Delta_f H_{298}^\circ(\text{BCl})_3.$$

Полученное по такой методике значение теплоты образования близко к экспериментальному [3.10]. Если энергия связи получена из соединения, по своим структуре и свойствам достаточно удаленного от исследуемого, расчет теплоты образования по обобщенному уравнению (3.5) может давать большую погрешность. Произведенные нами расчеты для 100 произвольно выбранных соединений дали среднеквадратическое отклонение $\pm 20\%$.

Правило термохимической логарифмики. Капустинский установил, что для однотипных соединений элементов одного ряда или одной подгруппы Периодической системы наблюдается линейная зависимость между $\Delta_f H_{298}^\circ / w$ (w – валентность элемента) и логарифмом порядкового номера элемента в Периодической системе Z :

$$\Delta_f H_{298}^\circ / w = a \cdot \ln Z + b,$$

где a и b – эмпирические постоянные. Для нахождения теплоты образования исследуемого соединения строят график $\Delta_f H_{298}^\circ / w - \ln Z$ для нескольких однотипных соединений и методом наименьших квадратов рассчитывают постоянные a и b .

По данным, имеющимся в литературе [3.2, 3.11, 3.12], правило термохимической логарифмики обладает невысокой точностью и связано с существенными ограничениями. Во-первых, указанной корреляции плохо следуют элементы, находящиеся в начале периодов Периодической системы. Во-вторых, в пределах одной подгруппы некоторые элементы могут обнаруживать большие отклонения от линейной зависимости из-за явления вторичной периодичности. Поскольку последнее характерно для многовалентных элементов, правило термохимической логарифмики дает достаточно надежные результаты только для соединений низшей валентности. Наконец, это правило не применимо к жидким и газообразным соединениям.

В работе [3.5] предпринята попытка уточнения правила термохимической логарифмики путем замены порядкового номера элемента эквивалентным ионизационным потенциалом. Последний равен отношению суммы первых ионизационных потенциалов катиона и аниона к номеру группы Периодической системы. Однако и в этом случае правило логарифмики остается весьма чувствительным ко вторичной периодичности, учет которой более затруднен, чем в методе Беркенгейма, поскольку требует рассмотрения большого числа исходных однотипных соединений.

Методы, основанные на расчете теплоты атомизации. Для газообразных соединений можно использовать вариант метода сравнительного расчета, основанный на существовании линейной зависимости между теплотой атомизации однотипных веществ и каким-либо коррелирующим параметром [3.13].

Теплотой атомизации называют тепловой эффект реакции разложения соединения на простые вещества:

$$KA_n^\Gamma = K^\Gamma + nA^\Gamma.$$

Как видно из последнего уравнения, теплота атомизации (ΔH^*) связана со стандартной теплотой образования уравнением

$$\Delta H^*(KA_n) = \Delta_f H_{298}^\circ(K^\Gamma) + n\Delta_f H_{298}^\circ(A^\Gamma) - \Delta_f H_{298}^\circ(KA_n^\Gamma)$$

или

$$\Delta H^*(KA_n) = \Delta H^*(K^\Gamma) + n\Delta H^*(A^\Gamma) - \Delta_f H_{298}^\circ(KA_n^\Gamma). \quad (3.6)$$

Теплоты атомизации элементов (стандартные теплоты образования простых веществ в состоянии одноатомного идеального газа) приводятся в табл. 3.1. Следует отметить, что в литературе [3.7, 3.14, 3.15] для многих элементов приводятся разные численные значения теплоты атомизации. В большинстве случаев это не имеет существенного значения для оценки теплоты образования, т. к. теплота атомизации элемента выступает в качестве начала отсчета теплот атомизаций разных соединений одного и того же элемента. Выбор численных значений теплот атомизаций элементов для табл. 3.1 осуществлен на основе четко проявляющейся корреляции между величиной ΔH^* и порядковым номером элемента в Периодической системе.

В качестве коррелирующего параметра для теплоты атомизации соединения используют такие характеристики, как электроотрицательность галогена [3.15], а также порядковый номер элемента, являющегося в соединении катионом или анионом [3.16].

Т а б л и ц а 3.1

Теплоты атомизации простых веществ

Элемент	ΔH^* , кДж·моль ⁻¹	Элемент	ΔH^* , кДж·моль ⁻¹	Элемент	ΔH^* , кДж·моль ⁻¹
Al	325	Hg	61	Rh	555
As	300	I	107	Ru	655
B	560	In	240	S	275
Ba	180	Ir	670	Sb	266
Be	326	Mg	147	Sc	377
Bi	209	Mn	280	Se	232
Br	112	Mo	660	Si	440
C	715	N	470	Sn	300
Ca	177	Nb	730	Ta	782
Cd	122	Ni	430	Tc	660
Cl	121	Np	500	Te	190
Co	428	O	250	Th	590
Cr	400	Os	790	Ti	470
Cu	339	P	330	U	530
F	79	Pb	195	V	535
Fe	417	Pd	372	W	850
Ga	280	Po	130	Zn	130
Ge	377	Pt	565	Zr	610
H	218	Pu	350		
Hf	621	Re	775		

Т а б л и ц а 3.2

Коррелирующие параметры галогенов

Параметр	Галоген			
	F	Cl	Br	I
Порядковый номер Z_A	9	17	35	53
Электроотрицательность, эВ	4	3,3	3,0	2,66
Ковалентный радиус, нм	0,064	0,099	0,114	0,133

Нами установлено, что надежная оценка стандартной теплоты образования достигается и в том случае, если теплоту атомизации откладывать в функции ковалентного радиуса галогена. Численные

значения разных коррелирующих параметров для галогенов приводятся в табл. 3.2.

Последовательность расчета стандартной теплоты образования в этом случае такова. Выбирают соединения, однотипные исследуемому, теплоты образования которых известны. По уравнению (3.6) вычисляют теплоты атомизации этих веществ и наносят на график в функции одного из вышеуказанных коррелирующих параметров. Убедившись в существовании линейной зависимости, обрабатывают прямую методом наименьших квадратов и по известному значению коррелирующего параметра для исследуемого соединения определяют теплоту его атомизации. Далее с помощью уравнения (3.6) теплоту атомизации пересчитывают на стандартную теплоту образования.

Точность оценки стандартной теплоты образования при использовании в качестве коррелирующего параметра порядкового номера элемента составляет $\pm 15\%$, а при использовании электроотрицательности галогена или ковалентного радиуса – $\pm 5\%$. Следует отметить, что первый из перечисленных методов, несмотря на меньшую точность, обладает большей универсальностью, т. к. позволяет варьировать в однотипных соединениях не только анион, но и катион.

Ввиду крайней ограниченности экспериментальных данных по стандартным теплотам образования жидких соединений, использование метода сравнительного расчета $\Delta_f H_{298}^\circ$ для жидкого состояния вещества сопряжено с серьезными трудностями. В этом случае целесообразно сначала оценить стандартную теплоту образования газообразного соединения, а затем пересчитать ее на жидкое состояние по известному термодинамическому уравнению

$$\Delta_f H_{298}^\circ(KA_n^{\text{ж}}) = \Delta_f H_{298}^\circ(KA_n^{\text{г}}) - \Delta_{\text{исп}} H_{298}^\circ. \quad (3.7)$$

Последнее слагаемое в (3.7) можно вычислить, зная теплоту испарения вещества в точке кипения ($\Delta_{\text{кип}} H^\circ$):

$$\Delta_{\text{исп}} H_{298}^{\circ} = \Delta_{\text{кип}} H^{\circ} + \int_{T_{\text{кип}}}^{298} \Delta C_p dT, \quad (3.8)$$

где $\Delta C_p = C_p^{\text{п}} - C_p^{\text{ж}}$.

Данные о теплоемкостях могут быть экспериментальными либо найденными приближенными методами (см. ниже).

Теплота образования сложных соединений. В работе [3.17] предложен метод расчета теплоты образования соединений, которые можно представить в виде сложного оксида (алюминаты, хроматы, вольфраматы, сульфаты и т. п.). Стехиометрический состав соединения можно представить в виде $bB \cdot dD$, где B – основной оксид, а D – кислотный оксид (b и d – количество молей оксидов).

Поскольку тепловой эффект реакции $bB + dD = bB \cdot dD$ в стандартных условиях равен

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = -b\Delta_f H_{298}^{\circ}(B) - d\Delta_f H_{298}^{\circ}(D) + \Delta_f H_{298}^{\circ}(bB \cdot dD),$$

то стандартная теплота исследуемого соединения определяется из равенства

$$\Delta_f H_{298}^{\circ}(bB \cdot dD) = b\Delta_f H_{298}^{\circ}(B) + d\Delta_f H_{298}^{\circ}(D) + \Delta_r H_{298}^{\circ}. \quad (3.9)$$

Тепловой эффект $\Delta_r H_{298}^{\circ}$ рассчитывается по формуле

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = -4,19 \cdot d / (K - A)^n, \quad (3.10)$$

где K – параметр катиона в основном оксиде; A – параметр аниона соединения; d – число молекул кислотного оксида; n – показатель степени, определяемый типом аниона соединения. Например, для $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ расшифровываем: K – параметр Fe^{3+} , A – параметр SO_4^{2-} . Параметры, входящие в формулу (3.10), представлены в табл. 3.3.

Теплота образования твердых двойных соединений поливалентных элементов. Хишам и Бенсон установили [3.18, 3.19], что для бинарных соединений поливалентных соединений существует

линейная корреляция между величинами $\lg[-\Delta_f H_{298}^\circ(KA_z)/z]$ и z (числом атомов аниона, приходящихся на один атом катиона). В основе расчета стандартной теплоты образования твердых бинарных соединений по этому методу лежит уравнение

$$\lg[-\Delta_f H_{298}^\circ(KA_z)/z] = a - b \cdot z, \quad (3.11)$$

где a и b – индивидуальные постоянные двойной системы (табл. 3.4). По данным авторов, для 70 из 90 исследованных систем средняя точность оценки теплоты образования составила ± 10 кДж·моль⁻¹.

Метод Лотье – Карапетьянца. В основе метода лежит сопоставление теплот образования в двух рядах однотипных соединений. Лотье [3.20] впервые указал на линейный характер такой зависимости, а Карапетьянец [3.21] на многочисленных примерах показал, что оценка теплоты образования таким способом дает погрешность, сравнимую с экспериментальной. Преимуществом метода является малая чувствительность к явлению вторичной периодичности. Это существенно расширяет круг соединений, который может быть выбран в качестве исходных данных для оценки теплоты образования исследуемого вещества.

Как уже отмечалось, однотипными называют соединения, имеющие одинаковую стехиометрическую формулу и различающиеся лишь одним элементом, причем эти элементы принадлежат к одной и той же подгруппе Периодической системы. Для жидкостей критерий однотипности должен быть дополнен условием близости характера межмолекулярного взаимодействия сопоставляемых веществ, оцениваемого с помощью ψ -фактора (см. пример 3.16).

Рекомендации. Наиболее точную оценку стандартной теплоты образования обеспечивают методы сравнительного расчета. При наличии данных о достаточном (минимум семи) числе однотипных соединений оценку теплоты образования целесообразно вести по методу Лотье – Карапетьянца, а при недостатке исходных данных – по методам, основанным на расчете теплоты атомизации.

Если для исследуемого соединения можно подобрать однотипные вещества с известными теплотами образования, принимая во внимание положение элементов в Периодической системе и явление вторичной периодичности, то для оценки теплоты образования можно использовать метод Беркенгейма. В случае сложных оксидов предпочтение следует отдать методу, основанному на суммировании теплот образования простых оксидов. Для твердых соединений поливалентных элементов хорошие результаты дает метод Хишама и Бенсона.

Ниже рассматриваются примеры расчетов по рассмотренным методам. Во всех примерах (если об этом не сказано особо) экспериментальные значения свойств взяты из [3.7].

Т а б л и ц а 3.3

К расчету теплового эффекта $\Delta_r H_{298}^\circ$ (кДж) по уравнению (3.10)

K – параметр катиона, A – параметр аниона, n – показатель степени

Ион	K	Ион	K	Ион	K	Ион	A	n
Ag^+	8,97	Cu^+	4,08	Ni^{2+}	7,46	SO_4^{2-}	-9,77	1,45
Al^{3+}	4,37	Cu^{2+}	4,53	Pb^{2+}	9,34	CO_3^{2-}	0	1,43
Ba^{2+}	18,18	Fe^{2+}	8,25	Rb^+	24,60	SO_3^{2-}	-2,60	1,44
Be^{2+}	4,93	Fe^{3+}	4,29	Sb^{3+}	3,24	$\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$	7,45	1,39
Bi^{3+}	7,75	K^+	23,73	Sn^{4+}	1,41	CrO_4^{2-}	0,13	1,43
Ca^{2+}	13,10	Li^+	15,39	Sr^+	15,74	$\text{V}_2\text{O}_6^{2-}$	1,55	1,40
Cd^{2+}	8,53	Mg^{2+}	8,68	Th^{4+}	7,73	TiO_3^{2-}	5,13	1,40
Ce^{2+}	9,05	Mn^{2+}	9,10	U^{4+}	6,79	WO_4^{2-}	0,87	1,48
Co^{2+}	8,95	Mn^{3+}	5,47	Zn^{2+}	6,56	MoO_4^{2-}	-2,87	1,38
Cs^+	25,31	Na^+	19,97	Zr^{4+}	9,87	$\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$	5,24	1,38

К расчету стандартной теплоты образования твердых двойных соединений поливалентных элементов по уравнению (3.11)

Система	<i>a</i>	<i>b</i>	Система	<i>a</i>	<i>b</i>
Au–Sn	1,660	0,1683	Fe–Si	2,102	0,274
As–O	2,448	0,073	K–As	2,2255	0,2118
Ba–N	2,437	0,250	Li–Sb	2,1388	0,2058
Ca–Pb	2,401	0,258	Li–Hg	2,0603	0,1638
Ca–Si	2,474	0,297	Li–Sn	2,4408	0,5938
Ce–S	2,872	0,190	Mg–Zn	1,4135	0,2035
Co–Al	2,129	0,132	Mg–Y	1,873	0,476
Co–As	1,685	0,101	Mg–Zn	1,280	0,040
Co–Sb	1,713	0,127	Mn–O	0,800	0,178
Co–Si	2,205	0,226	Mo–Cl	2,2595	0,0465
Co–Te	1,980	0,081	Mo–Si	2,0499	0,1414
Cr–C	1,9178	0,455	Na–As	2,3279	0,3029
Cr–F	2,7114	0,0511	Na–Hg	1,7661	0,1041
Cr–O	2,842	0,183	Na–Te	2,6965	0,349
Cr–O*	2,856	0,188	Nb–Be	1,516	0,047
Cr–Si	2,0788	0,2059	Nb–Cl	2,4104	0,0418
Cu–Al	1,974	0,341	Nb–Ge	2,1534	0,2569
Cu–Se	1,890	0,280	Nb–O	2,632	0,019
Eu–O	2,834	0,060	Ni–S	2,183	0,268
Fe–Al	1,734	0,059	Ni–Te	1,782	0,100
Fe–O	2,396	–0,033	Pd–S	2,0024	0,1722
Fe–P	2,251	0,136	Pr–O	3,089	0,206
Fe–S	2,025	0,039	Pb–O	2,528	0,198
Pt–Br	1,6354	0,0104	U–Bi	2,500	0,402
Pt–Cl	1,8255	0,015	U–Br	2,6445	0,0865
Rb–Sb	2,2682	0,2706	U–C	2,058	0,151
Sb–O	2,520	0,088	U–Cl	2,695	0,073
Sb–O*	2,6284	0,1358	U–F	2,912	0,058
Se–O	2,672	0,306	U–Ga	1,5815	0,0165
Sr–Bi	2,753	0,472	U–N	2,587	0,130

Продолжение табл. 3.4

Система	a	b	Система	a	b
Sr-Sb	2,756	0,498	U-O	2,979	0,123
Ta-Cl	2,318	0,0172	U-P	2,640	0,228
Ti-Al	2,0027	0,1036	U-S	2,686	0,140
Ti-Br	2,438	0,061	U-Sb	2,302	0,178
Ti-O	2,779	0,053	U-Si	2,112	0,157
Ti-O*	2,797	0,062	V-O	2,742	0,096
Ti-Si	2,4488	0,3143	V-O*	2,783	0,116
Th-O	2,0511	0,0941	V-Si	2,0956	0,0412
Th-Fe	1,7163	0,0693	W-Cl	2,174	0,0295
Th-Ge	2,0277	0,1186	W-O	2,509	0,020
Th-Ni	1,9997	0,0638	Y-H	2,2185	0,089
Th-S	2,7915	0,1515	Y-Zn	1,8473	0,0353
Th-Si	2,2384	0,1607	Zr-Cl	1,8029	0,0105
U-Al	1,740	0,057	Zr-Si	2,4613	0,2786
U-B	1,9588	0,0368			

Примечание: * – $z > 1,5$.

Пример 3.1. Определить теплоты образования твердых тетра-хлорида ниобия и селенида кобальта методом Беркенгейма.

Для ниобия в качестве соседних элементов выбираем цирконий и молибден. Для тетрахлоридов этих элементов стандартные теплоты образования соответственно равны $-980,5$ и $-480,6$ кДж·моль $^{-1}$. Теплота образования тетрахлорида циркония в этом случае будет равна, кДж·моль $^{-1}$:

$$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NbCl}_4^{\text{TB}}) = -(980,5 + 480,6)/2 = -730,6 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Отклонение от экспериментального значения ($-695,0$) составляет $-5,1\%$.

Для селенида кобальта в качестве однотипных соединений выберем соединения с общим катионом. Тогда для Se соседними элементами будут S и Te. Стандартные теплоты образования CoS_2

и CoTe_2 соответственно равны $-107,2$ и $-81,6$ кДж·моль $^{-1}$. По методу Беркенгейма

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CoSe}_2^{\text{TB}}) = -(107,2 + 81,6)/2 = -94,4 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Отклонение от экспериментального значения ($-92,5$) составляет $-2,0\%$.

Пример 3.2. Определить стандартную теплоту образования $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.

Это соединение можно представить как образованное двумя оксидами: $3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Расчет теплоты образования будем вести по формулам (3.9) и (3.10). Для нашего соединения $b = 3$, $d = 1$, A – параметр $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$ (табл. 3.3). Стандартные теплоты образования оксидов равны, кДж·моль $^{-1}$: $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{BaO}) = -582,0$; $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1666,3$. По формуле (3.10) и данным табл. 3.3

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -4,19(18,18 - 5,24)^{1,38} = -143,4 \text{ кДж.}$$

По формуле (3.9)

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6) &= 3(-582) + (-1666,3) - 143,4 = \\ &= -3555,6 \text{ кДж·моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Отклонение от экспериментального значения (-3521) составляет $-1,0\%$.

Пример 3.3. Определить стандартную теплоту образования жидкого тетрахлорида германия. Определим сначала теплоту образования газообразного тетрахлорида германия, а потом пересчитаем ее на жидкое состояние. Для оценки $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{GeCl}_4^{\text{I}})$ воспользуемся корреляцией между теплотой атомизации и порядковым номером элемента, играющего в соединении роль катиона. Выберем в качестве однотипных соединений тетрахлорида германия тетрахлориды следующих элементов IV группы Периодической системы: кремния,

олова и свинца. Теплоты образования газообразных тетрахлоридов этих элементов соответственно равны, кДж·моль⁻¹: -655, -472, -314.

ΔH^* , кДж·моль⁻¹

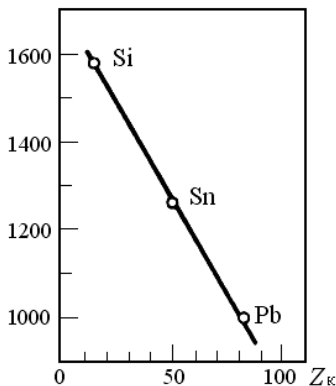


Рис. 3.1. Зависимость между теплотой атомизации тетрагидридов кремния, олова и свинца (кДж·моль⁻¹) и атомным номером элемента, играющим в соединении роль катиона

Сначала вычислим теплоту атомизации этих соединений по формуле (3.6), которая для нашего случая принимает вид

$$\Delta H^*(\text{ЭCl}_4^r) = \Delta H^*(\text{Э}) + 4\Delta H^*(\text{Cl}) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{ЭCl}_4^r). \quad (3.12)$$

Подставим в (3.12) следующие значения теплот атомизации элементов (см. табл. 3.1), кДж·моль⁻¹: $\Delta H^*(\text{Cl}) = 121$, $\Delta H^*(\text{Si}) = 440$, $\Delta H^*(\text{Sn}) = 300$, $\Delta H^*(\text{Pb}) = 195$. Тогда для теплот атомизации SiCl_4 , SnCl_4 и PbCl_4 получим, кДж·моль⁻¹:

$$\begin{aligned} \Delta H^*(\text{SiCl}_4) &= 440 + 4 \cdot 121 + 665 = 1579, \\ \Delta H^*(\text{SnCl}_4) &= 300 + 4 \cdot 121 + 472 = 1256, \\ \Delta H^*(\text{PbCl}_4) &= 195 + 4 \cdot 121 + 314 = 993. \end{aligned}$$

С учетом того, что порядковые номера кремния, олова и свинца соответственно равны 14, 50 и 82, строим график зависимости ΔH^* от Z_k . Как видно из рис. 3.1, между этими величинами наблюдается линейная зависимость. Для уравнения $\Delta H^* = aZ_k + b$ методом наименьших квадратов находим параметры линейной зависимости: $a = -8,590$ и $b = 1695$. Подставляя в полученное уравнение $Z_k(\text{Ge}) = 32$, находим $\Delta H^*(\text{GeCl}_4) = 1420$ кДж·моль⁻¹.

Из уравнения (3.12) следует, что

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^\circ(\text{GeCl}_4^r) &= \Delta H^*(\text{Ge}) + 4\Delta H^*(\text{Cl}) - \Delta H^*(\text{GeCl}_4^r) = \\ &= 377 + 4 \cdot 121 - 1420 = -559 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Отклонение от экспериментального значения (–505) составляет –10,7%.

Теперь пересчитаем теплоту образования газообразного тетра-хлорида германия на жидкое состояние. Для этого потребуются сведения о температуре кипения GeCl_4 , теплоте испарения в точке кипения, теплоемкостях жидкой и паровой фаз вещества. Эти характеристики для тетрахлорида германия известны [3.22]: $T_{\text{кип}} = 356,25 \text{ К}$, $\Delta_{\text{кип}} H^\circ = 31,36 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $C_p^{\text{ж}} = 157,1 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$, $C_p^{\text{п}} = 106,59 + 1,34 \cdot 10^{-3} T + 9,67 \cdot 10^5 T^{-2}$, $\text{Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$. По уравнению (3.8) рассчитываем теплоту испарения тетрахлорида германия при $T_{\text{кип}} = 298 \text{ К}$:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{исп}} H_{298}^\circ &= \Delta_{\text{кип}} H^\circ + \int_{356}^{298} \Delta C_p dT = \\ &= 31360 + \int_{356}^{298} (106,59 + 1,34 \cdot 10^{-3} T + 9,67 \cdot 10^5 T^{-2} - 157,1) dT = \\ &= 31360 + 3510 = 34,87 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Стандартную теплоту образования жидкого тетрахлорида германия найдем с помощью уравнения (3.7):

$$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{GeCl}_4^{\text{ж}}) = -559 - 34,87 = -594 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Последнее значение записано с учетом погрешности искомой величины. Отклонение от экспериментального значения (–540) составляет –10,3%.

Пример 3.4. Определить стандартную теплоту образования газообразного трихлорида бора BCl_3 .

Воспользуемся корреляцией между теплотой атомизации и ковалентным радиусом галогена в ряду однотипных галогенидов бора. Для газообразных тригалогенидов бора стандартные теплоты образования соответственно равны, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$: –1135 для BF_3 , –204 для BBr_3 и 70 для BI_3 . Исходя из этих значений, а также теплот атомиза-

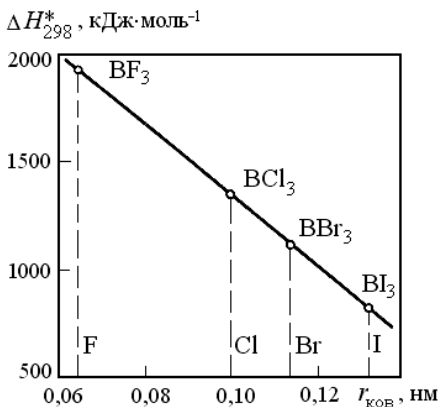


Рис. 3.2. Зависимость между теплотой атомизации тригалогенидов бора (кДж·моль⁻¹) и ковалентным радиусом галогена

ции бора и галогенов (табл. 3.1), с помощью уравнения (3.6) рассчитываем теплоты атомизации галогенидов бора, кДж·моль⁻¹: 1932 для BF₃, 1100 для BBr₃ и 810 для BI₃.

Полученные значения теплот атомизации наносим на график в функции ковалентного радиуса галогена (рис. 3.2).

Убедившись в наличии линейной зависимости, производим обработку уравнения прямой методом

наименьших квадратов:

$$\Delta H^* = ar_{\text{ков}} + b, \text{ где } a = -16338 \text{ и } b = 2974,4.$$

По значению ковалентного радиуса хлора $r_{\text{ков}} = 0,099$ нм определяем теплоту атомизации трихлорида бора, кДж·моль⁻¹:

$$\Delta H^*(\text{BCl}_3) = -16338 \cdot 0,099 + 2974,4 = 1357.$$

Из уравнения (3.6) следует, что

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^\circ(\text{BCl}_3^r) &= \Delta H^*(\text{B}) + 3\Delta H^*(\text{Cl}) - \Delta H^*(\text{BCl}_3) = \\ &= 560 + 3 \cdot 121 - 1357 = -434 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Отклонение от экспериментального значения (-420) составляет -3,3%.

Пример 3.5. Определить стандартную теплоту образования газообразного трихлоридброма титана TiBrCl₃.

Основываясь на предположении о том, что энергия связи Ti-Cl в исследуемом соединении равна энергии аналогичной связи в молеку-

ле TiCl_4 , а энергия связи $\text{Ti}-\text{Br}$ в исследуемом соединении равна энергии аналогичной связи в молекуле TiBr_4 , можно считать, что

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{TiBrCl}_3) = (1/4)\Delta_f H_{298}^\circ(\text{TiBr}_4) + (3/4)\Delta_f H_{298}^\circ(\text{TiCl}_4).$$

По теплотам образования тетрахлорида титана и тетрабромид титана (-762 и -550 кДж·моль $^{-1}$ соответственно) находим стандартную теплоту образования трихлоридбромид титана, кДж·моль $^{-1}$:

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{TiBrCl}_3) = (1/4)(-550) + (3/4)(-762) = -709 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Отклонение от экспериментального значения (-711) кДж·моль $^{-1}$ составляет $+0,3\%$.

Пример 3.6. Определить стандартную теплоту образования твердого гексафторида урана.

При расчете по методу Хишама и Бенсона из табл. 3.4 выбираем параметры уравнения (3.11) для системы $\text{U}-\text{F}$, т. е. $a = 2,912$ и $b = 0,058$.

Согласно уравнению (3.11), учитывая, что для UF_6 $z = 6$, будем иметь

$$\lg[-\Delta_f H_{298}^\circ(\text{UF}_6)/6] = 2,912 - 0,058 \cdot 6 = 2,564.$$

Отсюда величина $-\Delta_f H_{298}^\circ(\text{UF}_6)/6 = 366,44$, или $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{UF}_6) = -2198,6$ кДж·моль $^{-1}$.

Отклонение от экспериментального значения ($-2188,2$) составляет $-0,5\%$.

3.2. РАСЧЕТ СТАНДАРТНОЙ ЭНТРОПИИ

3.2.1. Твердые вещества

В литературе имеется достаточно много разных методов приближенного расчета энтропии веществ в твердом состоянии, однако систематического исследования их точности не предпринималось

и какие-либо рекомендации по выбору наиболее достоверных методов оценки отсутствуют. Обстоятельный обзор разных расчетных методов определения энтропии твердых веществ приведен в [3.23]. Нами определена точность девяти приближенных методов применительно к десяти основным классам неорганических соединений: фториды, хлориды, бромиды, йодиды, оксиды, халькогениды, бориды, карбиды, силициды и нитриды. Число соединений для каждого класса веществ составило от 100 до 200 в зависимости от наличия исходных данных расчета.

Аналитические методы. Среди известных методов приближенного расчета энтропии имеются как аналитические, основанные на определенном математическом соотношении между физико-химическими свойствами вещества, так и графические, требующие построения графической зависимости между энтропией и какими-либо другими характеристиками однотипных соединений. Более удобными для практического использования являются аналитические методы: они опираются на сравнительно небольшой объем предварительной информации об исследуемом соединении и их легко использовать для расчетов и оптимизации технологических процессов с помощью вычислительной техники.

Метод Герца. В основе метода лежит эмпирическая формула, установленная Герцем для элементов и неорганических соединений [3.23]:

$$S_{298}^{\circ} = K_G \left(M / C_{p,298} \right)^{1/3} m, \quad (3.13)$$

где K_G – некоторая постоянная. Согласно Герцу $K_G = 20,5$. Метод Герца с фиксированным значением константы Герца ($K_G = 20,5$) не обеспечивает удовлетворительной точности оценки энтропии неорганических соединений (точность расчета для 160 соединений составила $\pm 22\%$), поскольку величина K_G для разных соединений меняется в очень широких пределах.

Расчеты показывают, что значение K_G остается примерно одинаковым для соединений, принадлежащих к одному и тому же классу

веществ. Ниже приводятся усредненные значения константы Герца K_G для разных классов неорганических соединений (в скобках указано число веществ):

Бориды	10,23 (10)	Силициды	18,78 (13)
Карбиды	13,12 (11)	Фториды	22,68 (25)
Нитриды	16,15 (12)	Хлориды	29,81 (20)
Оксиды	19,18 (17)	Бромиды	33,18 (20)
Сульфиды	26,92 (14)	Йодиды	33,38 (18)

Нами установлено, что имеется хорошая корреляция между усредненными значениями константы Герца и молярной массой M_A элемента, играющего в соединении роль аниона:

$$K_G = 3,5x^2 e^x / (e^x - 1)^2, \quad (3.14)$$

где $x = 42,4/M_A$. Точность определения константы K_G по уравнению (3.14) составляет $\pm 1\%$, за исключением сульфидов и силицидов, для которых отклонение составляет соответственно 7,5 и 40%.

Точность усовершенствованного метода Герца [расчет по формулам (3.13) и (3.14)], проверенная на 160 соединениях, равна $\pm 9,5\%$.

Метод Шарифова. Шарифов на основе анализа известного метода Киреева предложил следующую формулу для расчета энтропии твердых соединений [3.23]:

$$S_{298}^{\circ} = \sum v_i S_{п,i} - \Delta S_V + mR \ln(M/\rho),$$

где $S_{п,i}$ – энтропия поступательного движения частиц, которая для каждого (i -того) элемента, входящего в соединение, вычисляется по формуле Сакура – Тетраде:

$$S_{п,i} = 12,47 \ln A_i + 108,81;$$

ΔS_V – изохорная энтропия атомизации, вычисляемая по данным об энтропиях однотипных соединений; v_i – число атомов i -того элемен-

та в молекуле соединения; m – суммарное число атомов в молекуле соединения; ρ – плотность твердого вещества.

Шарифов показал, что величина ΔS_V для однотипных соединений меняется в более узких пределах, чем принято в методе Киреева.

Проведенные нами расчеты величины ΔS_V для основных классов неорганических соединений показали, что она действительно примерно одна и та же для соединений с одинаковой стехиометрией и общим анионом, однако при сопоставлении большого числа однотипных соединений разброс ее значений оказывается большим. При использовании усредненных для каждого типа соединений значений ΔS_V точность оценки энтропии методом Шарифова для 130 соединений составила $\pm 10,5\%$.

Наблюдается хорошая корреляция между усредненными значениями ΔS_V и числом атомов элемента, играющего в соединении роль аниона. Это, в принципе, позволяет получить расчетные формулы для ΔS_V и сделать метод Шарифова сугубо аналитическим. Однако в этом случае точность метода снижается по сравнению с приведенной еще на $\pm 3\%$.

Метод Истмена. Энтропия твердого вещества может быть вычислена с помощью интегрирования уравнения теплоемкости, выведенного Дебаем. Для $T > \Theta_D$ (Θ_D – характеристическая температура) это уравнение дает [3.23]:

$$S = 3R \ln(T/\Theta_D) + 4R.$$

Если характеристическую температуру подсчитать по известной формуле Линдемана, то для $T = 298$ К можно получить следующее выражение для стандартной энтропии (впервые полученное Истменом):

$$S_{298}^\circ = m \left[\frac{3}{2} R \ln \frac{(M/m)^{5/3}}{T_{пл} \rho^{2/3}} + 52,33 \right],$$

где ρ – плотность твердого вещества, m – количество атомов в молекуле соединения.

Из теоретических посылок метода Истмена следует, что он применим только к тем кристаллическим веществам, колебательный спектр которых хорошо удовлетворяет дебаевскому приближению. Действительно, если не принимать во внимание это обстоятельство, то точность метода оказывается низкой ($\pm 20\%$ для 170 соединений). Однако для более узкого круга твердых веществ, удовлетворяющих вышеуказанному условию, точность метода Истмена существенно повышается ($\pm 6,5\%$ для 50 соединений).

Цагарейшвили [3.23] эмпирическим путем получил уточненный вариант формулы Истмена:

$$S_{298}^{\circ} = \frac{3}{4} mR \left\{ \ln \left[\frac{200(M/m)^{5/3}}{T_{пл} \rho^{2/3}} \right] \right\}^{4/3}.$$

Для 50 соединений точность этой формулы составила $\pm 4,0\%$. Однако и этот способ расчета требует предварительной информации о том, в какой мере данное кристаллическое вещество следует теории Дебая. Для многих твердых соединений эта информация относится к труднодоступной.

Аддитивные методы. Рядом авторов предложены методы расчета энтропии твердых соединений, основанные на суммировании инкрементов энтропии отдельных ионов, образующих соединение. Среди них наиболее достоверными признаются [3.23] методы Латимера и Келли. В методе Латимера катионам приписываются постоянные значения энтропии, а анионам – значения, зависящие от заряда катиона. В методе Келли каждому конкретному иону в зависимости от его заряда приписывается определенное значение энтропии (табл. 3.5).

Проверка этих методов на 120 соединениях показала, что точность метода Латимера составляет $\pm 7,5\%$, а метода Келли – $\pm 5,5\%$. Общим недостатком этих методов является то, что они не применимы к соединениям со значительным вкладом ковалентной связи (бориды, нитриды, силициды и т. п.).

Инкременты S_{298}° неорганических веществ в кристаллическом состоянии по Келли, Дж·(моль·К)⁻¹

Ион	S_{298}°	Ион	S_{298}°	Ион	S_{298}°	Ион	S_{298}°
<i>Катионы</i>							
H ⁺	15,91	Ca ²⁺	41,87	Ge ⁴⁺	55,27	Cr ³⁺	42,70
Li ⁺	22,19	Sr ²⁺	54,43	Sn ²⁺	58,61	Mo ⁴⁺	39,35
Na ⁺	40,19	Ba ²⁺	64,48	Sn ⁴⁺	54,01	Fe ²⁺	52,75
K ⁺	50,66	Zn ²⁺	43,54	Pb ⁴⁺	73,27	Fe ³⁺	41,03
Rb ⁺	65,31	Cd ²⁺	56,10	Ti ³⁺	41,03	Co ²⁺	46,47
Cs ⁺	73,30	Hg ⁺	68,66	Ti ⁴⁺	52,75	Ni ²⁺	36,01
Cu ⁺	49,40	Hg ²⁺	70,34	Zr ⁴⁺	48,15	Ce ²⁺	61,96
Cu ²⁺	45,64	B ³⁺	27,21	Hg ²⁺	58,20	Ce ³⁺	66,57
Ag ⁺	61,96	Al ³⁺	17,58	NH ₄ ⁺	67,41	Nd ³⁺	77,04
Be ²⁺	12,56	Ga ³⁺	42,70	V ²⁺	34,33	Th ⁴⁺	69,08
Mg ²⁺	24,70	Si ⁴⁺	42,70	V ³⁺	43,12	U ⁴⁺	83,74
<i>Анионы</i>							
F ⁻	16,33	Te ²⁻	38,10	CrO ₂ ⁻	41,87	TiO ₄ ⁴⁻	56,52
Cl ⁻	33,49	NO ₃ ⁻	79,13	CrO ₄ ²⁻	97,97	Ti ₂ O ₅ ²⁻	98,39
Br ⁻	43,96	PO ₄ ³⁻	75,78	Cr ₂ O ₇ ²⁻	193,43	ZrO ₃ ⁻	57,36
I ⁻	51,08	P ₂ O ₄ ⁴⁻	103,0	VO ⁻	73,69	AlO ₂ ⁻	29,31
O ²⁻	0	H ₂ PO ₄ ⁻	91,27	CO ₃ ²⁻	43,96	BH ₄ ⁻	56,10
S ²⁻	15,91	ClO ₃ ⁻	90,02	SiO ₃ ²⁻	41,45	BO ₂ ⁻	32,66
SO ₃ ²⁻	62,8	BrO ₃ ⁻	100,48	SiO ⁻	43,54	B O ⁻	101,32
SO ₄ ²⁻	68,66	IO ₃ ⁻	95,04	Si ₂ O ₅ ²⁻	86,67	FeO ₂ ⁻	48,98
Se ²⁻	35,59	MnO ₄ ⁻	122,67	TiO ₃ ²⁻	47,73	CoO ₂ ⁻	34,33

Графические методы. Графические методы определения энтропии основаны на построении графика, в котором энтропия нескольких однотипных соединений откладывается в функции какого-

либо другого свойства вещества. Такие методы относятся к методам сравнительного расчета и требуют предварительной информации об энтропии нескольких однотипных веществ.

Применение метода сравнительного расчета в его классическом варианте, основанном на сопоставлении энтропии в двух рядах однотипных соединений, обеспечивает высокую точность оценки энтропии, но требует информации об экспериментальных значениях энтропии достаточно большого числа веществ (минимум семи). Ниже рассмотрены методы, позволяющие ограничиться тремя однотипными соединениями.

Метод Филиппина. Филиппин предложил для расчета энтропии эмпирическую зависимость, основанную на учете молярной массы соединения и его плотности [3.23]:

$$S_{298}^{\circ} = a \ln(M^2/\rho) + b,$$

где ρ – плотность соединения; a и b – постоянные для однотипных соединений. Проведенные расчеты показывают, что эта зависимость действительно хорошо выполняется для рассмотренных нами основных классов неорганических соединений. Затруднение может возникнуть только с отсутствием в литературе данных о плотности исследуемого вещества. Для 100 соединений точность метода составила $\pm 5,0\%$.

Метод Тредвелла и Модерли. Метод устанавливает связь между энтропией и молярными массами элементов, входящих в химическое соединение [3.23]:

$$S_{298}^{\circ} = a(\ln M_K + b \ln M_A) + c,$$

где M_K и M_A – молярные массы элементов, играющих в соединении роль катиона и аниона; a , b и c – постоянные для однотипных веществ. Для соединения с одноименным катионом ($M_K = \text{const}$) формула имеет вид

$$S_{298}^{\circ} = d \cdot \ln M_A + c_A,$$

где $c_A = c + a \ln M_K$, $d = a \cdot b$.

Для соединения с одноименным анионом ($M_A = \text{const}$) формула имеет вид

$$S_{298}^{\circ} = a \cdot \ln M_K + c_K,$$

где $c_K = c + a \cdot b \cdot \ln M_A$.

Таким образом, в ряду подобных веществ энтропия является линейной функцией логарифма молярной массы катиона или аниона. Анализ экспериментальных данных по энтропии твердых неорганических веществ показывает, что приведенная зависимость действительно выполняется для многих соединений. Несколько больший разброс в точках при построении графиков для соединений VI–VIII групп Периодической системы, по-видимому, связан с неточностью данных для энтропии таких соединений. Точность метода, проверенного нами на 100 соединениях, составила $\pm 4,5\%$.

Метод Туркдогана и Пирсона. Туркдоган и Пирсон [3.23] нашли, что стандартная энтропия твердых веществ является функцией их молярного объема (плотности):

$$S_{298}^{\circ} = aV^b = a(M/\rho)^b.$$

Постоянная a в этом уравнении зависит от класса соединений (галогениды, оксиды и т. п.), их стехиометрии, от группы Периодической системы, в которой находится элемент, играющий в соединении роль катиона, от типа кристаллической структуры вещества. Постоянная b зависит от типа соединения и положения катиона в Периодической системе.

Постоянные a и b для однотипных соединений можно определять путем обработки экспериментальных данных по S_{298}° и M/ρ методом наименьших квадратов, однако из-за обилия факторов, влияющих на численное значение этих параметров, нельзя получить

сколько-нибудь универсальную зависимость. Учет вышеуказанных факторов, обеспечивающих постоянство a и b , заметно ограничивает число соединений, на которых можно проводить проверку этого метода. Для 60 соединений точность метода Туркдогана и Пирсона составила $\pm 8\%$.

Рекомендации. Кроме вышеописанных методов, нами проведен критический анализ еще ряда корреляций для оценки энтропии, сведения о которых имеются в литературе. Так, Дроссбах [3.24] связал стандартную энтропию хлоридов с молярной массой соединений и валентностью металла. Уоррел [3.25] для карбидов установил наличие корреляции между S_{298}° и температурами плавления металла и соединения. Веннер [3.26] предложил для расчета стандартной энтропии использовать линейную корреляцию между S_{298}° и логарифмом молярной массы соединения. Карапетьянц [3.21] указал на существование линейной зависимости между стандартными величинами энтропии и теплоемкости для однотипных соединений. Однако все эти методы не обладают универсальностью и не обеспечивают удовлетворительной точности расчета стандартной энтропии неорганических соединений. Непригодность методов Веннера и Карапетьянца для некоторых классов неорганических соединений была установлена ранее Пауковым [3.27].

Если имеются данные об энтропии однотипных соединений для оценки энтропии исследуемого вещества, лучше всего воспользоваться методами Филиппина и Тредвела и Модерли. Оценку энтропии ионных соединений достаточно точно можно провести методом Келли. В остальных случаях для расчета энтропии следует использовать усовершенствованный нами метод Герца [формулы (3.13) и (3.14)].

Пример 3.7. Определить стандартную энтропию фторида стронция. Будем вести расчет по методу Филиппина. Для этого необходимо располагать данными об энтропии и плотности однотипных веществ. В качестве последних можно выбрать фториды

магния, кальция, бария. Ниже приведены необходимые исходные данные для расчета:

Вещество	ρ , г·см ⁻³	S_{298}° , Дж·(моль·К) ⁻¹
MgF ₂	3,11	57,3
CaF ₂	3,18	68,6
BaF ₂	4,83	96,3

На основании этих данных строим график зависимости стандартной энтропии от логарифма отношения M^2/ρ (рис. 3.3).

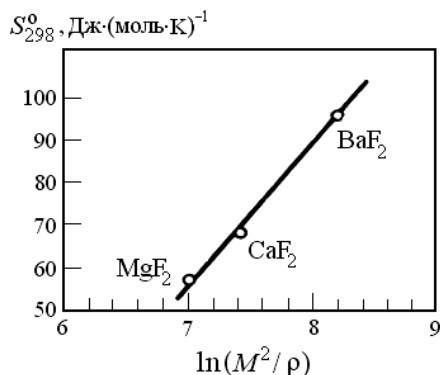


Рис. 3.3. К определению стандартной энтропии твердого фторида стронция по методу Филиппина

Обработка точек этой зависимости по методу наименьших квадратов дает следующее уравнение прямой линии $S_{298}^{\circ} = 23,9 \cdot \ln(M^2/\rho) - 113,3$. По данным о плотности фторида стронция (4,28 г/см³) и его молярной массе (125,6 г·моль⁻¹) определяем искомую энтропию:

$$S_{298}^{\circ} = 23,9 \cdot \ln(125,6^2/4,28) - 113,3 = 83,0 \text{ Дж·(моль·К)}^{-1}.$$

Отклонение от экспериментального значения (81,6) составляет 1,7%.

Пример 3.8. Определить стандартную энтропию Fe_2SiO_4 методом Келли. По табл. 3.5 находим ионные составляющие энтропии: $S_{298}^\circ(\text{Fe}^{2+}) = 52,75$ и $S_{298}^\circ(\text{SiO}_4^{4-}) = 43,54$ Дж·(моль·К)⁻¹. После суммирования этих составляющих с учетом стехиометрии соединения имеем

$$S_{298}^\circ(\text{Fe}_2\text{SiO}_4) = 2 \cdot 52,75 + 43,54 = 149,0 \text{ Дж·(моль·К)}^{-1}.$$

Отклонение от экспериментального значения (145,3) составляет 2,6%.

Пример 3.9. Определить стандартную энтропию диборида тантала TaB_2 . Будем вести расчет по методу Герца. Сначала определим константу Герца. Учитывая, что $M(\text{B}) = 10,811$ г·моль⁻¹, подсчитаем аргумент функции $x = 42,4/M(\text{B}) = 42,4/10,811 = 3,93$ и подставляем его в формулу (3.14):

$$K_\Gamma = 33,5x^2e^x/(e^x - 1)^2 = 33,5 \cdot 3,93^2 \cdot e^{3,93}/(e^{3,93} - 1)^2 = 10,57.$$

Далее переходим к расчету энтропии по методу Герца. Для этого используем следующие исходные данные для диборида тантала: $M = 202,57$ г·моль⁻¹, $C_{p,298} = 58,66$ Дж·(моль·К)⁻¹, число атомов в молекуле соединения $m = 3$. Тогда по формуле (3.13)

$$S_{298}^\circ = 10,57(202,57/58,66)^{1/3} \cdot 3 = 47,9 \text{ Дж·(моль·К)}^{-1}.$$

Отклонение от экспериментального значения (44,4) составляет 7,9%.

3.2.2. Жидкости

В литературе практически нет надежных методов оценки энтропии неорганических веществ в жидком состоянии. Аналитические методы вообще отсутствуют, а применение графических (сравнительных) методов, опирающихся на сведения об энтропии однотипных веществ, затруднено ограниченностью данных литературы

об энтропии жидких соединений. Например, в одном из наиболее полных справочников [3.7] из 2500 рассмотренных соединений данные по энтропии приводятся лишь для 40 жидких веществ. Расчет стандартной энтропии жидкости особенно актуален для молекулярных соединений – именно для таких веществ жидкое состояние является устойчивым в стандартных условиях.

Оценку стандартной энтропии жидких соединений можно выполнить, исходя из стандартной теплоемкости жидкости [3.13]:

$$S_{298}^{\circ} = C_{p,298}^{\text{ж}} (3,22 \cdot 10^{-3} \cdot T_{\text{кип}} + 0,415). \quad (3.15)$$

При использовании уравнения (3.15) следует иметь в виду, что его точность (как и точность ряда нижеописанных уравнений) зависит от полярности вещества. Границу между соединениями с различной полярностью можно задать с помощью параметра, используемого в теории термодинамического подобия, который именуется пси-фактором (ψ). Более подробные сведения о ψ -факторе приводятся в работе [3.22]. Для неполярных и слабо полярных соединений величина ψ -фактора не превышает 0,05. Вещества, которые принято относить к умеренно полярным, имеют $\psi = 0,05-0,1$. Для сильно полярных соединений $\psi > 0,1$.

Для 25 соединений, у которых ψ -фактор не превышает 0,05, точность расчета энтропии по формуле (3.15) составила $\pm 4,0\%$.

Более универсальной, пригодной как для неполярных, так и для полярных соединений, является корреляция между энтропией жидкости и парахором [3.13]:

$$S_{298}^{\circ} = a\Pi + b, \quad (3.16)$$

где a и b – постоянные, зависящие от числа атомов в молекуле соединения. Парахор (Π , Дж^{1/4}·см^{5/2}·моль⁻¹) рассчитывается из атомных составляющих элементов [3.22].

Численные значения параметров a и b формулы (3.16) приводятся в табл. 3.6.

В пределах доступной статистики установлено, что главную роль играет суммарное число атомов в молекуле соединения, поэтому приведенные выше данные можно использовать и для соединений, в которых наблюдается иное соотношение атомов элементов. Точность рассмотренного способа расчета энтропии жидкости, проведенного на 50 соединениях, составила $\pm 3,0\%$.

Т а б л и ц а 3.6

К расчету энтропии по формуле (3.16)

Тип соединения	<i>a</i>	<i>b</i>	Число соединений
AB_2	47,1	33,5	6
AB_3	28,3	100,5	10
AB_4	28,3	122,2	22
AB_5	50,0	50,0	6
AB_6	94,2	-35,6	6

Пример 3.10. Определить стандартную энтропию тетрабромида кремния SiBr_4 в жидком состоянии. Поскольку ψ -фактор SiBr_4 равен 0,006, оценку энтропии жидкости можно выполнить по формуле (3.15). Для этого необходимо располагать следующими исходными данными: $T_{\text{кип}} = 425,9 \text{ К}$, $C_{p,298}^{\text{ж}} = 154,9 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$. Согласно формуле (3.15) будем иметь $S_{298}^{\circ} = 154,9 \cdot (3,22 \cdot 10^{-3} \cdot 425,9 + 0,415) = 276,8 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$.

Отклонение от экспериментального значения (278,0) составляет $-0,4\%$.

3.2.3. Газы

Для неорганических соединений в газообразном состоянии методы теоретической оценки энтропии разработаны слабо, причем данные о точности единичных методов, имеющихся в литературе, отсутствуют.

Аналитические методы. Известны две корреляции, связывающие энтропию газообразного соединения с его молярной массой [3.13]. Согласно первой из них энтропия двухатомных веществ может быть рассчитана по формуле $S_{298}^{\circ} = 220,8 + 0,180M - 1005M^{-1}$, а энтропия многоатомных веществ – по формуле $S_{298}^{\circ} = 163 + 1,42M - 26 \cdot 10^{-4} M^2$.

Точность расчета энтропии по двум последним формулам, проверенная нами на 270 соединениях, составила $\pm 10\%$.

Вторая корреляция основана на линейной зависимости между логарифмом энтропии и логарифмом молярной массы:

$$\ln S_{298}^{\circ} = a \ln M + b. \quad (3.17)$$

В [3.28] приведены численные значения параметров a и b , однако проверка показала, что эти значения не обеспечивают высокой точности оценки энтропии ($\pm 7,5\%$ для 270 соединений).

Методом наименьших квадратов нами определены значения параметров этой формулы и ожидаемой погрешности оценки (табл. 3.7).

Т а б л и ц а 3.7

Расчет энтропии по формуле (3.17)

Тип соединения	a	b	Погрешность, $\pm \Delta$, %	Число соединений
AB	0,067	5,13	3,0	80
AB_2	0,14	4,97	2,7	100
AB_3	0,19	4,79	2,8	120
AB_4	0,24	4,55	2,5	220
AB_5	0,30	4,23	3,5	50
AB_6	0,31	4,14	3,6	30

Кроме того, для молекулярных соединений существует корреляция между энтропией газообразного соединения и паракором [3.13]:

$$S_{298}^{\circ} = a\Pi + b, \quad (3.18)$$

где a и b – постоянные, зависящие от числа атомов в молекуле соединений. Поскольку парахор может быть рассчитан из атомных составляющих [3.22], этот метод также не требует никакой экспериментальной информации о свойствах соединения. Численные значения параметров формулы (3.18), а также точность расчета энтропии по этой формуле приведены в табл. 3.8.

Т а б л и ц а 3.8

Расчет энтропии по формуле (3.18)

Тип соединения	a	b	Погрешность, $\pm\Delta$, %	Число соединений
AB	54,1	127,7	4,0	60
AB_2	43,5	152,8	3,9	40
AB_3	29,4	219,8	3,5	50
AB_4	30,6	219,8	3,0	70
AB_5	39,6	242,8	3,6	50
AB_6	24,7	260,0	4,5	30

Следует отметить, что уравнения (3.17) и (3.18) справедливы и для соединений, содержащих сложные анионы, например смешанные галогениды, однако они не пригодны в том случае, если сложный анион содержит водород (гидрогалогениды).

Полезным подтверждением правильности оценки стандартной энтропии газообразных соединений поливалентных элементов служит линейный характер зависимости S_{298}° от логарифма числа атомов в молекуле вещества [3.29].

Графические методы. В связи с наличием достаточно большого экспериментального материала по энтропии газообразных веществ для оценки S_{298}° можно использовать метод сравнительного расчета,

основанный на сопоставлении этого свойства в двух рядах однотипных соединений [3.13].

Проверка этого метода на 150 соединениях дала среднеквадратическую погрешность $\pm 2,0\%$.

Следует ожидать высокой точности оценки энтропии газообразных веществ по методу Филиппина, однако его применение в этом случае затруднено отсутствием данных о плотности паров неорганических соединений.

Проверка еще одного графического метода – метода Тредвела и Модерли (см. выше) показала, что он хорошо выполняется для соединений элементов I–V групп Периодической системы. Для соединений элементов VI–VIII групп обнаруживается более сильный разброс точек при построении зависимости $S_{298}^{\circ} - \ln M$. Последнее, по-видимому, связано с неточностью данных по энтропиям этих веществ (сами экспериментальные данные весьма ограничены). Для 100 соединений точность метода Тредвела и Модерли составила $\pm 2,2\%$.

Рекомендации. Если имеются данные об экспериментальных значениях энтропии нескольких однотипных соединений, оценку энтропии исследуемого вещества следует вести графическими методами, причем и метод Тредвела и Модерли, и классический вариант метода сравнительного расчета обеспечивают практически одинаковую точность расчетного результата. В остальных случаях для определения энтропии можно использовать аналитические методы: расчет через молярную массу соединения по формуле (3.17) или через его паратор по формуле (3.18). Поскольку в двух последних методах используется весьма доступная информация о свойствах исследуемого соединения, целесообразно оценку энтропии выполнять обоими методами с последующим усреднением результатов расчета.

Пример 3.11. Определить стандартную энтропию газообразного тетрабромида германия. Оценим энтропию тетрабромида германия через его молярную массу по формуле (3.17). Для этого выберем соответствующие параметры уравнения для соединения типа AB_4 из

табл. 3.7 и подставим их, наряду со значением молярной массы GeBr_4 ($392,3 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$), в формулу (3.17):

$$\ln S_{298}^{\circ} = 0,24 \cdot \ln 392,3 + 4,55 = 5,98.$$

$$\text{Отсюда } S_{298}^{\circ} = 395,4 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}.$$

Отклонение от экспериментального значения (396,5) составляет $-0,3\%$.

3.3. ТЕМПЕРАТУРА И ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Температура плавления. Линия равновесия кристалл – жидкость, или линия плавления, является важным элементом фазовой диаграммы. На плоскости температура – давление наклон линии плавления выражается уравнением Клапейрона – Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{пл}} S}{\Delta_{\text{пл}} V}.$$

Нормально плавящиеся вещества характеризуются положительными скачками объема $\Delta_{\text{пл}} V = V^{\text{ж}} - V^{\text{тв}}$ и энтропии $\Delta_{\text{пл}} S = S^{\text{ж}} - S^{\text{тв}}$, так что $dp/dT > 0$.

Температура, при которой твердая и жидкая фаза вещества находятся в равновесии при заданной величине внешнего давления, называется температурой плавления. Температуры плавления индивидуальных веществ при атмосферном давлении распределены в очень широком интервале температур, сильно различаются линии плавления и по наклону.

Данные литературы о зависимости температуры плавления от давления весьма ограничены. В табл. 3.9 для некоторых веществ приводятся параметры уравнения [3.30]:

$$T_{\text{пл}} = a + bp - dp^2. \quad (3.19)$$

**Параметры уравнения (3.19),
[p] = ГПа**

Вещество	a	b	d
PbCl_2	774	0,20	0,010
PbBr_2	638	0,27	0,040
CdCl_2	842	0.13	0,001
CdBr_2	840	0,27	0,005
CdI_2	661	0,44	0,018
SrBr_2	913	0,35	0,010

Часто для описания кривой плавления используется уравнение Симона [3.31]:

$$p/p_0 = (T/T_0)^c - 1, \quad (3.20)$$

где p_0 и T_0 – масштабные величины; p_0 имеет смысл асимптотического давления на линии плавления при абсолютном нуле температур ($p_0 = p_{\text{пл}}$ при $T \rightarrow 0$), а T_0 – температура, практически не отличающаяся от температуры плавления при атмосферном давлении; c – параметр подобия, имеющий одинаковое численное значение для группы подобных в отношении плавления веществ.

Параметры уравнения Симона приводятся в табл. 3.10 [3.31, 3.32].

В литературе практически отсутствуют методы оценки температуры плавления. Единственным исключением является метод Бенке [3.33], согласно которому температура плавления может быть рассчитана через плотность жидкости в точке кипения $T_{\text{пл}} = 1600(\rho_{\text{кип}}^{\text{ж}})^2 m/M$, где m – число атомов в молекуле соединения. Однако, как будет показано ниже, точность этой корреляции весьма мала.

Параметры уравнения Симона (3.20)

Вещество	$T_{пл}, K$	p_0, MPa	c	Вещество	$T_{пл}, K$	p_0, MPa	c
Ag	1235,1	9200	2607	Rb	311,2	395,1	3,74
Al	933,0	7000	2,20	Xe	161,3	261,0	1,589
Ar	83,81	211,4	1,593	Zn	692,7	6000	2,46
Au	1337,6	10800	2,08	LiF	1121	4500	2,25
Cd	594,1	4500	2,40	LiCl	878	1450	2,50
Cs	302,9	267,4	4,49	NaF	1265	1220	5,76
Cu	1357,7	13400	2,44	NaCl	1073	1500	2,97
CCl ₄	250,6	291,9	2,12	NaBr	1014	1110	3,36
CH ₄	90,69	211,8	1,688	NaI	928	713	3,65
F ₂	53,48	250	2,18	KF	1124	738	6,74
K	335,7	427,0	4,44	KCl	1043	598	5,99
Kr	115,7	237,6	1,617	KBr	1006	357	7,44
N ₂	63,15	161,2	1,783	KI	957	139	10,7
Na	370,78	1197,1	3,53	RbF	1071	1380	5,13
Ne	24,55	103,8	1,600	RbCl	991	560	6,91
Ni	1728	16570	2,53	RbBr	950	4400	6,71
O ₂	54,38	273,3	1,743	RbI	913	560	5,03
Pb	600,2	6000	2,46				

Нами установлено, что более точная формула для расчета температуры плавления может быть получена из следующих соображений. Запишем известную формулу Этвеша для поверхностного натяжения жидкости [3.34] применительно к температуре кипения:

$$\sigma_{кип} = \chi(T_k - T) / (M / \rho_{кип}^ж)^{2/3}, \quad (3.21)$$

где χ – постоянная Этвеша.

В то же время поверхностное натяжение жидкости может быть вычислено через паракор. С учетом того, что в точке кипения плотностью пара можно пренебречь, получаем $\Pi = M \sigma_{\text{кип}}^{1/4} / \rho_{\text{кип}}^{\text{ж}}$, откуда

$$\sigma_{\text{кип}} = (\Pi \rho_{\text{кип}}^{\text{ж}} / M)^4. \quad (3.22)$$

Приравнявая правые части уравнений (3.21) и (3.22) и применяя правило трех температур [3.33], согласно которому $T_{\text{к}} - T_{\text{кип}} = T_{\text{пл}}$, приходим к следующему выражению:

$$\Pi^4 (\rho_{\text{кип}}^{\text{ж}} / M)^{10/3} = \chi T_{\text{пл}},$$

или

$$T_{\text{пл}}^{0,3} = \text{const} \cdot \Pi^{1,2} \rho_{\text{кип}}^{\text{ж}} / M.$$

Таким образом, между величинами $T_{\text{пл}}^{0,3}$ и $\Pi^{1,2} \rho_{\text{кип}}^{\text{ж}} / M$ должна существовать пропорциональная связь. Такая связь действительно существует, причем для соединений с разной степенью сложности межмолекулярного взаимодействия четко выявляется своя линейная зависимость (рис. 3.4). В результате для расчета температуры плавления получаем формулу

$$T_{\text{пл}} = (ax + b)^{10/3}, \quad (3.23)$$

где $x = \Pi^{1,2} \rho_{\text{кип}}^{\text{ж}} / M$. Параметры этой зависимости, полученные обработкой экспериментальных данных по методу наименьших квадратов, приведены в табл. 3.11. Там же представлены данные о точности расчета температуры плавления 115 молекулярных соединений по предложенному методу и методу Бенке.

Плотность жидкости в точке кипения может быть рассчитана через паракор [3.22]:

$$\rho_{\text{кип}}^{\text{ж}} = K M / \Pi, \quad (3.24)$$

где коэффициент K зависит от степени сложности межмолекулярного взаимодействия ($K = 27$, если $\psi < 0,05$; $K = 25,87$, если $\psi = 0,05-0,1$; $K = 23,62$, если $\psi > 0,1$).

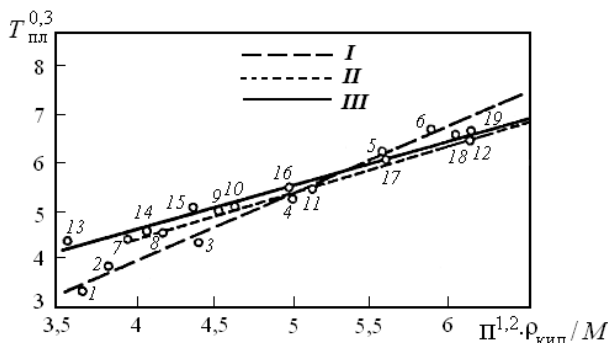


Рис. 3.4. К установлению корреляции для оценки температуры плавления молекулярных соединений: I – $\psi < 0,05$; II – $\psi = 0,05-0,1$; III – $\psi > 0,1$; 1 – OF_2 ; 2 – NF_3 ; 3 – SnH_4 ; 4 – CCl_4 ; 5 – SnI_4 ; 6 – NbBr_5 ; 7 – BF_3 ; 8 – SF_4 ; 9 – NClO ; 10 – HI ; 11 – BrF_5 ; 12 – BiBr_3 ; 13 – NOF ; 14 – HCl ; 15 – ClO_2 ; 16 – H_2O ; 17 – RuF_5 ; 18 – BiCl_3 ; 19 – HgBr_2 .

Т а б л и ц а 3.11

**Расчет температуры плавления молекулярных соединений
по формуле (3.23)**

Тип соединения, ψ -фактор	Параметры формулы (3.23)		Число соединений	Точность, $\pm\Delta$, %	
	a	b		формула (3.23)	метод Бенке
$< 0,05$	133,45	-1,40	70	15,0	45,5
$0,05-0,1$	94,42	0,60	27	16,7	38,0
$> 0,1$	84,35	1,24	18	15,6	33,3

В случае формулы (3.23), поскольку молярная масса соединения всегда известна, получаем однопараметрический способ оценки температуры плавления, т. к. единственный исходный параметр – паравор не требует для своего определения экспериментальных данных: он может быть вычислен из атомных составляющих [3.22]. Точность этого способа понижается на 5% по сравнению с данными табл. 3.11,

но при этом не требуется никакой предварительной информации о свойствах соединения, кроме его стехиометрической формулы.

Оценку температуры плавления можно выполнить методом сравнительного расчета, сопоставляя эту величину в двух рядах однотипных соединений. Однако на практике этот метод может встретить серьезные затруднения либо из-за отсутствия экспериментальных данных о температуре плавления, либо по причине недостоверности ее значений, приводимых в справочной литературе.

Пример 3.12. Определить температуру плавления тетрабромида германия GeBr_4 . Пусть для GeBr_4 известны следующие свойства: $M = 392,3 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\rho_{\text{кип}}^{\text{ж}} = 2,681 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $\Pi = 5,49 \text{ Дж}^{1/4} \cdot \text{см}^{5/2} \cdot \text{моль}^{-1}$. Так как для GeBr_4 $\psi = 0,010$ ($\psi < 0,05$), расчет ведем по формуле (3.23) с использованием параметров: $a = 133,45$ и $b = -1,40$ (табл. 3.11). Тогда

$$T_{\text{пл}} = (133,45 \cdot 5,49^{1,2} \cdot 2,681/392,3 - 1,4)^{10/3} = 320,3 \text{ К}.$$

Отклонение от экспериментального значения (299 К) составляет 7,0%.

Температура кипения. Равновесию жидкость – пар на фазовой диаграмме соответствует линия испарения, которая может быть рассчитана с помощью уравнения Клапейрона – Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{T \Delta V}.$$

Если сделать допущение об идеальности паровой фазы и пренебречь объемом жидкости по сравнению с объемом пара, то можно прийти к приближенной форме уравнения Клапейрона – Клаузиуса [3.35]:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{RT^2}. \quad (3.25)$$

Нормальной температурой кипения называют температуру, при которой давление насыщенного пара жидкости равно 101 кПа. В отсутствие экспериментальных данных нормальную температуру кипения можно оценить из параметров тройной точки. Для веществ, давление пара которых в тройной точке лежит в интервале от 10^{-1} до

10^4 Па, температура кипения с точностью $\pm 3\%$ (150 соединений) может быть вычислена по формуле [3.36]

$$T_{\text{кип}} = T_{\text{тр}} \cdot (1,922 - 0,08 \cdot \ln p_{\text{тр}}). \quad (3.26)$$

Если давление пара в тройной точке находится в пределах от 10^4 до $2 \cdot 10^5$ Па, оценку температуры кипения с точностью $\pm 4\%$ (40 соединений) можно провести по формуле $T_{\text{кип}} = T_{\text{тр}} \cdot (1 + 2026,5 / p_{\text{тр}})$.

Нами установлено, что для неполярных и слабо полярных соединений существует линейная корреляция между температурой кипения и аргументом $x = \Pi^3 / V_{\text{кип}}^{2,44}$. Анализ экспериментальных данных приводит к следующей расчетной формуле: $T_{\text{кип}} = 7 \cdot 10^5 x - 126$.

В этом случае парахор Π и молярный объем жидкости в точке кипения $V_{\text{кип}}$ рассчитываются аддитивным методом на основании сведений о стехиометрической формуле соединения [3.22]. Точность оценки $T_{\text{кип}}$ этим методом для 50 соединений ($\psi < 0,05$) составила $\pm 5\%$.

С более высокой точностью ($\pm 2\%$) оценку нормальной температуры кипения можно осуществить методами сравнительного расчета, если известны температуры кипения однотипных соединений. К однотипным веществам относятся соединения с общим анионом или катионом, имеющие близкий характер межмолекулярного взаимодействия. О последнем можно судить по величине ψ -фактора. Соединения, рассматриваемые как однотипные, должны иметь близкие значения ψ -фактора или по крайней мере принадлежать к одной и той же группе веществ (неполярные и слабо полярные, умеренно полярные, сильно полярные).

Наиболее надежные результаты дают следующие способы графической оценки температуры кипения:

- 1) сопоставление температуры кипения в рядах разных галогенидов двух элементов [3.37] (рис. 3.5);
- 2) сопоставление $T_{\text{кип}}$ в рядах галогенидов разных элементов [3.37] (на рис. 3.6 применительно к хлоридам и бромидам);

3) сопоставление величин $(T_{\text{кип}} \cdot M)^{1/2}$ и молярной массы в ряду соединений с одноименными анионом или катионом [3.38];

4) сопоставление температуры кипения и атомной рефракции галогена (по Яровенко [3.39]);

5) сопоставление температуры кипения и парахора [3.22].

В качестве примера на рис. 3.5 и 3.6 приводятся графические зависимости, иллюстрирующие первые два способа сравнительного расчета. Графические иллюстрации способов 3–5 можно найти в [3.13].

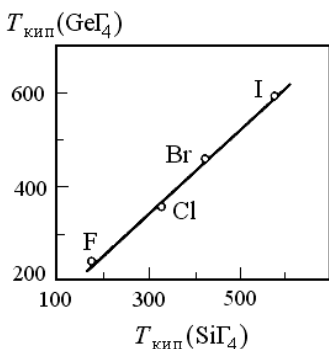


Рис. 3.5. Сопоставление температуры кипения в рядах галогенидов кремния и германия

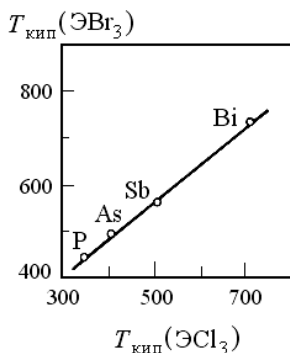


Рис. 3.6. Сопоставление температуры кипения в рядах хлоридов и бромидов фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута

Следует подчеркнуть, что методы сравнительного расчета обеспечивают надежную оценку температуры кипения только при надлежащем выборе соединений, опирающемся на существование термодинамического подобия выбранных веществ (см. пример 3.16). Необходимо также предостеречь читателей от попыток использовать для оценки температуры кипения метод Лоренца и Герца [3.33], который, хотя и опирается на доступный исходный параметр (температуру плавления), может приводить к грубым просчетам. Это обу-

словлено тем, что коэффициент пропорциональности в расчетной формуле $T_{\text{кип}} = KT_{\text{пл}}$ для веществ меняется в широких пределах. Например, для гексафторида серы $K = 0,92$, а для дифторида кислорода $K = 2,61$.

Следует иметь в виду, что в ряде работ (в соответствии с рекомендациями IUPAC [3.41] используется единица стандартного давления 1 бар (10^5 Па)). В этом случае нормальная температура кипения меняется на барическую температуру кипения – температуру, при которой давление насыщенного пара жидкости равно 1 бар.

Пересчет нормальной температуры кипения на барическую осуществляется по формуле

$$T_{\text{кип}}^{\text{б}} = T_{\text{кип}} - \Delta T, \quad (3.27)$$

где

$$\Delta T = T_{\text{кип}}(1 - y + y^2 - y^3 + \dots), \quad (3.28)$$

$$y = \delta T_{\text{кип}} / \Delta_{\text{кип}} H, \quad (3.29)$$

$$\delta = R \cdot \ln(p_{\text{атм}} / p_{\text{бар}}) = R \cdot \ln 1,0325 = 0,10944 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}.$$

С точностью до 0,2%

$$T_{\text{кип}}^{\text{б}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^2 / \Delta_{\text{кип}} H. \quad (3.30)$$

Барическая температура кипения отличается от нормальной незначительно, например для воды это различие составляет 0,025 К.

Пример 3.13. Определить температуру кипения SOF_2 , если его параметры в тройной точке равны: $T_{\text{тр}} = 144,15 \text{ К}$ и $p_{\text{тр}} = 52,18 \text{ Па}$.

По формуле (3.26):

$$T_{\text{кип}} = 144,15 \cdot (1,922 - 0,08 \cdot \ln 52,18) = 231,45 \text{ К}.$$

Отклонение от экспериментального значения (229,35 К) составляет 0,9%.

Пример 3.14. Найти барическую температуру кипения тетра-хлорида кремния. Исходные данные: $T_{\text{кип}} = 330,45 \text{ К}$, $\Delta_{\text{кип}}H = 28,64 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Сначала выполним точный пересчет, используя формулы (3.29), (3.28) и (3.27). Промежуточные величины:

$$y = 0,10944 \cdot 330,45 / 28640 = 1,263 \cdot 10^{-3} \text{ К},$$

$$\Delta T = 330,45 \cdot 1,263 \cdot 10^{-3} [1 - 1,263 \cdot 10^{-3} + (1,263 \cdot 10^{-3})^2 - (1,263 \cdot 10^{-3})^3] = 0,42 \text{ К}.$$

Окончательно по формуле (3.27):

$$T_{\text{кип}}^b = 330,45 - 0,42 = 330,03 \text{ К}.$$

Расчет по приближенной формуле (3.30):

$$T_{\text{кип}}^b = 330,45 - 330,45^2 \cdot 0,10944 / 28640 = 330,03 \text{ К}$$

с точностью до сотых долей дает тот же результат.

Пример 3.15. Определить температуру кипения PSBrClF , исходя из температуры кипения однотипных соединений.

Начнем с выбора однотипных соединений. Для PSBrClF такими будут смешанные халькогеногалогениды фосфора (в скобках температуры кипения): PSClF_2 (279,45 К), PSBrF_2 (308,65 К), PSCl_2F (337,85 К), PSBr_2F (394,45 К), PSBrCl_2 (429,0 К), PSBr_2Cl (446,0 К).

Воспользуемся сопоставлением температуры кипения с парохором. Последний легко вычисляется из атомных составляющих [3.22] и составляет (в $\text{Дж}^{1/4} \cdot \text{см}^{5/2} \cdot \text{моль}^{-1}$): $\text{PSClF}_2 - 3,41$, $\text{PSBrF}_2 - 3,66$, $\text{PSCl}_2\text{F} - 3,91$, $\text{PSBr}_2\text{F} - 4,41$, $\text{PSBrCl}_2 - 4,66$, $\text{PSBr}_2\text{Cl} - 4,91$.

Построив график зависимости температуры кипения от парохора (рис. 3.7), убеждаемся в наличии четкой линейной зависимости. Обработка прямой по методу наименьших квадратов дает уравнение $T_{\text{кип}} = 113,85 \cdot \Pi - 107,72$.

По парохору PSBrClF ($4,17 \text{ Дж}^{1/4} \cdot \text{см}^{5/2} \cdot \text{моль}^{-1}$) определяем его $T_{\text{кип}} = 367 \text{ К}$.

Отклонение от экспериментального значения (371,0 К) составляет $-1,1\%$.

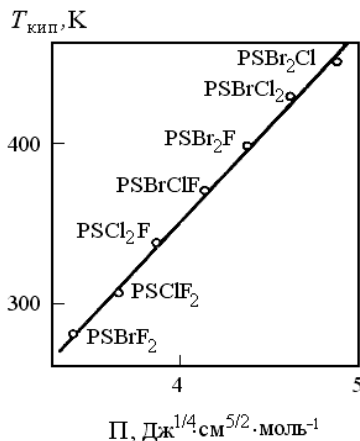


Рис. 3.7. Зависимость температуры кипения от парохора в ряду однотипных соединений фосфора

Пример 3.16. Определить температуру кипения тетрабромида кремния методом сравнительного расчета.

Оценим $T_{\text{кип}}(\text{SiBr}_4)$, сопоставляя температуры кипения в рядах галогенидов двух элементов: кремния и еще одного элемента, соединения которого можно считать однотипными с галогенидами кремния, например галогениды углерода, либо олова.

При выборе веществ исходим из того, что они будут однотипными в том случае, если имеют близкие значения ψ -фактора или, по крайней мере, принадлежат к группе веществ с близким характером межмолекулярного взаимодействия. Сопоставляя ψ -факторы соединений $\text{Si}\Gamma_4$, $\text{C}\Gamma_4$ и $\text{Sn}\Gamma_4$ (Γ – галоген (F, Cl, Br, I)), замечаем, что все они, за исключением тетрафторида олова, принадлежат к группе неполярных или слабо полярных веществ ($\psi < 0,05$). Лишь SnF_4 принадлежит к группе сильно полярных веществ, т. к. имеет весьма высокое значение

ψ -фактора (0,154). Следовательно, тетрафторид олова нельзя включать в группу рассматриваемых однотипных веществ.

В самом деле, рассмотрим отношение температур кипения галогенидов углерода и кремния, с одной стороны, и галогенидов олова и кремния – с другой:

	$T_{\text{кип}}(\text{C}\Gamma_4)/T_{\text{кип}}(\text{Si}\Gamma_4)$	$T_{\text{кип}}(\text{Sn}\Gamma_4)/T_{\text{кип}}(\text{Si}\Gamma_4)$
F	$145,2/175 = 0,8$	$978/175 = 5,6$
Cl	$349,73/330,45 = 1,1$	$387/330,45 = 1,2$
I	$642/574 = 1,1$	$622/574 = 1,1$

Из приведенных данных видно, что фториды в рядах соединений олова и кремния резко отличаются от других галогенидов. Поэтому для определения $T_{\text{кип}}(\text{SiBr}_4)$ следует выбрать ряды галогенидов углерода и кремния, которые дают возможность построить прямую по трем точкам (при выборе соединений олова и кремния пришлось бы ограничиться всего двумя точками).

Как видно из рис. 3.8, на котором сопоставляются температуры кипения галогенидов углерода и кремния, для фторидов, хлоридов и иодидов экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию. Обработка этих точек методом наименьших квадратов приводит к уравнению

$$T_{\text{кип}}(\text{Si}\Gamma_4) = 0,8021 \cdot T_{\text{кип}}(\text{C}\Gamma_4) + 55,81.$$

По температуре кипения тетрабромид углерода (463 К) находим температуру кипения тетрабромид кремния:

$$T_{\text{кип}}(\text{SiBr}_4) = 0,802 \cdot 463 + 55,81 = 427,1 \text{ К}.$$

Отклонение от экспериментального значения (425,9 К) составляет 0,4%.

Теплота плавления. Изменение энтальпии при плавлении (или кристаллизации) вещества называют теплотой плавления. Для расчетного определения теплоты плавления можно использовать точные

термодинамические методы. Например, ее можно рассчитать по уравнению Клапейрона – Клаузиуса. Однако в этом случае необходимо иметь данные о зависимости температуры плавления от давления, которые крайне редко имеются в распоряжении исследователя. Более доступными являются данные при использовании термодинамического метода, основанного на зависимости между растворимостью вещества в двухкомпонентной системе и температурой.

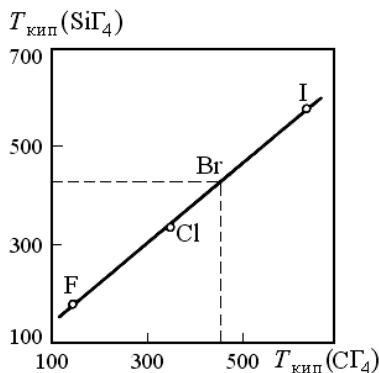


Рис. 3.8. Сопоставление температур кипения в рядах галогенидов углерода и кремния

Метод Шредера. Если известна растворимость исследуемого вещества в какой-либо двухкомпонентной системе (в принципе такие данные можно получить из диаграммы состояния), расчет теплоты плавления $\Delta_{\text{пл}}H$ можно вести по уравнению идеальной растворимости Шредера [3.42]:

$$\frac{d \ln x}{dT} = \frac{\Delta_{\text{пл}}H}{RT^2}, \quad (3.31)$$

где x – растворимость исследуемого вещества в молярных долях. Интегрирование этого уравнения в интервале температур T_1 и T_2 (при которых растворимость соответственно равна x' и x'') дает

$$\Delta_{\text{пл}}H = R \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{x''}{x'}.$$

Для повышения точности расчета следует ориентироваться на данные для растворов с малым содержанием второго компонента (x должна быть достаточно близка к единице).

Если известна температура плавления исследуемого вещества, можно ограничиться всего лишь одним значением растворимости. В этом случае $T_2 = T_{\text{пл}}$, $x'' = 1$ и интегрирование уравнения (3.31) дает

$$\Delta_{\text{пл}}H = R \frac{T_{\text{пл}} \cdot T_1}{T_{\text{пл}} - T_1} \ln \frac{1}{x'}. \quad (3.32)$$

Полуэмпирические методы. Известные в литературе методы оценки теплоты плавления весьма немногочисленны и не обеспечивают надежной оценки $\Delta_{\text{пл}}H$. В [3.43] указывается, что точная и универсальная корреляция для теплоты плавления отсутствует, а в [3.44] подчеркивается, что $\Delta_{\text{пл}}H$ не может быть оценена с высокой точностью. Хотя в литературе можно встретить рекомендации по расчету $\Delta_{\text{пл}}H$, основанные на допущении постоянства энтропии плавления [3.28, 3.34], точность таких оценок очень низка. В отличие от теплоты испарения для $\Delta_{\text{пл}}H$ не существует правила, аналогичного правилу Трутона, т. к. для разных соединений величина $\Delta_{\text{пл}}S = \Delta_{\text{пл}}H/T_{\text{пл}}$ меняется в широких пределах. Например, для трифторида азота она составляет $6,05 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$, а для тетраиодида титана – $46,9 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$. Согласно Туркдогану и Пирсону [3.45], величина $\Delta_{\text{пл}}S$ коррелирует с $T_{\text{пл}}$ и числом атомов в молекуле соединения m . Рекомендуемая для оценки формула имеет вид

$$\Delta_{\text{пл}}H / (T_{\text{пл}} \cdot m) = K,$$

где K определяется температурой плавления соединения, т. е. для соединений с одинаковой температурой плавления K имеет одно и то же численное значение. Однако из приведенных ниже данных видно, что эта корреляция также не обеспечивает удовлетворительной точности оценки теплоты плавления, поскольку для разных соединений с при-

мерно одинаковой температурой плавления величина $\Delta_{\text{пл}}H/(T_{\text{пл}} \cdot m)$ меняется в достаточно широких пределах. Например, у соединений EuCl_3 и CaI_2 температуры плавления практически одинаковы (соответственно 1047 и 1050 К), однако экспериментальное значение K различается очень сильно (соответственно 7,8 и 13,3). Следует отметить, что справочная информация по теплотам плавления молекулярных соединений содержит большие пробелы, а данные по многим соединениям весьма противоречивы, что в значительной степени затрудняет поиск универсальных корреляций. Проведенный нами анализ экспериментальных данных по теплоте плавления молекулярных соединений позволил установить некоторые корреляции, пригодные для молекулярных соединений.

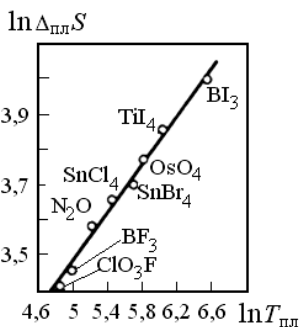


Рис. 3.9. Зависимость между изменением энтропии $\Delta_{\text{пл}}S$ и температурой в точке плавления для молекулярных соединений ($\psi < 0,1$)

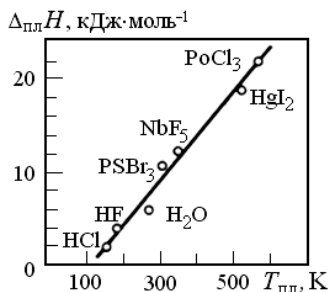


Рис. 3.10. Зависимость между теплотой плавления и температурой плавления для сильно полярных соединений ($\psi > 0,1$)

Для неполярных и умеренно полярных соединений ($\psi < 0,1$), у которых давление пара в тройной точке не превышает 10^4 Па, имеется четкая корреляция между величиной $\Delta_{\text{пл}}S = \Delta_{\text{пл}}H/T_{\text{пл}}$ и температурой плавления (рис. 3.9), которая приводит к следующей формуле для расчета теплоты плавления [3.13]:

$$\Delta_{\text{пл}}H = 6,147 \cdot T_{\text{пл}}^{1,333}. \quad (3.33)$$

Точность (3.33) проверена на 45 соединениях (галогениды, оксиды, оксигалогениды). Для неполярных и слабо полярных соединений ($\psi < 0,05$) точность расчета $\Delta_{\text{пл}}H$ составила $\pm 3,5\%$ (20 соединений), для умеренно полярных соединений ($\psi = 0,05-0,1$) $\pm 8,0\%$. Для сильно полярных молекулярных соединений ($\psi > 0,1$) наблюдается линейная корреляция между теплотой и температурой в точке плавления (рис. 3.10), которая описывается формулой

$$\Delta_{\text{пл}}H = 44,4 \cdot T_{\text{пл}} - 4400. \quad (3.34)$$

Точность этой формулы проверена на 20 соединениях и оказалась равной $\pm 15\%$.

Пример 3.17. Определить теплоту плавления тетрабромид титана, если его температура плавления равна 311,4 К.

Поскольку для TiBr_4 $\psi = 0,019$, расчет теплоты плавления будем вести по формуле (3.33):

$$\Delta_{\text{пл}}H = 6,147 \cdot 311,4^{1,333} = 12,95 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Отклонение от экспериментального значения (12,99) составляет $-0,4\%$.

Пример 3.18. Определить теплоту плавления бромида ртути HgBr_2 , если температура его плавления равна 514 К.

Поскольку для HgBr_2 $\psi = 1,21$, поэтому расчет теплоты плавления ведем по формуле (3.34):

$$\Delta_{\text{пл}}H = 44,4 \cdot 514 - 4400 = 18,66 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Отклонение от экспериментального значения (19,86) составляет $-6,6\%$.

Пример 3.19. Определить теплоту плавления трийодида бора BI_3 , если $T_{\text{пл}}(\text{BI}_3) = 322,75 \text{ К}$, а растворимость трийодида бора в тетраидоде кремния при $T_1 = 307,2 \text{ К}$ составляет (в молярных долях) $x' = 0,775$.

По формуле (3.32) теплота плавления равна

$$\Delta_{\text{пл}}H = R \frac{322,75 \cdot 307,21}{322,75 - 307,21} \ln \frac{1}{0,775} = 13,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Отклонение от экспериментального значения (13,0) составляет 3,8%.

Теплота испарения. Энтальпия испарения ($\Delta_{\text{исп}}H$) при различных температурах принимает множество численных значений, из которых наибольшее практическое значение имеет энтальпия испарения в точке кипения. Именно это значение приводится в справочниках и используется во многих физико-химических расчетах. Однако, в отличие от теплоты плавления, которая для индивидуальных веществ очень слабо зависит от внешних условий, $\Delta_{\text{исп}}H$ обнаруживает сильную температурную зависимость. Поэтому во многих случаях важно знать энтальпию испарения и при других температурах. Напомним, что $\Delta_{\text{исп}}H$ сравнительно слабо меняется с температурой между точками плавления и кипения, но резко падает до нуля с приближением к критической точке.

Существует множество полутеоретических и эмпирических методов расчета энтальпии испарения в точке кипения ($\Delta_{\text{кип}}H$), которые подробно описаны и проанализированы в работе [3.13].

Наиболее надежный расчет теплоты испарения в точке кипения обеспечивает уравнение

$$\Delta_{\text{кип}}H = \frac{R \cdot T_{\text{к}} \cdot T_{\text{кип}}}{T_{\text{к}} - T_{\text{кип}}} \ln \frac{p_{\text{к}}}{p_{\text{кип}}},$$

где $T_{\text{к}}$ – критическая температура (К); $p_{\text{к}}$ – критическое давление (Мпа).

Это уравнение позволяет осуществить прогноз энтальпии испарения в точке кипения с точностью $\Delta = \pm 3\%$.

Отметим только, что для молекулярных соединений энтальпию испарения в точке кипения $\Delta_{\text{кип}}H$ можно достаточно точно предсказать с помощью хорошо известного правила Трутона, границы применимости которого и его точность проанализированы в работе [3.46].

3.4. РАСЧЕТ ТЕПЛОЕМКОСТИ

3.4.1. Твердые вещества

В литературе описан ряд методов приближенного расчета теплоемкости твердых неорганических соединений, однако большим пробелом остается отсутствие надежных данных о точности и границах применимости этих методов. Нами произведена проверка точности наиболее достоверных корреляций и проанализированы их возможности в применении к разным классам неорганических соединений: галогенидов, оксидов, боридов, нитридов, силицидов, карбидов, полупроводниковых соединений (фосфидов, арсенидов, халькогенидов). В зависимости от наличия исходных данных расчета число соединений, на которых проверялась точность метода, составляло 120–200.

Теплоемкость отдельного соединения рассчитывалась для 10 температур в интервале от 298 К до температуры первого фазового перехода, после чего определялась относительная погрешность каждого результата. За ошибку расчета теплоемкости соединения принималась усредненная по абсолютному значению погрешность, полученная для каждой из 10 температур.

Метод Эрдоса и Черны. Метод основан на использовании одного экспериментального значения теплоемкости исследуемого вещества и температурного ряда теплоемкости вещества-эталоны [3.47]:

$$C_{p,0} = a_0 + b_0T + c_0T^{-2}.$$

Теплоемкость исследуемого вещества выражается аналогичным рядом $C_{p,x} = a_x + b_xT + c_xT^{-2}$, коэффициенты которого

$$a_x = a_0, \quad b_x = b_0k, \quad c_x = c_0k^{-2}, \quad (3.35)$$

здесь k – коэффициент подобия, равный отношению температур эталона и исследуемого вещества, при котором их теплоемкости

равны. Обычно известна теплоемкость исследуемого вещества при 298 К, поэтому $k = T_0/298$, где T_0 – температура, при которой $C_{p,0}(T_0) = C_{p,x}(298)$. Основным критерием подобия исследуемого вещества и эталона служит одинаковая стехиометрия соединений – формульное подобие. Кроме того, существенно, чтобы сопоставляемые соединения имели общий катион или анион, а также близкие значения $C_{p,298}$. Проверка точности этого метода на 180 соединений дала среднеквадратическую погрешность $\pm 6,0\%$.

Нами исследована также возможность расчета без экспериментального значения теплоемкости для исследуемого вещества. Единичные значения теплоемкости твердого соединения можно установить с помощью некоторых полуэмпирических соотношений. Одно из них [3.49] формулирует постоянство теплоемкости твердого соединения при температуре плавления:

$$C_{p,пл} = Km, \quad (3.36)$$

где m – суммарное количество атомов в молекуле соединения; K – коэффициент пропорциональности. Келли [3.1] приводит для K значение 29,3, Кубашевский [3.14] – 30,4 (в настоящей работе принято последнее значение).

Другое полуэмпирическое соотношение относится к температуре 298 К. Как показал Цагарейшвили [3.23], для теплоемкостей твердого вещества в точке плавления и при $T = 298$ К выполняется соотношение $C_{p,298}/C_{p,пл} = (298/T_{пл})^{1/4}$. Если при этом для расчета $C_{p,пл}$ воспользоваться соотношением (3.36), то получаем выражение

$$C_{p,298} = Km/T_{пл}^{1/4}. \quad (3.37)$$

Анализ экспериментальных данных показывает, что $K = 138$. Точность полуэмпирических формул (3.36) и (3.37) проверена на 200 соединениях. Оказалось, что они дают удовлетворительную точность для галогенидов, оксидов, фосфидов, арсенидов и халькогенидов, равную $\pm 6,5\%$. Для боридов, карбидов, нитридов и силицидов

точность оценок теплоемкости по этим формулам снижается в два раза.

Если в качестве опорных точек для исследуемого вещества воспользоваться значениями $C_{p,\text{пл}}$ или $C_{p,298}$, рассчитанными по уравнениям (3.36) и (3.37), то использование метода Эрдоса и Черны позволяет обойтись без экспериментальной теплоемкости. Однако, как показывают проведенные нами расчеты, точность метода при этом снижается примерно в два раза.

Метод Неймана – Коппа. В этом случае используется известное правило сложения теплоемкостей элементов, составляющих соединение, а именно:

$$C_p(A_qB_r) = qC_p(A) + rC_p(B). \quad (3.38)$$

Исходные данные этого метода легко отыскать в справочной литературе, поскольку в настоящее время практически для всех элементов имеются экспериментальные данные о температурной зависимости теплоемкости.

Возможности метода исследованы на 200 соединениях. Установлено, что он позволяет достаточно точно оценивать теплоемкости интерметаллических соединений ($\pm 4,0\%$), силицидов ($\pm 5,5\%$), а также обеспечивает удовлетворительную точность для боридов, карбидов и силицидов ($\pm 8,0\%$).

Метод Л. И. Ивановой. В основе метода лежит простая полуэмпирическая формула, связывающая теплоемкость соединения с температурой первого фазового перехода $T_{\text{пр}}$ (обычно $T_{\text{пр}} = T_{\text{пл}}$) [3.48]:

$$C_p = m(22,14 + 8,32T/T_{\text{пр}}), \quad (3.39)$$

где m – число атомов в молекуле соединения. Метод привлекает своей простотой и доступностью исходных данных. В большинстве случаев можно достаточно точно оценивать теплоемкость твердых неорганических соединений. Для 180 веществ (галогенидов, силицидов, оксидов, сульфидов, фосфидов и арсенидов) точность метода соста-

вила $\pm 6,5\%$. Наибольшую точность метод обнаруживает в применении к галогенидам (для 70 соединений среднеквадратическая погрешность составила $\pm 4,5\%$). Метод не применим к боридам, нитридам и карбидам, для которых его точность снижается в два-три раза по сравнению с вышеуказанной.

Метод Кубашевского. Основная идея метода состоит в попытке расчетного определения коэффициентов в уравнении температурного ряда теплоемкости, предложенного Майером и Келли:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}. \quad (3.40)$$

За опорные точки принимаются $T = 298 \text{ К}$ и $T = T_{\text{пл}}$. Делаются следующие допущения [3.49]:

1) теплоемкость в точке плавления $C_{p,\text{пл}} = 30,4 \cdot m$;

2) третий параметр в формуле (3.40) $c = 4,19 \cdot 10^5 \cdot m$,

где m – число атомов в молекуле соединения.

Если считать $C_{p,298}$ известной величиной, то учет вышеприведенных допущений приводит к следующим формулам для расчета коэффициентов температурного ряда теплоемкости:

$$c = 4,19 \cdot 10^5 m, \quad (3.41)$$

$$b = (25,64m + 19 \cdot 10^5 m \cdot T_{\text{пл}}^{-2} - C_{p,298}) / (T_{\text{пл}} - 298), \quad (3.42)$$

$$a = C_{p,298} - 298b + 4,71m. \quad (3.43)$$

Для расчета $C_{p,298}$ рекомендован аддитивный метод, основанный на суммировании инкрементов теплоемкости отдельных ионов. Однако расчет $C_{p,298}$ по данным, рекомендованным в [3.49], дает большую погрешность и не обеспечивает удовлетворительной точности расчета температурной зависимости теплоемкости (для 180 соединений $\Delta = \pm 20\%$).

Точность метода существенно повышается, если известно экспериментальное значение $C_{p,298}$ (такие данные в литературе имеются

для многих соединений). В этом случае для 180 соединений средне-квадратическая погрешность составила $\pm 8,3\%$.

Метод Дебая. В основе метода лежат квантовые представления о колебаниях атомов в кристаллической решетке твердого тела. Метод обеспечивает достаточно точный расчет теплоемкости простых твердых веществ. Его возможности применительно к твердым соединениям практически не исследовались, хотя методика расчета C_p сложных веществ хорошо известна [3.50]. Исходными данными расчета служат характеристические (дебаевские) температуры элементов, образующих соединения, а также температуры плавления элементов и соединения (табл. 3.12).

Т а б л и ц а 3.12

Температуры плавления и характеристические температуры некоторых элементов в кристаллическом состоянии [3.13]

Элемент	$T_{пл}, K$	Θ_D, K	Элемент	$T_{пл}, K$	Θ_D, K
Ag	1234	221	Mo	2890	377
Al	933	390	N ₂	62,7	377
As	1090	275	Na	370,7	155
Au	1337	178	Nb	2741	260
B	2498	1362	Nd	1297	148
Ba	998	116	Ni	1726	345
Be	1557	1031	Np	910	163
Bi	544,5	116	O ₂	54,7	89
Br ₂	265,8	86	Os	3300	400
C*	4100	1874	P*	317	576
Ca	1112	230	Pb	600,6	87
Ce	1070	138	Pd	1825	275
Cd	594,2	221	Pt	2042	225
Cl ₂	171,9	115	Pr	1208	138
Co	1765	386	Pu	913	176
Cr	2148	424	Pb	312	59
Cs	301,8	43	Re	3433	275
Cu	1356	310	Rh	2233	350
F ₂	50	100	Ru	2553	415
Fe	1808	373	Sc	1812	476

Продолжение табл. 3.12

Элемент	$T_{пл}, K$	Θ_D, K	Элемент	$T_{пл}, K$	Θ_D, K
Ga	303	240	Sb	903,6	200
Ge	1210	403	Se	494	90
Gd	1585	155	Si	1685	689
H ₂	13,96	91	Sn	506	170
Hf	2495	213	Sr	1045	148
Hg	234,2	92	Ta	3271	225
Ho	1734	161	Te	723	153
I ₂	386,6	76	Th	2024	100
In	429,8	129	Ti	1941	380
Ir	2716	228	Tl	576	96
K	336,6	100	U	1404	300
U	1193	135	V	2178	390
Li	454	448	W	3635	312
Mg	923	330	Y	1775	214
Mn	1517	363	Zn	692,6	237
			Zr	2123	250

Примечание: C* – алмаз, P** – белый.

Характеристические температуры элементов Θ_D в настоящее время определены экспериментально, поэтому надобность их расчета по формуле Линдемана отпадает. Необходимо лишь скорректировать их для исследуемого соединения по формуле Корефа:

$$\Theta'_D = \Theta_D (T'_{пл} / T_{пл})^{1/2},$$

где величины со штрихом относятся к соединению. После этого по таблице дебаевской теплоемкости (табл. 3.13) находят изохорные теплоемкости элементов и, суммируя их по правилу Неймана – Коппа, определяют изохорную теплоемкость соединения. Следующим шагом является пересчет изохорной теплоемкости на изобарную, который может быть выполнен с помощью двух полуэмпирических формул:

Нернста – Линдемана:

$$C_p = C_V + 0,0051 \cdot (TC_p^2 / T_{пл}), \quad (3.44)$$

Магнуса – Линдемана

$$C_p = C_V + \alpha T^{3/2}. \quad (3.45)$$

Формула (3.45) обладает большей универсальностью. Как показано нами [3.51], формула Нернста – Линдемана не применима к многоатомным соединениям при высоких температурах. Кроме того, согласно [3.23] коэффициент в формуле Нернста – Линдемана весьма приблизительный и для неорганических соединений дает заниженные значения C_p .

Пересчет изохорной теплоемкости в изобарную по формуле Магнуса – Линдемана (3.45) сопряжен с предварительным определением коэффициента α . Его можно рассчитать из экспериментального значения изобарной теплоемкости [обратным пересчетом по формуле (3.45)], если C_p исследуемого вещества известно хотя бы при одной температуре. Однако такой путь часто оказывается неприемлемым. Это связано с тем, что экспериментальное значение изобарной теплоемкости известно, как правило, для температуры 298 К, при которой разность численных значений C_p и C_V весьма мала. Вследствие этого даже небольшая погрешность в величине изобарной теплоемкости может привести к существенной ошибке расчета α .

Т а б л и ц а 3.13

Значения дебаевской теплоемкости, Дж·(моль·К)⁻¹

Θ_D/T	C_V	Θ_D/T	C_V	Θ_D/T	C_V	Θ_D/T	C_V
0	24,95	2,2	19,85	4,3	11,85	8,0	3,479
0,1	24,95	2,3	19,47	4,4	11,18	8,2	3,312
0,2	24,91	2,4	19,05	4,5	10,84	8,4	3,144
0,3	24,87	2,5	18,59	4,6	10,51	8,6	2,985
0,4	24,79	2,6	18,17	4,7	10,17	8,8	2,826
0,5	24,66	2,7	17,75	4,8	9,839	9,0	2,667
0,6	24,53	2,8	17,33	4,9	9,504	9,2	2,508
0,7	24,37	2,9	16,91	5,0	9,211	9,4	2,349

Продолжение табл. 3.13

Θ_D/T	C_V	Θ_D/T	C_V	Θ_D/T	C_V	Θ_D/T	C_V
0,8	24,2	3,0	16,52	5,2	8,625	9,6	2,194
0,9	24,03	3,0	16,52	5,4	8,122	9,8	2,039
1,0	23,78	3,1	16,08	5,6	7,62	10	1,888
1,1	23,53	3,2	15,66	5,8	7,118	11	1,436
1,2	23,24	3,3	15,28	6,0	6,615	12	1,118
1,3	22,99	3,4	14,86	6,2	6,196	13	0,879
1,4	22,69	3,5	14,44	6,4	5,778	14	0,703
1,5	22,4	3,6	14,07	6,6	5,443	15	0,574
1,6	22,06	3,7	13,69	6,8	5,108	16	0,473
1,7	21,73	3,8	13,31	7,0	4,765	17	0,394
1,8	21,35	3,9	12,94	7,2	4,472	18	0,331
1,9	20,98	4,0	12,56	7,4	4,191	20	0,243
2,0	20,6	4,1	12,18	7,6	3,927	26	0,110
2,1	20,22	4,2	11,85	7,8	3,684	30	0,072

Достаточно точный расчет α , не требующий предварительных сведений об изобарной теплоемкости, можно осуществить следующим путем. Запишем формулу Магнуса – Линдемана для температуры плавления:

$$C_{p,\text{пл}} = C_{V,\text{пл}} + \alpha T_{\text{пл}}^{3/2},$$

$$C_{p,\text{пл}}[1 - (C_{V,\text{пл}}/C_{p,\text{пл}})] = \alpha T_{\text{пл}}^{3/2}.$$

Согласно работе [3.23] $C_{p,\text{пл}}/C_{V,\text{пл}} = 1,25$. Тогда

$$\alpha = 0,2 C_{p,\text{пл}} / T_{\text{пл}}^{3/2}.$$

Согласно [3.49] $C_{p,\text{пл}} = 30,4m$, где m – число атомов в молекуле соединения. Следовательно,

$$\alpha = 0,076m / T_{\text{пл}}^{3/2}. \quad (3.46)$$

Дебаевская модель твердого тела основывается на упрощенном рассмотрении колебаний, происходящих в изотропной упругой среде с довольно простым колебательным спектром. Соответственно, ее

выводы хорошо совпадают с экспериментальными данными только для кристаллов с простыми решетками (металлы). Точность расчета существенно снижается для твердых кристаллических соединений (вещества со сложной структурой и, соответственно, весьма сложным спектром колебаний). Для 160 твердых неорганических соединений (галогенидов, оксидов, силицидов, фосфидов, арсенидов и сульфидов) точность описанной методики составила $\pm 7,0\%$. Погрешность расчета возрастает в два-три раза по сравнению с указанной для боридов, карбидов и нитридов.

Точность квантового метода можно повысить, если известна $C_{p,298}$. В этом случае сначала выполняют пересчет изобарной теплоемкости на изохорную с помощью формулы (3.45):

$$C_V = C_p - \alpha 298^{3/2},$$

и по данным табл. 3.13 определяют аргумент дебаевской функции $\Theta_D/298$, а затем значение характеристической температуры Θ'_D , относящееся ко всему кристаллу в целом. Далее рассчитывают изохорную теплоемкость соединения для любой температуры T по формуле

$$C_V(A_q B_r) = m f(\Theta_D/T), \quad (3.47)$$

где $m = q + r$ – суммарное число атомов в молекуле соединения, $f(\Theta_D/T)$ – функция Дебая, дающая изохорную теплоемкость для трех колебательных степеней свободы (см. табл. 3.13). После этого осуществляют пересчет изохорной теплоемкости в изобарную по уравнению Магнуса – Линдемана (3.45).

Этот вариант квантового метода проверен на тех же соединениях, что и первая методика, и для 160 веществ получена среднеквадратическая погрешность $\pm 5\%$. Однако и этот вариант расчета не обеспечивает удовлетворительной точности расчета теплоемкости боридов, карбидов и нитридов, для которых погрешность оценки увеличивается еще в два-три раза.

Метод Ландии. Проанализировав зависимость изохорной теплоемкости от аргумента Θ_D/T , которую дает теория Дебая, Ландия

[3.52] установил, что для температурного интервала, используемого в термодинамических расчетах ($T > 298 \text{ K}$), ее можно аппроксимировать уравнением прямой линии: $C_V = a - b(\Theta_D/T)$. Для этих условий зависимость дебаевской энтропии от аргумента Θ_D/T может быть приближенно выражена уравнением гиперболы: $S(\Theta_D/T) = c$.

Подобрав соответствующие значения параметров a , b и c , Ландия предложил для расчета изохорной теплоемкости бескислородных соединений следующие формулы:

$$C_V = m(27,65 - 9218m) / (TS_{298}^\circ), \text{ если } T < T',$$

$$C_V = m\{27,65 - 9218m / S_{298}^\circ [T' + K(T - T')]\}, \text{ если } T > T',$$

где $T' = 10613m / S_{298}^\circ$; $K = T'/T_{\text{пл}}$.

Пересчет изохорной теплоемкости в изобарную рекомендуется осуществлять по формуле Магнуса – Линдемана (3.45). Применение этого метода к малоизученным соединениям затрудняется отсутствием в литературе данных об их стандартной энтропии. Для 160 соединений точность метода составила $\pm 10,0\%$.

Рекомендации. Точность рассмотренных методов приближенного расчета теплоемкости твердых неорганических соединений представлена в табл. 3.14. Там же приводятся данные о типе и числе соединений, на которых получены сведения о точности методов. Как видно из приведенных данных, в настоящее время нет универсального метода расчета, который обеспечивал бы достаточно точную оценку теплоемкости для всех классов соединений. Соответственно при выборе расчетного метода следует учитывать тип исследуемого вещества (табл. 3.15).

Рассмотренные методы позволяют рассчитывать теплоемкость с точностью $\pm(4-8)\%$. Для термодинамических расчетов такая точность оказывается вполне удовлетворительной, поскольку ошибка вычисления температурного прироста энтальпии и энтропии с помощью

интегрирования функций C_p или C_p/T оказывается в несколько раз меньше, чем погрешность самой теплоемкости.

Если имеются экспериментальные данные о $C_{p,298}$, то оценку температурной зависимости теплоемкости с точностью на 1–2% более высокой, чем указано в табл. 3.15, можно выполнить методом Эрдоса и Черны. Кроме того, в этом случае теплоемкость сульфидов, фосфидов и арсенидов с точностью $\pm 4\%$ можно оценить по варианту метода Дебая, основанному на использовании характеристической температуры соединения.

Пример 3.20. Определить теплоемкость фторида натрия при $T = 1000$ К, исходя из его температуры плавления $T_{пл} = 1269$ К.

В соответствии с рекомендациями табл. 3.14 для оценки теплоемкости фторида натрия выбираем метод Ивановой. По формуле (3.39), учитывая, что $m = 2$, будем иметь

$$C_p = 2(22,14 + 8,32 \cdot 1000/1269) = 57,39 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}.$$

Отклонение от экспериментального значения (59,66) составляет $-3,8\%$.

Т а б л и ц а 3.14

Точность методов расчета теплоемкости твердых неорганических соединений

Метод	$\pm \Delta$, %	Число соединений	Тип соединений
Эрдоса и Черны	6,0	180	Любые
Неймана – Коппа	6,8	100	Интерметаллиды, бориды, карбиды, силициды, нитриды
Ивановой	6,5	180	Любые, кроме боридов, карбидов и нитридов
Кубашевского	8,3	180	То же
Дебая	7,0	160	То же
Ландия	10,0	160	Любые, кроме оксидов

Т а б л и ц а 3.15

Рекомендуемые методы расчета теплоемкости твердых неорганических соединений ($\pm\Delta$, % – ожидаемая погрешность)

Тип соединения	Метод	Исходные данные	$\pm\Delta$, %
Галогениды	Ивановой	$T_{\text{пл}}$	4,5
Оксиды	Ивановой	$T_{\text{пл}}$	5,5
Интерметаллиды	Неймана – Коппа	C_p элементов	4,0
Сульфиды	Неймана – Коппа	C_p элементов	5,0
Сульфиды, фосфиды, арсениды	Дебая	$T_{\text{пл}}$ и Θ_D элементов	5,5
	Ивановой	$T_{\text{пл}}$	5,0
Бориды, карбиды, нитриды	Неймана – Коппа	C_p элементов	8,0

Пример 3.21. Определить теплоемкость диборида титана TiB_2 при $T = 1500$ К.

Руководствуясь рекомендациями табл. 3.15, теплоемкость диборида титана будем оценивать по методу Неймана – Коппа, исходными данными которого служат теплоемкости элементов, входящих в соединение. Для элементов известны температурные зависимости изобарной теплоемкости в $\text{Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$:

$$C_p(\text{Ti}) = 18,17 + 9,2 \cdot 10^{-3} T; \quad C_p(\text{B}) = 22,69 + 3,15 \cdot 10^{-3} T.$$

Для температуры $T = 1500$ К теплоемкости элементов, вычисленные по этим уравнениям, равны: $C_p(\text{Ti}) = 31,97$ и $C_p(\text{B}) = 27,41$. В соответствии с формулой (3.38) для диборида титана получим

$$C_p(\text{TiB}_2) = C_p(\text{Ti}) + 2 \cdot C_p(\text{B}) = 31,97 + 2 \cdot 27,41 = 86,79 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}.$$

Отклонение от экспериментального значения (85,32) составляет 1,7%.

Пример 3.22. Определить теплоемкость фосфида индия InP при температуре $T = 1000$ К, исходя из экспериментального значения $C_{p,298} = 44,35 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$.

Будем вести расчет по квантовому методу. Сначала пересчитаем изобарную теплоемкость на изохорную по уравнению Магнуса – Линдемана (3.45). Для этого по формуле (3.46) вычислим коэффициент α , учитывая, что для InP число атомов $m = 2$, $T_{пл} = 1335 \text{ К}$: $\alpha = 6,076 \cdot 2 / 1335^{3/2} = 2,49 \cdot 10^{-4}$.

По уравнению (3.45)

$$C_{V,298} = 44,35 - 2,49 \cdot 10^{-4} \cdot 298^{3/2} = 36,47 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}.$$

Поскольку значение $C_{p,298}$ и вычисленное из нее C_V относятся к числу атомов $m = 2$, а теория Дебая применима к простым веществам ($m = 1$), то для обращения к табл. 3.13 величину $C_{V,298}$ следует уменьшить вдвое:

$$C_{V,298} (\text{на один атом}) = 36,47/2 = 18,235 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}.$$

По данным табл. 3.13 находим значение аргумента дебаевской функции $\Theta_D/298 = 2,58$ и из него – характеристическую температуру InP: $\Theta_D = 2,58 \cdot 298 = 768,8 \text{ К}$.

Теперь рассчитаем изобарную теплоемкость InP для искомой температуры $T = 1000 \text{ К}$. Аргумент функции Дебая для этой температуры $\Theta_D/T = 768,8/1000 = 0,7688$. По табл. 3.13 находим изохорную теплоемкость в расчете на один атом ($m = 1$):

$$C_V = 24,23 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}.$$

Для соединения InP ($m = 2$): $C_V = 2 \cdot 24,23 = 48,46 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$.

Используя ранее полученное значение α , по уравнению (3.44) выполним пересчет изохорной теплоемкости в изобарную:

$$C_p = 48,46 + 2,49 \cdot 10^{-4} \cdot 1000^{3/2} = 56,33 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}.$$

Отклонение от экспериментального значения (57,69) составляет $-2,3\%$.

Если предварительные сведения о теплоемкости InP отсутствуют, то его теплоемкость при любой температуре можно оценить по варианту квантового метода, основанному на использовании характе-

ристических температур элементов, входящих в молекулу соединения.

С этой целью по данным табл. 3.12 находим температуры плавления и характеристические температуры элементов. Для индия $T_{пл} = 429,8$ К и $\Theta_D = 129$ К; для фосфора $T_{пл} = 317$ К и $\Theta_D = 576$ К.

Далее по формуле Корефа находим характеристические температуры элементов применительно к соединению InP , имеющему $T_{пл} = 1335$ К:

$$\Theta'_D(\text{In}) = 129(1335/429,8)^{0,5} = 227,3 \text{ К};$$

$$\Theta'_D(\text{P}) = 576(1335/317)^{0,5} = 1182,0 \text{ К}.$$

Вычисляем аргумент функции Дебая и по табл. 3.13 находим соответствующие значения изохорной теплоемкости элементов. Для индия: $\Theta'_D(\text{In})/T = 227,3/1000 = 0,2273$ и $C_V(\text{In}) = 24,88 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$; $\Theta'_D(\text{P})/T = 1182/1000 = 1,182$ и $C_V(\text{P}) = 23,27 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$.

По формуле Неймана – Коппа (3.38) изохорная теплоемкость фосфида индия равна $C_V = 24,88 + 23,27 = 48,15 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$.

Пересчет изохорной теплоемкости в изобарную ведем по формуле Магнуса – Линдемана (3.45), используя ранее полученное значение коэффициента α :

$$C_V = 48,15 + 2,49 \cdot 10^{-4} \cdot 1000^{3/2} = 56,02 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}.$$

Отклонение от экспериментального значения (57,69) составляет $-2,9\%$.

3.4.2. Жидкости

До последнего времени методы приближенного расчета теплоемкости жидкости, пригодные для неорганических соединений, в литературе практически отсутствовали. Единичные корреляции, сведения о которых с трудом можно отыскать в журнальных публикациях [3.53], опираются на чрезвычайно малую статистику, не превышаю-

шую 10–15 соединений, из которых большинство относится к числу органических веществ. Единственным методом, который вышел за рамки оригинальной литературы, является метод Неймана – Коппа. Однако в том виде, в котором он приводится в справочной литературе [3.28, 3.34], его практически нельзя использовать для оценки теплоемкости неорганических веществ в жидком состоянии: данные по инкрементам теплоемкости охватывают всего восемь элементов, из которых можно «сконструировать» лишь единичные неорганические соединения.

Экспериментальные данные о теплоемкости жидких неорганических соединений по объему значительно уступают данным о других термодинамических свойствах веществ. В литературе почти нет сведений о температурной зависимости теплоемкости жидкостей. Правда, для большинства веществ в интервале температур между точками плавления и кипения теплоемкость жидкости остается практически постоянной.

Метод Неймана – Коппа, предложенный еще в прошлом веке, основан на аддитивном вкладе разных атомов в молекулярную теплоемкость соединения:

$$C_p(A_qB_r) = qC_p(A) + rC_p(B), \quad (3.48)$$

где $C_p(A)$ и $C_p(B)$ – атомные составляющие (инкременты теплоемкости элементов A и B); q и r – числа атомов элементов в молекуле соединения. Как указывалось выше, данные литературы содержат информацию по инкрементам теплоемкости лишь восьми элементов. Нами выполнен анализ имеющихся в литературе [3.1, 3.7, 3.10] экспериментальных данных о теплоемкости жидких неорганических соединений с целью расширить границы возможного применения метода Неймана – Коппа. Установлено, что только для трех из восьми элементов, для которых в литературе известны атомные доли C_p^J , эти данные являются надежными (F, S, O). Имеющиеся в литературе данные о теплоемкости жидкостей позволяют с надежностью определить

атомные доли $C_p^{\text{ж}}$ еще для трех элементов (Cl, Br, I). На основе численных значений атомных составляющих шести указанных элементов нами были рассчитаны инкременты теплоемкости 40 элементов Периодической системы. Установлено, что для одного и того же элемента численное значение атомной доли $C_p^{\text{ж}}$ может быть различным в зависимости от типа соединения (молекулярные, с одной стороны, и атомные или ионные – с другой, табл. 3.16).

Как видно из табл. 3.16, для однотипных соединений численные значения атомной составляющей теплоемкости элемента сохраняют примерно одинаковое значение.

В табл. 3.17 приводятся рекомендуемые нами значения атомных составляющих теплоемкости жидкости 48 элементов Периодической системы. Для тех элементов, по которым в литературе известны $C_p^{\text{ж}}$ как молекулярных, так и атомных (ионных) соединений, приводятся два значения атомной доли теплоемкости. Каждое из приведенных значений получено усреднением данных для четырех-шести соединений.

Точность метода Неймана – Коппа проверена на 200 соединениях и оказалась равной $\pm 8\%$. Метод применим к двойным соединениям. Атомные составляющие $C_p^{\text{ж}}$ водорода и углерода обнаруживают большой разброс для разных соединений. Для них в табл. 3.17 приводятся значения атомной доли $C_p^{\text{ж}}$, взятые из литературы [3.28].

Для соединений тех элементов, которые отсутствуют в табл. 3.17, теплоемкость жидкости может быть рассчитана, если для элемента принять атомную долю $C_p^{\text{ж}}$ равной теплоемкости чистого жидкого металла. Такое приближение позволяет оценить теплоемкость жидкого соединения с точностью $\pm 10\%$.

Т а б л и ц а 3.16

**Влияние типа соединения на численное значение
атомной составляющей $C_p^{\text{ж}}$ некоторых элементов**

Элемент	Атомная доля теплоемкости, Дж·(моль·К) ⁻¹ , соединений	
	молекулярных	атомных или ионных
Si	19,7 (SiCl ₄) 20,9 (SiBr ₄) 13,0 (SiI ₄)	35,6 (SiO ₂) 41,0 (SiS ₂) 40,6 (FeSi)
Ti	23,9 (TiCl ₄) 18,0 (TiBr ₄) 22,6 (TiI ₄)	41,9 (TiO) 41,0 (Ti ₂ O ₃) 41,9 (TiF ₂)
Mo	20,9 (MoCl ₄) 18,8 (MoCl ₅)	46,0 (MoO ₂) 51,5 (MoO ₃)

Т а б л и ц а 3.17

**Рекомендуемые значения атомных составляющих элементов,
 $C_p^{\text{ж}}$, Дж·(моль·К)⁻¹**

Элемент	$C_p^{\text{ж}}$	Элемент	$C_p^{\text{ж}}$	Элемент	C
Ag	33,5	Mg	33,0	Ti	38,5
Al*	32,2	Mo*	18,8	U*	20,9
As*	40,2	Mo	42,0	U	42,1
B*	28,0	Na	32,7	V*	23,0
B	44,0	Nb	35,2	V	42,3
Ba	41,9	Ni	38,1	W*	16,7
Be	46,0	Os*	34,3	W	31,4
Bi*	41,4	P*	23,5	Zn*	38,8
Ca	40,5	Pb*	42,7	Zr*	33,1
Cd	39,8	Pu*	44,8	H	18,0
Co	40,6	Re*	41,1	C	11,7

Продолжение табл. 3.17

Элемент	C_p^*	Элемент	C_p^*	Элемент	C
Cr	40,3	Sb*	43,5	N	25,1
Cu	35,6	Si*	18,0	F	29,3
Fe	41,0	Si	39,8	Cl	31,4
Ge*	33,6	Sn*	37,3	Br	33,5
Hg*	34,7	Ta*	38,9	I	33,5
In*	29,3	Tc*	42,7	S	31,0
K	36,4	Te*	39,7	O	25,1
Li	33,9	Ti*	21,3		

*Примечание.** – данные для молекулярных соединений. Данные C_p^* для элементов-неметаллов пригодны для любых соединений.

Корреляции, основанные на уравнении Кирхгофа. Нами предложены две корреляции, основанные на приближенном интегрировании уравнения Кирхгофа для теплоты испарения между температурой кипения и критической температурой. Согласно первой из них [3.54]

$$C_p^* = 0,5865[\Delta_{\text{кип}}H + \int_{T_{\text{кип}}}^{T_k} C_p^{\text{н}}dT / (T_k - T_{\text{кип}})]. \quad (3.49)$$

При этом требуется довольно обширная информация о свойствах исследуемого вещества: $T_{\text{кип}}$, $\Delta_{\text{кип}}H$, T_k , $C_p^{\text{н}} = f(T)$.

При температурах, больших температуры кипения, теплоемкость пара $C_p^{\text{н}}$ близка к своему максимальному значению, которое составляет:

для линейных молекул

$$C_{p,m}^{\text{н}} = R(3m - 1,5), \quad (3.50)$$

для нелинейных молекул

$$C_{p,m}^{\text{п}} = R(3m - 2). \quad (3.51)$$

Здесь m – число атомов в молекуле соединения.

В этом случае интеграл уравнения (3.49) легко вычисляется и можно прийти к следующей формуле для теплоемкости жидкости:

$$C_p^{\text{ж}} = 0,5865[\Delta_{\text{кип}}H/(T_{\text{к}} - T_{\text{кип}}) + C_{p,m}^{\text{п}}].$$

В отсутствие экспериментальных данных о критической температуре ее можно рассчитать с помощью методов теории термодинамического подобия [3.22].

Согласно второй корреляции [3.55]

$$C_p^{\text{ж}} = \Delta_{\text{кип}}H/(T_{\text{к}} - T_{\text{кип}}) + 16,76m - 90. \quad (3.52)$$

Рассмотренные выше способы расчета теплоемкости жидкости пригодны только для молекулярных неорганических соединений. Их точность (см. табл. 3.18) заметно уменьшается для сильно полярных соединений, причем для веществ с $\psi > 0,15$ ошибка расчета составляет 20–30%. Исключение составляет способ, основанный на формуле (3.52), для которого точность почти не зависит от типа соединения.

Корреляции, основанные на соотношении между теплоемкостями жидкости и пара в точке кипения. В обзоре [3.53] указано, что для органических веществ разность теплоемкостей жидкостей и пара в точке кипения есть величина постоянная, равная $44,4 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$. Однако для неорганических соединений это правило не выполняется. Для различных соединений разность $C_p^{\text{ж}} - C_p^{\text{п}}$ меняется в широких пределах. Например, эта разность для фторида водорода равна 22,6, а для гексафторида рения $C_p^{\text{ж}} - C_p^{\text{п}} = 70,0 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$. В гораздо меньших пределах меняется отношение теплоемкостей пара и жидкости в точке кипения [3.56]. Анализ достаточно большого статистического материала по экспери-

ментальным значениям теплоемкости жидкости (70 соединений) показывает, что для молекулярных соединений это отношение в среднем составляет 0,65.

Таким образом, рекомендуемая формула для расчета теплоемкости жидкости через теплоемкость пара в точке кипения имеет вид

$$C_p^{\text{ж}} = C_{p,\text{кип}}^{\text{п}} / 0,65. \quad (3.53)$$

Для теплоемкости пара можно использовать как экспериментальное, так и расчетное значение. В последнем случае $C_{p,\text{кип}}^{\text{п}}$ рассчитывается по формуле [3.22]

$$C_{p,\text{кип}}^{\text{п}} = C_{p,\text{м}}^{\text{п}} \left[1 - \frac{340}{T_{\text{кип}}} \exp(-0,0055T_{\text{кип}}) \right],$$

подстановка которой в (3.53) дает

$$C_p^{\text{ж}} = C_{p,\text{м}}^{\text{п}} \left[1 - \frac{340}{T_{\text{кип}}} \exp(-0,0055T_{\text{кип}}) \right] / 0,65, \quad (3.54)$$

где $C_{p,\text{м}}^{\text{п}}$ – максимальное значение теплоемкости пара, вычисляемое в зависимости от конфигурации молекулы по формуле (3.50) или (3.51). Последний способ по существу является однопараметрическим, поскольку в нем используется всего один исходный параметр – температура кипения (число атомов в молекуле соединения всегда известно). Интересно отметить, что этот способ, по своей природе более приближенный, чем предыдущий, тем не менее обнаруживает более высокую точность на сильно полярных соединениях ($\psi > 0,1$). Важным достоинством последних двух способов является то, что они обеспечивают удовлетворительную точность оценки теплоемкости жидкости даже для сильно полярных соединений (в том числе и тех, у которых $\psi > 0,15$). Данные о точности последних двух способов расчета приводятся в табл. 3.18. Все методы приближенного расчета теплоемкости молекулярных жидкостей проверены на 70 соединениях, в том числе для 40 веществ, имеющих $\psi < 0,05$, для 15 веществ, имеющих $\psi = 0,05-0,1$ и для 15 веществ, имеющих $\psi > 0,1$.

Использование в формулах (3.49) и (3.52) расчетных значений критической температуры лишь на 1–2% снижает точность оценки теплоемкости жидкости.

Т а б л и ц а 3.18

**Точность методов приближенного расчета теплоемкости
молекулярных жидкостей ($\pm\Delta$, %)**

Метод расчета (исходные данные и расчетная формула)	Тип соединения		
	$\psi < 0,05$	$\psi = 0,05-0,1$	$\psi > 0,1$
$T_{\text{кип}}, \Delta_{\text{кип}}H, T_{\text{к}}, C_p^{\text{п}}$, формула (3.49)	3,8	6,8	10,0
$T_{\text{кип}}, \Delta_{\text{кип}}H, T_{\text{к}}$, формула (3.52)	6,8	6,0	7,8
$T_{\text{кип}}, C_p^{\text{п}}$, формула (3.53)	5,2	7,5	13,5
$T_{\text{кип}}$, формула (3.54)	6,2	10,0	8,0

Т а б л и ц а 3.19

**Рекомендуемые методы расчета теплоемкости жидких
неорганических соединений ($\pm\Delta$, % – ожидаемая погрешность)**

Тип соединений	Ψ-фактор	Расчетная формула	$\pm\Delta$, %
Молекулярный			
неполярные и слабо полярные	$< 0,05$	(3.49), (3.54)	4–6
умеренно полярные	$0,05-0,1$	(3.52)	6
сильно полярные	$> 0,1$	(3.52), (3.54)	8
Ионный	$> 0,2$	(3.48)	8

Рекомендации. Рекомендуемые способы расчета теплоемкости жидких неорганических соединений представлены в табл. 3.19.

При полном отсутствии исходных данных теплоемкость жидких молекулярных соединений может быть вычислена методом Неймана – Коппа. При наличии экспериментальных данных о теплоемкости нескольких галогенидов одного и того же элемента оценку теплоемкости жидкости для исследуемого галогенида с высокой точностью (3–5%) можно выполнить графическим методом по зависимости теплоемкости от атомной рефракции галогена (рис. 3.11).

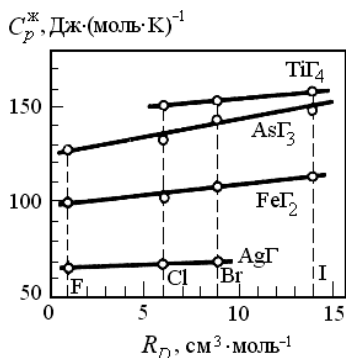


Рис. 3.11. Сопоставление теплоемкости жидкости [Дж·(моль·К)⁻¹] и атомной рефракции (см³·моль⁻¹) в рядах галогенидов серебра, железа, мышьяка и титана

Пример 3.23. Определить теплоемкость жидкого тетрахлорида титана TiCl₄.

Поскольку для TiCl₄ ψ -фактор равен 0,019, расчет теплоемкости жидкости следует вести по формуле (3.49), а при недостатке исходных данных – по (3.54). Использование первого способа требует сведений о следующих свойствах:

$$T_{\text{кип}} = 409 \text{ К}, \Delta_{\text{кип}} H = 34,99 \text{ кДж·моль}^{-1}, T_{\text{к}} = 638 \text{ К},$$

$$C_p^{\text{п}} = 106,63 + 1 \cdot 10^{-3} T - 9,89 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж·(моль·К)}^{-1}.$$

Применяя расчет по формуле (3.49), будем иметь

$$\begin{aligned} C_p^J &= 0,5865 \left[34990 + \int_{409}^{638} (106,63 + 10^{-3} T - 9,89 \cdot 10^5 T^{-2}) dT / (638 - 409) \right] = \\ &= 0,5865 (34990 + 23670,24) / 229 = 150,2 \text{ Дж·(моль·К)}^{-1}. \end{aligned}$$

Отклонение от экспериментального значения (149,6) составляет 0,4%.

Для оценки теплоемкости жидкости по формуле (3.54) нужно знать температуру кипения TiCl₄ и число атомов в молекуле соедине-

ния ($m = 5$). Сначала по формуле (3.51) подсчитаем максимальную теплоемкость пара, Дж·(моль·К)⁻¹:

$$C_{p,m}^n = 8,314(3 \cdot 5 - 2) = 108,08.$$

Далее по формуле (3.54) получим

$$C_p^j = 108,8[1 - \frac{340}{409} \exp(-0,0055 \cdot 409)] / 0,65 = 151,7 \text{ Дж·(моль·К)}^{-1}.$$

Отклонение от экспериментального значения составляет 1,4%.

Пример 3.24. Определить теплоемкость жидкого трихлорида висмута BiCl₃.

Так как для BiCl₃ ψ -фактор равен 0,112, расчет теплоемкости жидкости следует вести по формуле (3.52), а при недостатке исходных данных – по формуле (3.53) или методом Неймана – Коппа.

Для того чтобы воспользоваться расчетом по формуле (3.52), необходимо знать следующие свойства BiCl₃:

$$T_{\text{кип}} = 712 \text{ К}, \Delta_{\text{кип}}H = 73,74 \text{ кДж·моль}^{-1}, T_{\text{к}} = 1178 \text{ К}.$$

Тогда теплоемкость составит

$$C_p^j = 73740 / (1178 - 712) + 16,76 \cdot 4 - 90 = 135,3 \text{ Дж·(моль·К)}^{-1}.$$

Отклонение от экспериментального значения (136,2) составляет -0,7%.

По методу Неймана – Коппа, согласно формуле (3.48) и данных табл. 3.17,

$$C_p^j(\text{BiCl}_3) = C_p^j(\text{Bi}) + 3 \cdot C_p^j(\text{Cl}) = 41,4 + 3 \cdot 31,4 = 135,6 \text{ Дж·(моль·К)}^{-1}.$$

Отклонение от экспериментального значения составляет -0,3%.

3.4.3. Газы

Теплоемкость газов складывается из теплоемкостей поступательного, вращательного и колебательного движений. Практический интерес представляют температуры от комнатной и выше, при которых теплоемкость поступательного и вращательного движений может

быть рассчитана по законам классической физики, исходя из закона о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Изохорная теплоемкость, приходящаяся на поступательное и вращательное движения, определяется конфигурацией молекулы и равна $2,5R$ для линейных молекул и $3R$ для нелинейных. Колебательная теплоемкость не может быть точно рассчитана с помощью классической физики и требует применения квантовой теории.

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

$$C_V^{\text{колеб}} = R \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{h\nu/kT}}{\left(e^{h\nu/kT} - 1\right)^2} = C_\varepsilon\left(\frac{\Theta}{T}\right), \quad (3.55)$$

где $\Theta = h\nu/k$ – характеристическая температура; $C_\varepsilon(\Theta/T)$ – функция Планка – Эйнштейна (табл. 3.20).

Таким образом, для расчета изохорной теплоемкости газа получаем следующее уравнение:

для линейных молекул

$$C_V = 2,5R + \sum_1^i g_i C_\varepsilon\left(\frac{\Theta}{T}\right), \quad (3.56)$$

для нелинейных молекул

$$C_V = 3R + \sum_1^i g_i C_\varepsilon\left(\frac{\Theta}{T}\right), \quad (3.57)$$

где i – число колебательных степеней свободы молекулы; g_i – кратность вырождения колебаний (см. ниже).

Переход к изобарной теплоемкости осуществляется по известной формуле Майера

$$C_p = C_V + R. \quad (3.58)$$

Число колебательных степеней свободы $i = 3m - 5$ для линейных молекул, и $i = 3m - 6$ для нелинейных молекул (m – число атомов в молекуле соединения).

В общем случае каждой колебательной степени свободы соответствует своя собственная частота колебаний и, следовательно, своя характеристическая температура. Однако часто в молекуле имеются несколько колебаний с одной и той же частотой. Такие колебания называются вырожденными, а их число называют кратностью вырождения. Вырождение колебаний характерно для симметричных молекул. При этом слагаемые в выражении для колебательной теплоемкости уравнений (3.56) и (3.57) входят с множителем, равным кратности вырождения.

Т а б л и ц а 3.20

Значения функции Планка – Эйнштейна [3.13]

Θ/T	C_V	Θ/T	C_V	Θ/T	C_V
0	8,314	1,45	7,004	3,70	2,960
0,1	8,302	1,50	6,946	3,80	2,813
0,15	8,294	1,55	6,837	3,90	2,667
0,20	8,286	1,60	6,749	4,00	2,529
0,25	8,273	1,65	6,665	4,20	2,269
0,30	8,265	1,70	6,573	4,40	2,026
0,35	8,235	1,75	6,485	4,60	1,804
0,40	8,206	1,80	6,393	4,80	1,603
0,45	8,173	1,85	6,301	5,00	1,419
0,50	8,143	1,90	6,209	5,20	1,256
0,55	8,114	1,95	6,117	5,40	1,097
0,60	8,072	2,00	6,025	5,60	0,971
0,65	8,030	2,10	5,832	5,80	0,854
0,70	7,988	2,20	5,644	6,00	0,745
0,75	7,938	2,30	5,451	6,40	0,569
0,80	7,888	2,40	5,259	6,80	0,431
0,85	7,833	2,50	5,066	7,20	0,322

Продолжение табл. 3.20

Θ/T	C_V	Θ/T	C_V	Θ/T	C_V
0,90	7,778	2,60	4,873	7,60	0,239
0,95	7,720	2,70	4,685	8,00	0,179
1,00	7,658	2,80	4,497	8,40	0,134
1,05	7,595	2,90	4,312	8,80	0,096
1,10	7,528	3,00	4,128	9,20	0,071
1,15	7,461	3,10	3,948	9,60	0,050
1,20	7,390	3,20	3,772	10,00	0,038
1,25	7,314	3,30	3,600	11	0,017
1,30	7,239	3,40	3,433	12	0,007
1,35	7,163	3,50	3,270	13	0,003
1,40	7,084	3,60	3,115	14	0,001

Частоты колебаний молекулы находят из ИК спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния молекул. Данные о частотах колебаний можно найти в справочной литературе [3.9]. Следует отметить, что в справочниках приводятся не частоты колебаний, а волновые числа $\bar{\nu}$ (хотя они именуются частотами колебаний). Последние следует умножить на скорость света, чтобы получить частоту колебаний. Если волновое число дается в см^{-1} , то переход к характеристической температуре осуществляется по формуле

$$\Theta = 1,413\bar{\nu}. \quad (3.59)$$

Для интервала температур 298–2000 К метод Эйнштейна позволяет оценивать теплоемкость газообразных веществ с точностью $\pm 1,5\%$. При этом нужно учитывать, что в низкотемпературной области ($T < 500$ К) погрешность может увеличиваться в 2–3 раза.

Упрощенный квантовый метод. Для малоизученных веществ, частоты колебаний которых неизвестны, оценку теплоемкости в газообразном состоянии можно выполнить следующим методом. Будем исходить из максимальной теплоемкости газа, определяемой числом атомов в молекуле соединения и ее конфигурацией [см. уравнения

(3.50) и (3.51)]. Тогда температурную зависимость теплоемкости можно описать уравнением

$$C_p^{\text{п}} = C_{p,\text{м}}^{\text{п}} f(\theta/T), \quad (3.60)$$

где $f(\theta/T)$ – функция, удовлетворяющая условиям:

если $T \rightarrow 0$, то $f \rightarrow 0$;

если $T \rightarrow \infty$, то $f \rightarrow 1$.

Нами показано [3.57], что этим условиям хорошо удовлетворяет функция

$$f(\theta/T) = \frac{(\theta/T)^2 \exp(\theta/T)}{[\exp(\theta/T) - 1]^2}. \quad (3.61)$$

Параметр θ можно рассматривать как характеристическую температуру, усредненную по всем степеням свободы молекулярного движения. Если температура кипения вещества > 300 К, то

$$\theta = 4,8T_{\text{кип}} \exp(-0,0037T_{\text{кип}}). \quad (3.62)$$

Точность описанного метода расчета теплоемкости проверена на 170 соединениях (из них 150 веществ имели температуру кипения > 300 К, а для 20 веществ $T_{\text{кип}} < 300$ К). Для каждого вещества расчет проводился для ряда температур: 300, 500, 700, 1000, 1500, 2000 и 3000 (для последней температуры статистика сужается вследствие ограниченности имеющихся в литературе данных по теплоемкости). Ошибка расчета зависит от температуры, для которой проводится расчет (рис. 3.12). Для 300 К наблюдается максимальная погрешность, причем для 80% рассмотренных веществ она не превысила $\pm 10\%$. Для более высоких температур ошибка расчета резко уменьшается и уже при $T > 500$ К она меньше $\pm 3\%$. В интервале температур 1000–2000 К среднеквадратическая погрешность расчета теплоемкости рассмотренным методом составила $\pm 1\%$. Для температур, больших 2000 К, расчетные значения теплоемкости согласуются с данными литературы в пределах долей процента (см. пример 3.26).

Точность метода может быть $\pm \Delta, \%$ улучшена, если известно хотя бы одно экспериментальное значение теплоемкости (в литературе обычно можно найти сведения о теплоемкости при 298 К). В этом случае в большей части интервала 298–3000 К погрешность расчета теплоемкости не превышает $\pm 1\%$ (рис. 3.12) (максимальная погрешность равна $\pm 2\%$).

Для термодинамического анализа химических реакций (расчет константы равновесия во втором приближении) требуются сведения о теплоемкостях веществ при $T = 298$ К. Для оценки этой характеристики можно использовать следующие приближенные методы [3.22].

С точностью $\pm 3\%$ (статистика включает 150 соединений) стандартную теплоемкость можно рассчитать через температуру кипения вещества по уравнению

$$C_{p,298} = C_{p,m}^n (6,47 \cdot 10^{-4} T_{\text{кип}} + 0,571), \quad (3.63)$$

где $C_{p,m}^n$ – максимальная теплоемкость газообразного вещества, зависящая от числа атомов в молекуле соединения и конфигурации молекулы [см. формулы (3.50) и (3.51)].

С несколько меньшей точностью ($\pm 4\%$) стандартную теплоемкость газообразных веществ можно оценить, используя более доступный исходный параметр – молярную массу соединения:

$$\ln C_{p,298} = a \ln M + b. \quad (3.64)$$

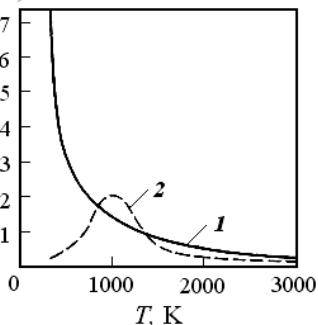


Рис. 3.12. Температурная зависимость среднеквадратичной погрешности расчета теплоемкости для случаев, когда исходным параметром является:
1 – температура кипения соединения; 2 – экспериментальное значение теплоемкости при $T = 298$ К.

Параметры уравнения (3.64) получены обработкой экспериментальных данных для 500 молекулярных соединений. Численные значения параметров для разных типов соединений приводятся в табл. 3.21.

Т а б л и ц а 3.21

Параметры уравнения (3.64)

Тип соединения	a	b
AB_3	0,114	3,380
AB_3	0,137	3,527
AB_4	0,158	3,655
AB_5	0,182	3,660
AB_6	0,205	3,677

Для галогенидов поливалентных элементов существует линейная зависимость между $C_{p,298}$ и числом атомов галогена в молекуле соединения (рис. 3.13).

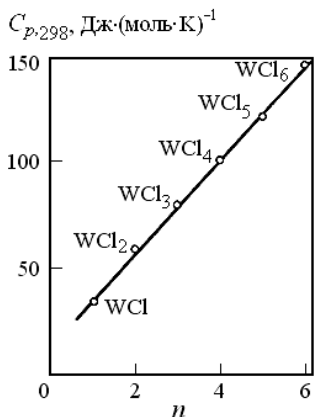


Рис. 3.13. Зависимость между стандартной теплоемкостью газообразных хлоридов вольфрама и числом атомов хлора в молекуле соединения

Пример 3.25. Определить теплоемкость газообразного тетрахлорида кремния SiCl_4 при 1000 К.

Характеристики колебательного движения молекулы (волновые числа) для тетрахлорида кремния равны, см^{-1} : $\bar{\nu}_1 = 424$, $\bar{\nu}_2 = 150$ (2), $\bar{\nu}_3 = 621$ (3), $\bar{\nu}_4 = 221$ (3). Цифры в скобках указывают кратность вырождения (g_i).

Сначала рассчитаем характеристические температуры колебаний. По уравнению (3.59)

$$\Theta_1 = 1,413 \cdot 424 = 599 \text{ К}, \quad \Theta_2 = 1,413 \cdot 150 = 212 \text{ К},$$

$$\Theta_3 = 1,413 \cdot 621 = 877 \text{ К}, \quad \Theta_4 = 1,413 \cdot 221 = 312 \text{ К}.$$

Далее вычисляем аргументы функции Планка – Эйнштейна и по табл. 3.20 находим соответствующие им значения колебательной теплоемкости, $\text{Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$:

$$\Theta_1/1000 = 0,599, \quad C_{\epsilon,1} = 8,068, \quad \Theta_2/1000 = 0,212, \quad C_{\epsilon,2} = 8,281,$$

$$\Theta_3/1000 = 0,877, \quad C_{\epsilon,3} = 7,804, \quad \Theta_4/1000 = 0,312, \quad C_{\epsilon,4} = 8,256.$$

Поскольку молекула SiCl_4 нелинейная, расчет изохорной теплоемкости ведем по формуле (3.57):

$$C_V^{\text{п}} = 3R + C_{\epsilon,1} + 2C_{\epsilon,2} + 3C_{\epsilon,3} + 3C_{\epsilon,4} = 3 \cdot 8,314 + 8,068 + \\ + 2 \cdot 8,281 + 3 \cdot 7,804 + 3 \cdot 8,256 = 97,75 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}.$$

Наконец, по формуле Майера (3.58) находим изобарную теплоемкость: $C_p^{\text{п}} = 97,75 + 8,314 = 106,07 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$.

Отклонение от экспериментального значения (106,00) составляет 0,1%.

Пример 3.26. Рассчитать теплоемкость газообразного тетрахлорида кремния при 1000 К, пользуясь минимальной информацией о его свойствах.

Будем вести расчет упрощенным квантовым методом, исходя из температуры кипения тетрахлорида кремния (330,45 К).

Сначала рассчитаем усредненную характеристическую температуру по уравнению (3.62):

$$\theta = 4,8 \cdot 330,45 \exp(-0,0037 \cdot 330,45) = 467,0 \text{ К}.$$

Аргумент функции $f(\theta/T)$ равен $\theta/T = 467/1000 = 0,467$.

Далее по уравнению (3.61) подсчитаем саму функцию:

$$f(0,467) = \frac{(0,467)^2 \exp(0,467)}{[\exp(0,467) - 1]^2} = 0,982.$$

Максимальную теплоемкость газообразного тетрахлорида кремния (нелинейная молекула, число атомов $m = 5$) вычислим по уравнению (3.51):

$$C_{p,m}^n = 8,314(3 \cdot 5 - 2) = 108,08 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}.$$

Наконец, по уравнению (3.60) определим искомую теплоемкость:

$$C_p^n = 108,08 \cdot 0,982 = 106,13 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}.$$

Отклонение от экспериментального значения составляет 0,1%.

Если провести расчет теплоемкости для более высоких температур, то можно убедиться в хорошей сходимости результатов расчета с данными литературы (табл. 3.22).

Т а б л и ц а 3.22

Расчет высокотемпературной теплоемкости газообразного тетрахлорида кремния упрощенным квантовым методом

$T, \text{ К}$	$C_p^{\text{ж}}, \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$		
	расчет	[3.10]	расхождение, %
1000	106,13	106,00	0,10
2000	107,66	107,55	0,10
3000	107,86	107,85	0,01
4000	108,03	107,95	0,07
5000	108,07	108,00	0,07

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 3

- 3.1. Термодинамические свойства неорганических веществ : справочник / под ред. А. П. Зефинова. – М. : Атомиздат, 1965. – 360 с.
- 3.2. *Щукарев, С. А.* Развитие представлений о вторичной периодичности / С. А. Щукарев, А. А. Макареня // Вопросы истории естествознания и техники. – М. : Изд-во АН СССР, 1962. – Вып. 13. – С. 76–79.
- 3.3. *Щукарев, С. А.* Неорганическая химия. – Т. 2. – М. : Высшая школа, 1974. – 382 с.
- 3.4. *Григорович, В. К.* Периодичность изменения свойств элементов // Труды ИМЕТ им. А. А. Байкова. – М. : Metallurgia, 1963. – Вып. 14. – С. 155–187.
- 3.5. *Букетов, Е. А.* Уточнение правила термохимической логарифмики / Е. А. Букетов, В. П. Малышев // ЖФХ. – 1967. – Т. 41, № 5. – С. 1057–1064.
- 3.6. Курс физической химии. Т. 1 / под ред. Я. И. Герасимова. – М. : Химия, 1969. – 624 с.
- 3.7. *Рузинов, Л. П.* Равновесные превращения металлургических реакций / Л. П. Рузинов, Б. С. Гуляницкий. – М. : Metallurgia, 1975. – 416 с.
- 3.8. Энергия разрыва связей / под ред. В. Н. Кондратьева. – М. : Наука, 1974. – 351 с.
- 3.9. *Краснов, К. С.* Молекулярные постоянные неорганических соединений / К. С. Краснов, Н. В. Филиппенко, В. А. Бобкова. – Л. : Химия, 1979. – 446 с.
- 3.10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев [и др.]. – Т. 1–4. – М. : Наука, 1978–1982.
- 3.11. *Киреев, В. А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М. : Химия, 1970. – 520 с.
- 3.12. *Шишочкин, В. П.* О соотношении между теплотой образования химических соединений и положением элементов в таблице

Д. И. Менделеева // Труды ЛПИ. – Л. : Изд-во ЛПИ, 1955. – № 180. – С. 117–124.

3.13. *Морачевский, А. Г.* Термодинамические расчеты в металлургии / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков. – М. : Металлургия, 1993. – 304 с.

3.14. *Кубашевский, О.* Металлургическая термохимия : пер. с англ. / О. Кубашевский, С. Б. Олкокк ; под ред. Л. А. Шварцмана. – М. : Металлургия, 1982. – 390 с.

3.15. *Ditmer, G.* Estimation of thermodynamical properties of gaseous compounds / G. Ditmer, U. Niemann // Philips. J. Res. – 1982. – V. 37, № 1/2. – P. 1–30.

3.16. *Zirtl, E.* Graphische Methoden für Abschätzung von Enthalpie und Entropiewerten gasförmiger anorganischer Verbindungen // Z. Naturforsch. – 1966. – Bd. 21a, № 11. – S. 2001–2007.

3.17. *Schwitzgebel, K.* Estimation of heats of formation of binary oxides / K. Schwitzgebel, P. S. Lowell, T. B. Parsons // J. Chem. Eng. Data. – 1971. – V. 16, № 4. – P. 419–423.

3.18. *Hisham, M. W.* Estimation of the enthalpy of formation of solid oxides / M. W. Hisham, S. W. Benson // J. Phys. Chem. – 1985. – V. 89, № 10. – P. 1905–1915.

3.19. *Hisham, M. W.* Estimation of the enthalpy of formation of binary compounds / M. W. Hisham, S. W. Benson // J. Phys. Chem. – 1985. – V. 89, № 15. – P. 3417–3427.

3.20. *Киреев, В. А.* Курс физической химии. – М. : Химия, 1975. – 620 с.

3.21. *Каранетьяну, М. Х.* Химическая термодинамика. – М. : Химия, 1975. – 583 с.

3.22. *Морачевский, А. Г.* Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков. – СПб. : Химия, 1996. – 311 с.

3.23. *Цагарейшвили, Д. Ш.* Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. – Тбилиси : Мецниереба, 1977. – 262 с.

3.24. *Drossbach, P.* Zur Kenntnis der Electrolyse geschmolzener Salze // *Z. Electrochem.* – 1955. – Bd. 59, № 6. – S. 512–525.

3.25. *Worrel, W. L.* Estimation of the entropy of formation for some refractory metal carbides // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68, № 4. – P. 954–955.

3.26. *Веннер, Р.* Термодинамические расчеты : пер. с англ. / под ред. А. В. Фроста. – М. : ИЛ, 1950. – 364 с.

3.27. *Пауков, И. А.* Проверка некоторых эмпирических правил расчета значений абсолютной энтропии // *Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук.* – 1970. – Вып. 1, № 2. – С. 146–148.

3.28. Краткий справочник физико-химических свойств / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – Л. : Химия, 1983. – 231 с.

3.29. *Ditmer, C.* Estimation of thermodynamical properties of gaseous compounds / *C. Ditmer, U. Niemann* // *Philips. J. Res.* – 1981. – V. 36, № 2. – P. 87–102.

3.30. *Klement, W.* Melting and solid – solid transitions at high pressures for some halides / *W. Klement, P. W. Rider, J. B. Clark* // *High Temperatures – High Pressures.* – 1983. – V. 15, № 15. – P. 539–545.

3.31. *Скрипов, В. П.* О возможности расчета линии плавления с использованием метода термодинамического подобия / *В. П. Скрипов, М. З. Файзуллин* // *Теплофизические характеристики веществ.* – 1986. – Вып. 23. – С. 51–60.

3.32. *Скрипов, В. П.* Корреляции, относящиеся к плавлению галогенидов щелочных металлов / *В. П. Скрипов, М. З. Файзуллин* // *ЖФХ.* – 1987. – Т. 61, № 2. – С. 344–348.

3.33. *Столяров, Е. А.* Расчет физико-химических свойств жидкостей / *Е. А. Столяров, Н. Г. Орлова.* – Л. : Химия, 1976. – 112 с.

3.34. *Викторов, М. М.* Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. – Л. : Химия, 1977. – 360 с.

3.35. *Еремин, Е. Н.* Основы химической термодинамики. – М. : Высшая школа, 1974. – 340 с.

3.36. *Сладков, И. Б.* Расчет температуры кипения неорганических соединений из параметров тройной точки // ЖФХ. – 1981. – Т. 55, № 1. – С. 229–230.

3.37. *Сладков, И. Б.* О некоторых термодинамических свойствах трехйодистого фосфора // Труды ЛПИ. – Л. : Изд-во ЛПИ, 1976. – № 348. – С. 79–83.

3.38. *Латидус, И. И.* Основные термодинамические свойства галоидозамещенных моносилана и метана / И. И. Латидус, Л. А. Нисельсон, А. Л. Сейфер // Теплофизические характеристики веществ. – 1968. – Вып. 1. – С. 103–135.

3.39. *Яровенко, Н. Н.* Температура кипения галоидов // ЖОХ. – 1985. – Т. 28, № 8. – С. 2506–2509.

3.40. *Касенов, Б. К.* Методы прикладной термодинамики в химии и металлургии / Б. К. Касенов, М. К. Алдабергенов, А. С. Пашинкин [и др.]. – Караганда : Гласир, 2008. – 302 с.

3.41. *Freeman, R.D.* New standarted unut of pressure 1 bar // J. Chem. Eng. Data. – 1984. – V. 29, № 1. – P. 105–110.

3.42. *Жуховицкий, А. А.* Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – М. : Металлургия, 1976. – 543 с.

3.43. *Рид, Р.* Свойства газов и жидкостей : пер. с англ. / Р. Рид, Т. Шервуд ; под ред. В. Б. Когана. – Л. : Химия, 1971. – 702 с.

3.44. *Перри, Дж.* Справочник инженера-химика. Т. 1 / пер. с англ. под ред. Н. М. Жаворонкова, П. Г. Романкова. – Л. : Химия, 1971. – 639 с.

3.45. *Turkdogan, E. T.* Estimation of entropy of fusion / E. T. Turkdogan, J. Pearson // J. Appl. Chem. – 1953. – V. 3, Nov. – P. 495–501.

3.46. *Сладков, И. Б.* Точность и границы применимости правила Трутона // ЖПХ. – 1998. – Т. 71, № 6. – С. 903–908.

3.47. *Бабушкин, В. И.* Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. – М. : ИЛС, 1972. – 351 с.

3.48. *Иванова, Л. И.* О приближенном расчете энтропии испарения некоторых неорганических соединений // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1968. – № 4. – С. 11–15.

3.49. *Kubaschewski, O.* Empirical estimation of specific heat of solid inorganic compounds / *O. Kubaschewski, H. Unal* // High Temperatures – High Pressures. – 1977. – V. 9, № 3. – P. 361–365.

3.50. *Морачевский, А. Г.* Руководство к выполнению термодинамических расчетов / *А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков.* – Л. : ЛПИ им. М. И. Калинина, 1975. – 66 с.

3.51. *Сладков, И. Б.* О границах применимости формулы Нернста – Линдемана // ЖФХ. – 1974. – Т. 48, № 1. – С. 236–237.

3.52. *Ландия, Н. А.* Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартным энтропиям. – Тбилиси : АН Груз. ССР, 1962. – 222 с.

3.53. *Gambill, W. R.* Estimation of specific heat of liquids // Chem. Eng. – 1957. – V. 64, № 8. – P. 257–258.

3.54. *Сладков, И. Б.* Расчет теплоемкости жидкостей // ЖФХ. – 1977. – Т. 51, № 2. – С. 534–535.

3.55. *Сладков, И. Б.* Полуэмпирическая формула для критической температуры молекулярных жидкостей // ЖФХ. – 1981. – Т. 55, № 5. – С. 1338–1340.

3.56. *Морачевский, А. Г.* Методы приближенного расчета теплоемкости неорганических соединений в жидком и газообразном состояниях / *А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков* // Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. – Тбилиси : Мецниереба, 1982. – С. 270–271.

3.57. *Сладков, И. Б.* Простой метод расчета изобарной теплоемкости паров неорганических соединений // ЖФХ. – 1982. – Т. 56, № 5. – С. 1267–1269.

4. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ В ДВУХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

4.1. ОБЩИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ФАЗ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Многие металлургические процессы протекают с участием растворов, т. е. фаз, состав которых может изменяться в определенных, часто довольно широких пределах (жидкие металлические системы, твердые растворы металлов, солевые или оксидные расплавы, водные растворы и т. п.). Особенности и характеристики этих фаз необходимо учитывать при выполнении термодинамических расчетов [4.1–4.4]. В простейшем случае, когда в расплаве протекает процесс $M_1X + M_2 = M_1 + M_2X$, с помощью рассмотренных ранее методов можно определить константу равновесия реакции, но для того, чтобы судить о составах сосуществующих металлической ($M_1 + M_2$) и солевой ($M_1X + M_2X$) фаз, необходимо располагать сведениями о термодинамических характеристиках каждой из них.

Образование раствора из чистых компонентов сопровождается изменением термодинамических функций, описывающих данную систему, причем, как правило, наибольший интерес представляют изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии. Кратко рассмотрим некоторые свойства, присущие этим функциям, применительно к фазам переменного состава, понимая под Φ любую из указанных выше термодинамических характеристик. В общем случае для интересующей нас системы

$$\Phi = f(p, T, n_1, n_2, n_3, \dots).$$

Здесь $n_1, n_2, n_3 \dots$ – массы компонентов раствора, выраженные числом молей. Полный дифференциал рассматриваемой функции:

$$\begin{aligned} d\Phi = & \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} \cdot dp + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots} \cdot dT + \\ & + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2, \dots} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1, \dots} \cdot dn_2 + \dots \end{aligned} \quad (4.1)$$

Обозначив

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_1, n_2, \dots} = \Phi_i \quad (4.2)$$

при постоянных p и T , уравнение (4.1) можно записать кратко

$$d\Phi = \sum_{i=1}^i \Phi_i dn_i.$$

Функция $\Phi = f(n_1, n_2, \dots)$ при постоянных p и T обладает важной особенностью: если массы всех компонентов возрастают в одно и то же число раз, то и величина соответствующего термодинамического свойства (в нашем случае G, H, S) возрастает в то же число раз. Математически это свойство рассматриваемой функции можно записать так:

$$f(kn_1, kn_2, kn_3, \dots) = kf(n_1, n_2, n_3, \dots),$$

где k – некоторый множитель. Функции нескольких переменных, подчиняющиеся уравнению такого вида, называются однородными функциями. На основании теоремы Эйлера об интегрировании однородных функций [4.4] получаем при постоянных p и T

$$\begin{aligned} \Phi = & n_1 (\partial \Phi / \partial n_1)_{p, T, n_2, n_3, \dots} + n_2 (\partial \Phi / \partial n_2)_{p, T, n_1, n_3, \dots} + \\ & + n_3 (\partial \Phi / \partial n_3)_{p, T, n_1, n_2, \dots} + \dots \end{aligned}$$

С учетом введенного обозначения [см. формулу (4.2)]

$$\Phi = n_1 \Phi_1 + n_2 \Phi_2 + n_3 \Phi_3 + \dots = \sum_{i=1}^i n_i \Phi_i. \quad (4.3)$$

Такого вида уравнения справедливы для энергии Гиббса, энтальпии и других экстенсивных свойств, т. е. свойств, численно пропорциональных массе системы:

$$G = \sum_{i=1}^i n_i G_i, \quad H = \sum_{i=1}^i n_i H_i, \quad S = \sum_{i=1}^i n_i S_i,$$

$$G_i = (\partial G / \partial n_i)_{p, T, n_1, n_2, \dots}, \quad H_i = (\partial H / \partial n_i)_{p, T, n_1, n_2, \dots},$$

$$S_i = (\partial S / \partial n_i)_{p, T, n_1, n_2, \dots}.$$

Величины G_i , H_i , S_i носят название парциальных величин. Поскольку массы обычно выражаются в молях, то эти величины будут соответственно парциальными молярными величинами. Парциальная молярная энергия Гиббса одновременно носит название химического потенциала ($G_i = \mu_i$). Все парциальные молярные величины соответствуют постоянству p и T .

Дифференцируя уравнение (4.3) и сравнивая полученный результат с формулой (4.1), видим, что при постоянных p и T

$$\sum_{i=1}^i n_i d\Phi_i = 0. \quad (4.4)$$

Уравнение (4.4) справедливо для любой из парциальных величин и носит название «основного уравнения для парциальных величин». В литературе уравнения такого типа часто называют уравнениями Гиббса – Дюгема.

Следует отметить, что понятие о парциальных молярных величинах в равной мере относится как к гомогенным, так и к гетерогенным системам. При этом химические потенциалы i -того компонента в сосуществующих фазах равны, а парциальные молярные энтропия и энтальпия скачкообразно изменяются при переходе границы раздела фаз [4.4, 4.5].

В рассматриваемых нами системах основным способом выражения состава является отношение массы компонента к сумме масс

всех компонентов. Если массы выражены в молях, то молярная доля равна

$$x_i = n_i / \sum_{i=1}^i n_i, \quad \sum_{i=1}^i x_i = 1.$$

Уравнения (4.3) и (4.4) тогда можно записать*:

$$\Phi = \sum_{i=1}^i x_i \Phi_i, \quad (4.5)$$

$$\sum_{i=1}^i x_i d\Phi_i = 0. \quad (4.6)$$

При термодинамическом описании растворов обычно приходится иметь дело не с полным значением соответствующего экстенсивного свойства, а с его изменением при образовании фазы соответствующего состава из чистых компонентов. В связи с этим вводится понятие об относительных термодинамических функциях.

Разность парциальной молярной величины компонента в растворе и молярной величины чистого компонента называется относительной парциальной молярной величиной. Например, $\Delta\Phi_i = \Phi_i - \Phi_i^\circ$.

Для чистого компонента в качестве стандартного состояния выбирается термодинамически наиболее устойчивое состояние при данной температуре. В отдельных случаях за стандартное состояние принимаются переохлажденные жидкости.

Наряду с относительными парциальными молярными величинами каждого из компонентов вводится понятие об относительных интегральных молярных величинах для системы в целом:

$$\Delta\Phi = \Phi - \sum_{i=1}^i x_i \Phi_i^\circ = \sum_{i=1}^i x_i \Delta\Phi_i.$$

*Поскольку ниже термодинамические характеристики процесса смешения отнесены только к молю, не будем вводить дополнительных индексов, переходя от уравнения (4.3) к уравнению (4.5), хотя в первом случае Φ относится к системе в целом, а во втором – к молю.

Величина относительной интегральной молярной энергии Гиббса, например для двухкомпонентной системы, определяется следующим образом:

$$\Delta G = G - (x_1 G_1^\circ + x_2 G_2^\circ) = x_1 \Delta G_1 + x_2 \Delta G_2, \quad (4.7)$$

или $\Delta G = x_1 \Delta \mu_1 + x_2 \Delta \mu_2$.

Парциальные молярные функции смешения (относительные парциальные молярные величины) в двойной системе равны нулю для компонента 1 при $x_1 = 1$, а для компонента 2 при $x_2 = 1$. Соответственно величины ΔG , ΔH , ΔS , характеризующие процесс смешения, равны нулю как при $x_1 = 1$ ($x_2 = 0$), так и при $x_2 = 1$ ($x_1 = 0$).

Парциальные относительные молярные величины как функции состава системы можно найти, если известна зависимость соответствующей интегральной термодинамической характеристики от состава.

4.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Рассмотрим двойную систему. Задача состоит в том, чтобы вычислить, например, ΔG_1 или ΔG_2 , если известна зависимость ΔG от состава. Предположим, что графически эта зависимость выражается кривой, показанной на рис. 4.1. Уравнению (4.7) можно придать вид

$$\Delta G = (1 - x_2) \Delta G_1 + x_2 \Delta G_2.$$

Как видно,

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x_2} \right)_{p,T} = \Delta G_2 - \Delta G_1 + (1 - x_2) \left(\frac{\partial \Delta G_1}{\partial x_2} \right)_{p,T} + x_2 \left(\frac{\partial \Delta G_2}{\partial x_2} \right)_{p,T}. \quad (4.8)$$

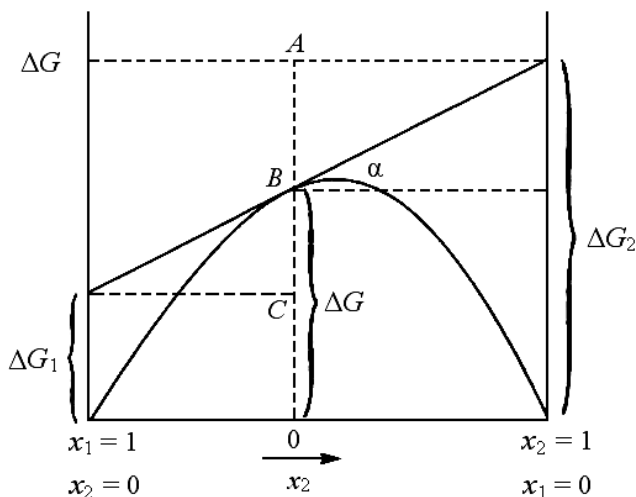


Рис. 4.1. Связь между относительными молярными парциальными и интегральной величинами

Для двухкомпонентной системы справедливы следующие зависимости:

$$\Delta G_1 = f(x_2) \quad \text{и} \quad \Delta G_2 = f(x_2).$$

Тогда

$$d\Delta G_1 = (\partial \Delta G_1 / \partial x_2)_{p,T} dx_2 \quad \text{и} \quad d\Delta G_2 = (\partial \Delta G_2 / \partial x_2)_{p,T} dx_2.$$

С учетом этих выражений и в соответствии с уравнением (4.6) сумма двух последних слагаемых в правой части уравнения (4.8) равна нулю. Таким образом, принимая во внимание (4.7), получаем два уравнения, позволяющие выразить ΔG_1 и ΔG_2 через значения ΔG и $(\partial \Delta G / \partial x_2)_{p,T}$:

$$\Delta G_1 = \Delta G - x_2 (\partial \Delta G / \partial x_2)_{p,T}, \quad (4.9)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G + (1 - x_2) (\partial \Delta G / \partial x_2)_{p,T}. \quad (4.10)$$

Соотношения (4.9) и (4.10) лежат в основе простого графического метода определения ΔG_1 и ΔG_2 . Из рис. 4.1 видно, что $\partial \Delta G / \partial x_2 = \operatorname{tg} \alpha$, а $OB = \Delta G$. Соотношения $\Delta G_2 = OB - BC$ и $\Delta G_2 = OB + BA$ совпадают с уравнениями (4.9) и (4.10). Касательная к кривой $\Delta G = f(x_2)$ в данной точке отсекает на осях ординат отрезки, отвечающие ΔG_1 и ΔG_2 для заданного на рис. 4.1 состава. Уравнению (4.9) можно придать вид, сходный с уравнением (4.10):

$$\Delta G_1 = \Delta G + (1 - x_1)(\partial \Delta G / \partial x_1)_{p,T}.$$

Аналогичного вида выражения могут быть получены для других парциальных и интегральных термодинамических функций (энтальпии, энтропии).

4.2.1. Избыточные термодинамические функции.

Активность. Коэффициент активности

Идеальный раствор. При анализе термодинамических свойств металлических, солевых, оксидных и других систем большое значение имеет понятие об идеальном растворе. Под идеальным обычно понимается раствор, для компонентов которого при всех составах и температурах выполняется закон Рауля:

$$p_i = p_i^\circ x_i,$$

где p_i – давление насыщенного пара компонента i над раствором; p_i° – давление насыщенного пара компонента i над чистым компонентом при той же температуре. Как известно, для компонента в идеальном растворе

$$\mu_i^{\text{ид}} = \mu_i^\circ + RT \ln x_i,$$

или

$$\Delta G_i^{\text{ид}} = \mu_i^{\text{ид}} - \mu_i^\circ = RT \ln x_i. \quad (4.11)$$

Изменение энергии Гиббса, которым сопровождается образование двухкомпонентного идеального раствора, равно

$$\Delta G^{\text{ид}} = x_1 RT \ln x_1 + x_2 RT \ln x_2 = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (4.12)$$

Поскольку $(\partial \Delta G / \partial T)_p = -\Delta S$, для изменения энтропии при образовании двухкомпонентного идеального раствора в изобарических условиях получаем

$$\Delta S^{\text{ид}} = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (4.13)$$

В свою очередь $\Delta S_i^{\text{ид}} = -R \ln x_i$. Из соотношений $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ и $\Delta G_i = \Delta H_i - T\Delta S_i$ видно, что при образовании идеального раствора $\Delta H^{\text{ид}} = 0$, $\Delta H_i^{\text{ид}} = 0$.

В табл. 4.1 приведены численные значения парциальной молярной энтропии смешения компонента при образовании идеального раствора.

Т а б л и ц а 4.1

Численные значения парциальной молярной энтропии смешения i -ого компонента в идеальном растворе (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹)

x_i	$\Delta S_i^{\text{ид}}$	x_i	$\Delta S_i^{\text{ид}}$	x_i	$\Delta S_i^{\text{ид}}$
0,000	∞	0,350	8,729	0,700	2,965
0,050	24,91	0,400	7,618	0,750	2,392
0,100	19,14	0,450	6,639	0,800	1,855
0,150	15,77	0,500	5,763	0,850	1,351
0,200	13,38	0,550	4,971	0,900	0,8760
0,250	11,525	0,600	4,247	0,950	0,4264
0,300	10,010	0,650	3,582	1,000	0,00

На рис. 4.2 представлены кривые, характеризующие образование идеального двухкомпонентного раствора. Известно, что $(\partial G / \partial p)_T = V$ и соответственно $(\partial \Delta G_i / \partial p)_T = \Delta V_i$. Для идеального

раствора $\Delta G_i^{\text{ид}} = RT \ln x_i$. Отсюда $RT(\partial \ln x_i / \partial p)_T = \Delta V_i^{\text{ид}} = 0$, т. к. x_i не зависит от давления. Следовательно, образование идеального раствора не сопровождается изменением объема: $\Delta V_i^{\text{ид}} = 0$, $\Delta V^{\text{ид}} = 0$.

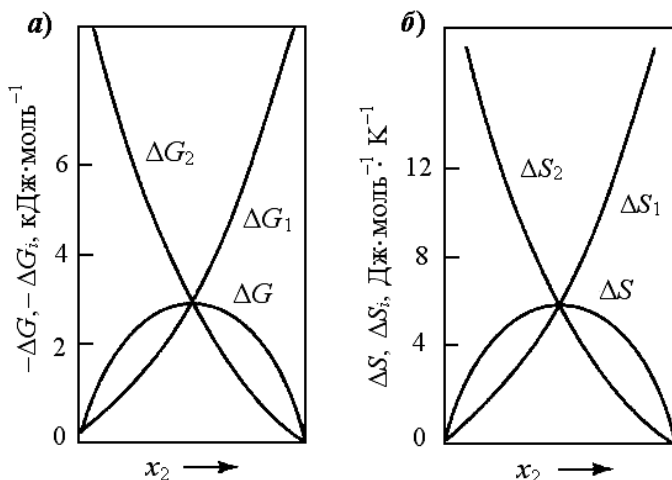


Рис. 4.2. Кривые для парциальных и интегральных молярных энергий Гиббса (а) и энтропии (б) при образовании идеальной двухкомпонентной системы

Избыточные термодинамические функции. В связи с тем, что реальные системы существенно отклоняются в своем поведении от идеальных, для характеристики этих отклонений пользуются понятием об избыточных термодинамических функциях смешения. Так, для энергии Гиббса можно записать:

$$\Delta G = \Delta G^{\text{ид}} + \Delta G^{\text{изб}}, \quad \Delta G^{\text{изб}} = \Delta G - \Delta G^{\text{ид}} = \Delta G + RT \sum_{i=1}^i x_i \ln x_i.$$

Для двухкомпонентной системы:

$$\Delta G^{\text{изб}} = \Delta G - \Delta G^{\text{ид}} = \Delta G - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2),$$

$$\Delta G_1^{\text{изб}} = \Delta G_1 - RT \ln x_1, \quad \Delta G_2^{\text{изб}} = \Delta G_2 - RT \ln x_2,$$

$$\Delta G^{\text{изб}} = x_1 \Delta G_1^{\text{изб}} + x_2 \Delta G_2^{\text{изб}}.$$

На рис. 4.3 приведены кривые ΔG и $\Delta G^{\text{изб}}$ для систем с разным характером взаимодействия компонентов. Для энтропии:

$$\Delta S = \Delta S^{\text{ид}} + \Delta S^{\text{изб}}, \quad \Delta S^{\text{изб}} = \Delta S - \Delta S^{\text{ид}} = \Delta S + R \sum_{i=1}^i x_i \ln x_i,$$

$$\Delta S_1^{\text{изб}} = \Delta S_1 + R \ln x_1, \quad \Delta S_2^{\text{изб}} = \Delta S_2 + R \ln x_2, \quad \Delta S^{\text{изб}} = x_1 \Delta S_1^{\text{изб}} + x_2 \Delta S_2^{\text{изб}}.$$

Поскольку $\Delta H^{\text{ид}} = 0$ и $\Delta V^{\text{ид}} = 0$, применение термина «избыточные функции» для энтальпии и объема не имеет смысла.

Для избыточных функций справедливы все общие соотношения между интегральными и парциальными величинами.

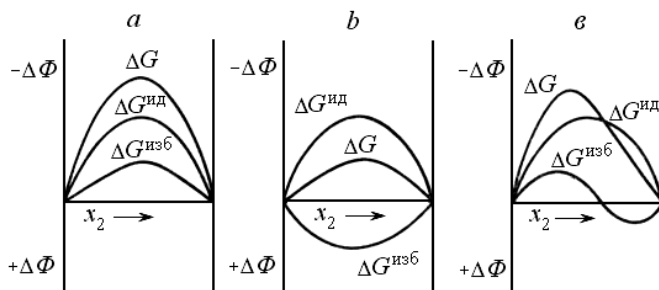


Рис. 4.3. Концентрационная зависимость полной и избыточной интегральной молярной энергии Гиббса ($\Delta\Phi - \Delta G$, $\Delta G^{\text{изб}}$, $\Delta G^{\text{ид}}$) при отрицательных (а), положительных (б) и знакопеременных (в) отклонениях от идеального поведения

Активность и коэффициент активности. Для реальных систем уравнение (4.11) имеет вид

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i. \quad (4.14)$$

Активность компонента в растворе a_i зависит от температуры, давления, состава. Для систем в изобарно-изотермических условиях активность зависит только от состава. Связь между активностью компонента и его содержанием в рассматриваемых фазе или системе удобно представить в виде

$$a_i = \gamma_i x_i,$$

где γ_i – коэффициент активности, суммарно выражающий степень отклонения раствора от идеального поведения.

Из уравнения (4.14) следует, что $\mu_i = \mu_i^\circ$ при $a_i = 1$. Такое состояние называется стандартным и выбор его – это выбор удобной начальной точки отсчета для последующего вычисления зависимости химического потенциала от состава раствора. Для металлических, солевых, оксидных систем за стандартное состояние удобно принять чистый компонент: $a_i = 1$ при $x_i = 1$.

Соответственно $\gamma_i = 1$ при $x_i = 1$.

Изменение химического потенциала компонента при образовании сплава в изобарно-изотермических условиях оказывается равным

$$\mu_i - \mu_i^\circ = \Delta\mu_i = \Delta G_i = RT \ln a_i. \quad (4.15)$$

При указанном выше выборе стандартного состояния для двух-компонентного раствора можно записать: при $x_1 = 1$, $a_1 = 1$ и $\gamma_1 = 1$; при $x_2 = 1$, $a_2 = 1$ и $\gamma_2 = 1$.

Если образуется идеальный раствор, т. е. выполняется закон Рауля, то при всех составах: $a_1 = x_1$, $\gamma_1 = 1$ и $a_2 = x_2$, $\gamma_2 = 1$.

В общем случае, в зависимости от характера взаимодействия между компонентами могут наблюдаться положительные ($a_1 > x_1$, $\gamma_1 > 1$), отрицательные ($a_1 < x_1$, $\gamma_1 < 1$) или знакопеременные (в зависимости от состава $\gamma_1 > 1$ или $\gamma_1 < 1$) отклонения от идеального поведения (рис. 4.4).

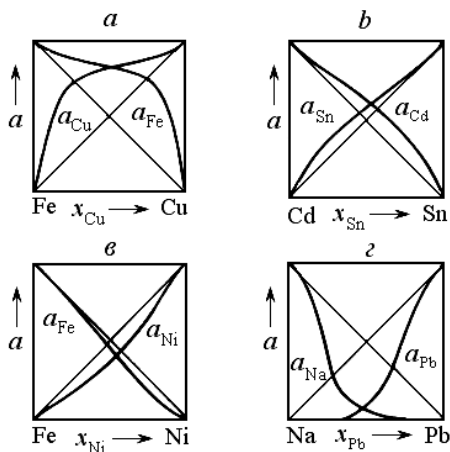


Рис. 4.4. Изотермы активности систем с разным характером взаимодействия компонентов

В соответствии с уравнениями (4.7) и (4.15) для интегральной молярной энергии Гиббса двойной системы можно записать

$$\Delta G = x_1 \Delta G_1 + x_2 \Delta G_2 = x_1 RT \ln a_1 + x_2 RT \ln a_2.$$

По условиям нормирования: $0 < a_1 < 1$ и $0 < a_2 < 1$. Следовательно, $\Delta G_1 < 0$ при любых значениях x_1 и $\Delta G_2 < 0$ при любых x_2 .

Величина ΔG всегда отрицательна (все самопроизвольные процессы сопровождаются убылью энергии Гиббса). Тогда

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0. \quad (4.16)$$

Каких-либо ограничений отдельно для знаков ΔH и ΔS не имеется, должно лишь соблюдаться условие, соответствующее выражению (4.16): если $\Delta H > 0$, то $\Delta S > 0$ и $T\Delta S > \Delta H$; если $\Delta H = 0$, то $\Delta S > 0$; если $\Delta H < 0$, то $\Delta S > 0$ или $\Delta S < 0$. В последнем случае по абсолютной величине ΔH должно превышать произведение $T\Delta S$. Аналогичные соотношения распространяются и на парциальные молярные энтальпию и энтропию.

Для избыточной энергии Гиббса можно записать:
 $\Delta G^{\text{изб}} = \Delta H - T\Delta S^{\text{изб}} \leq 0$; $\Delta G^{\text{изб}} = \Delta H - T\Delta S^{\text{изб}} \geq 0$.

Величина $\Delta G^{\text{изб}}$ определяется характером отклонений системы от идеального поведения.

4.2.2. Интегрирование уравнения Гиббса – Дюгема для двухкомпонентных систем

Большей частью из эксперимента определяется концентрационная зависимость активности и, соответственно, коэффициента активности только одного из компонентов системы. Для второго компонента эти величины могут быть получены с помощью уравнения Гиббса – Дюгема. Для коэффициентов активности двухкомпонентной системы уравнение (4.6) можно записать

$$x_1 d\ln\gamma_1 + x_2 d\ln\gamma_2 = 0. \quad (4.17)$$

Отсюда

$$d\ln\gamma_2 = -(x_1/x_2)d\ln\gamma_1 \text{ и}$$

$$\ln\gamma_2 = - \int_{\ln\gamma_1 \text{ при } x_2=1}^{\ln\gamma_1 \text{ при } x_2} (x_1/x_2)d\ln\gamma_1. \quad (4.18)$$

Уравнение (4.18) довольно часто используется для определения γ_2 при известной зависимости γ_1 от состава. Соответствующее графическое построение приведено на рис. 4.5. При $x_2 = 1$ ($x_1 = 0$) величина $\ln\gamma_1$ имеет конечное значение и является нижним пределом интегрирования. Заштрихованная площадь на рис. 4.5, *a* соответствует подынтегральному выражению в уравнении (4.17). Для рассматриваемой системы достаточно точное определение этой площади не вызывает затруднений. Однако весьма часто форма графика оказывается гораздо менее удобной для определения подынтегрального выражения.

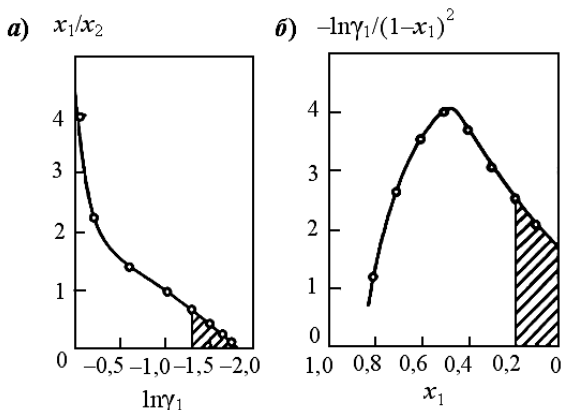


Рис. 4.5. Графическое интегрирование при расчетах с помощью уравнений: а – (4.18); б – (4.19).

Даркен [4.6] предложил при интегрировании уравнения (4.17) пользоваться вспомогательной функцией:

$$\alpha_1 = \frac{\ln \gamma_1}{(1-x_1)^2} = \frac{\ln \gamma_1}{x_2^2}.$$

Тогда

$$\ln \gamma_2 = -\alpha_1 x_1 x_2 + \int_{x_1=0}^{x_1} \alpha_1 dx_1. \quad (4.19)$$

Уравнение (4.19) является для любых двухкомпонентных систем удобной интегральной формой уравнения Гиббса – Дюгема. Величина интеграла легко определяется графически (рис. 4.5, б).

Из уравнения (4.19) вытекает столь же удобная интегральная форма уравнения Гиббса – Дюгема и для других избыточных функций:

$$\Delta G^{\text{изб}} = (1-x_1) \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{\Delta G_1^{\text{изб}}}{(1-x_1)^2} dx_1; \quad \Delta H = (1-x_1) \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{\Delta H_1}{(1-x_1)^2} dx_1;$$

$$\Delta S^{\text{изб}} = (1-x_1) \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{\Delta S_1^{\text{изб}}}{(1-x_1)^2} dx_1.$$

4.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Независимо от природы систем, на основании экспериментальных исследований представляется возможным, как правило, определить парциальные молярные термодинамические характеристики только для одного из компонентов тройной системы. Для вычисления по этим данным интегральных величин и парциальных молярных характеристик двух других компонентов существует ряд методов, основанных на использовании уравнения Гиббса – Дюгема, которое для трехкомпонентной системы принимает вид

$$x_1 d\Phi_1 + x_2 d\Phi_2 + x_3 d\Phi_3 = 0. \quad (4.20)$$

Соответственно, связь между парциальными и интегральными характеристиками выражается уравнением

$$\Phi = x_1 \Phi_1 + x_2 \Phi_2 + x_3 \Phi_3. \quad (4.21)$$

Основное условие рациональной постановки опытов при изучении тройных систем сводится к строго закономерному расположению исследуемых составов в концентрационном треугольнике. Возможные схемы задания состава приведены на рис. 4.6.

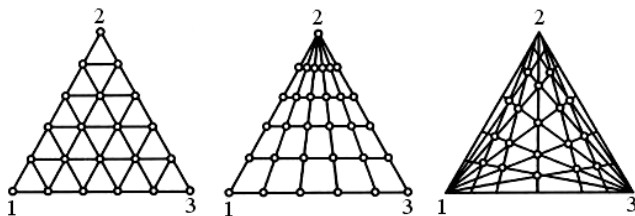


Рис. 4.6. Схемы расположения составов при исследовании трехкомпонентных систем

4.3.1. Интегрирование уравнения Гиббса – Дюгема для трехкомпонентных систем

Наиболее распространен метод интегрирования уравнения (4.20), который предложил Даркен [4.7]. Допустим, что эксперимен-

тально определялись парциальные молярные свойства компонента 2. В этом случае при проведении измерений состав тройной системы следует изменять по разрезам с постоянным отношением компонентов 1 и 3 (рис. 4.6). При пользовании методом Даркена за стандартное состояние принимаются чистые компоненты и допускается применимость закона Генри как предельного закона при бесконечном разбавлении для каждого из компонентов.

Дифференцирование уравнения (4.20) по x_2 при постоянном отношении $x_1:x_3$ и последующие преобразования с учетом уравнения (4.21) позволяют получить следующее выражение:

$$\Phi_2 = \Phi + (1 - x_2) \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_2} \right)_{x_1/x_3}. \quad (4.22)$$

Для удобства интегрирования разделим все члены этого уравнения на $(1 - x_2)^2$ и представим результат в виде

$$\left(\frac{\partial [\Phi / (1 - x_2)]}{\partial x_2} \right)_{x_1/x_3} = \frac{\Phi_2}{(1 - x_2)^2}. \quad (4.23)$$

Интегрирование уравнения (4.23) может быть осуществлено двумя путями: от $x_2 = 0$ до x_2 или от $x_2 = 1$ до x_2 . В первом случае

$$\Phi = (1 - x_2) \left[\Phi_{x_2=0} + \int_{x_2=0}^{x_2} \frac{\Phi_2}{(1 - x_2)^2} dx_2 \right]_{x_1/x_3}. \quad (4.24)$$

Для избыточной энергии Гиббса уравнение (4.24) принимает вид

$$\Delta G^{\text{изб}} = (1 - x_2) \left[\Delta G_{x_2=0}^{\text{изб}} + \int_{x_2=0}^{x_2} \frac{\Delta G_2^{\text{изб}}}{(1 - x_2)^2} dx_2 \right]_{x_1/x_3}. \quad (4.25)$$

Величина $\Delta G_{x_2=0}^{\text{изб}}$ представляет собой интегральную избыточную энергию Гиббса граничной двойной системы 1–3 при соотношении компонентов $x_1:x_3$. Аналогичного вида уравнения могут быть записаны для энтальпии смешения и избыточной энтропии смешения.

Если соответствующая интегральная величина для двойной системы 1–3 неизвестна, то приходится проводить интегрирование уравнения (4.23) в пределах от $x_2 = 1$ до x_2 . В этом случае в окончательном виде получаем следующее выражение:

$$\Delta G^{\text{изб}} = (1-x_2) \int_{x_2=1}^{x_2} \frac{\Delta G_2^{\text{изб}}}{(1-x_2)^2} dx_2 + x_1 \left[\int_{x_2=0}^{x_2=1} \frac{\Delta G_2^{\text{изб}}}{(1-x_2)^2} dx_2 \right]_{x_3=0} + x_3 \left[\int_{x_2=0}^{x_2=1} \frac{\Delta G_2^{\text{изб}}}{(1-x_2)^2} dx_2 \right]_{x_1=0}. \quad (4.26)$$

Второй и третий члены правой части уравнения рассчитываются из данных, относящихся к граничным системам 1–2 и 2–3 соответственно.

Необходимо отметить, что расчет интегральных избыточных термодинамических функций тройной системы с помощью уравнений вида (4.24) является более предпочтительным, чем с помощью уравнений вида (4.25), т. к. точность вычисления подынтегральной функции, в частности $\Delta G_2^{\text{изб}}/(1-x_2)^2$, уменьшается вблизи $x_2 = 1$, хотя эта функция и является конечной при всех значениях x_2 . Это связано с тем, что в этой области составов отклонения от идеальности, а следовательно, и величины $\Delta G_2^{\text{изб}}$ очень малы. Малы также значения и других избыточных функций. В то же время очень малы и величины $(1-x_2)^2$. Поэтому для достижения удовлетворительной точности при вычислении функции $\Delta G_2^{\text{изб}}/(1-x_2)^2$ требуется особенно высокая точность эксперимента. В то же время для наиболее распространенных методов исследования термодинамических свойств жидких металлических, солевых и других систем как раз характерно уменьшение точности эксперимента в области, богатой компонентом, парциальные молярные характеристики которого определяются.

Величины парциальных молярных свойств компонентов 1 и 3 могут быть определены с помощью уравнений, аналогичных уравнению (4.22):

$$\Delta G_1^{\text{изб}} = \Delta G^{\text{изб}} + (1 - x_1) \left(\frac{\partial \Delta G^{\text{изб}}}{\partial x_1} \right)_{x_2/x_3}, \quad (4.27)$$

$$\Delta G_3^{\text{изб}} = \Delta G^{\text{изб}} + (1 - x_3) \left(\frac{\partial \Delta G^{\text{изб}}}{\partial x_3} \right)_{x_1/x_2}. \quad (4.28)$$

Обычно при нахождении величин $\Delta G_1^{\text{изб}}$ и $\Delta G_3^{\text{изб}}$ с помощью уравнений (4.27) и (4.28) применяется графический метод: правые части уравнений могут быть получены как отрезки на ординате, отсекаемые касательными линиями к кривым, выражающим зависимость $\Delta G^{\text{изб}}$ (или другой интегральной функции) соответственно от x_1 или x_3 при постоянных отношениях $x_2:x_3$ или $x_1:x_2$ (рис. 4.7).

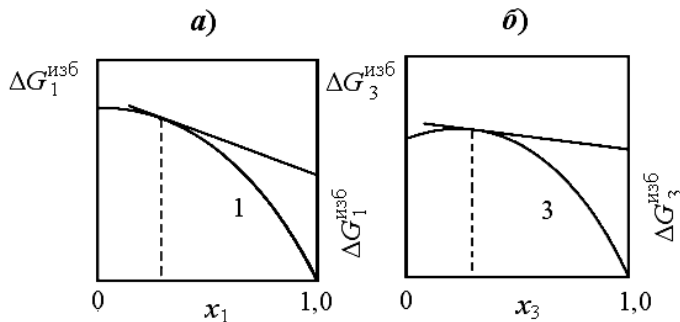


Рис. 4.7. Определение парциальных молярных свойств:
 а – компонента 1 ($x_2 : x_3 = \text{const}$); б – компонента 3 ($x_1 : x_2 = \text{const}$)
 на основании уравнений соответственно (4.27) и (4.28).

Графически термодинамические характеристики трехкомпонентных систем выражаются в виде линий, соединяющих при данной температуре составы сплавов, обладающие равным значением той или иной термодинамической функции (изолинии интегральных функций).

Математическая трактовка вопроса о расчете термодинамических свойств тройных систем на основании данных о парциальных

молярных свойствах одного из компонентов обсуждалась также в работах Вагнера [4.8], Гоккена [4.9], Шумана [4.10].

В методе Вагнера при интегрировании уравнения Гиббса – Дюгема в качестве концентрационных переменных выступают x_2 и $y = x_3/(x_1 + x_3)$ (рис. 4.8, а). В отличие от метода Даркена непосредственно определяются парциальные молярные величины компонентов 1 и 3. Расчетные уравнения имеют вид:

$$\Delta G_1^{\text{изб}} = \Delta G_{1(y, x_2=0)}^{\text{изб}} + \left\{ \int_0^{x_2} \left[\frac{\Delta G_2^{\text{изб}}}{(1-x_2)^2} - y \frac{\partial}{\partial y} \frac{\Delta G_2^{\text{изб}}}{(1-x_2)^2} \right] dx_2 - \frac{x_2 \Delta G_2^{\text{изб}}}{1-x_2} \right\}_y ; \quad (4.29)$$

$$\Delta G_3^{\text{изб}} = \Delta G_{3(y, x_2=0)}^{\text{изб}} + \left\{ \int_0^{x_2} \left[\frac{\Delta G_2^{\text{изб}}}{(1-x_2)^2} + (1-y) \frac{\partial}{\partial y} \frac{\Delta G_2^{\text{изб}}}{(1-x_2)^2} \right] dx_2 - \frac{x_2 \Delta G_2^{\text{изб}}}{1-x_2} \right\}_y . \quad (4.30)$$

Величины $\Delta G_1^{\text{изб}}(y, x_2=0)$ и $\Delta G_3^{\text{изб}}(y, x_2=0)$ определяются из данных, относящихся к системе 1–3. Взятые в квадратные скобки подынтегральные выражения в уравнениях (4.29) и (4.30) могут быть найдены графически путем построения касательной к кривой $\Delta G_2^{\text{изб}}/(1-x_2)^2 = f(y)$.

При пользовании методом Гоккена [4.9] вводятся следующие концентрационные переменные:

$$x = n_1/(n_1 + n_2), \quad y = n_1/(n_1 + n_3), \quad z = n_3/(n_2 + n_3).$$

Расположение разрезов с постоянными значениями x , y и z поясняется рис. 4.8, б. Расчетные выражения для коэффициентов 1 и 3 имеют вид:

$$\lg \gamma_1 = \lg \gamma_1(z=1, y) - \int_{z=1}^z \left(\frac{1-y}{z} \right)^2 \left(\frac{\partial \lg \gamma_2}{\partial y} \right)_z (dz)_y, \quad (4.31)$$

$$\lg \gamma_3 = \lg \gamma_3(x=1, y) + \int_{x=1}^x \frac{y^2}{x^2} \left(\frac{\partial \lg \gamma_2}{\partial y} \right)_x (dx)_y. \quad (4.32)$$

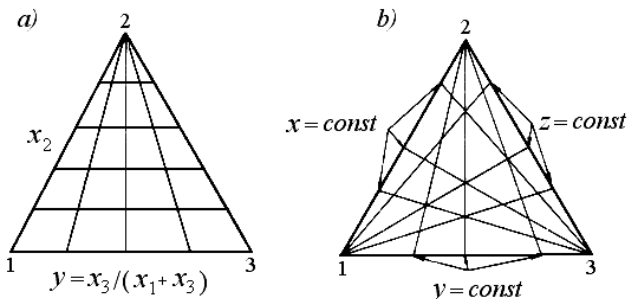


Рис. 4.8. Расположение разрезов при расчетах по методу Вагнера (а) и методу Гоккена (б)

Величины $\lg \gamma_1(z=1, y)$ и $\lg \gamma_3(x=1, y)$ представляют собой логарифмы коэффициентов активности в двойной системе 1–3 при соотношении компонентов, определяемом величиной y .

Расчет по уравнениям (4.31) или (4.32) складывается из двух стадий. Прежде всего строится зависимость $\lg \gamma_2 = f(y)$ при разных значениях $x(z)$ и методом графического дифференцирования находят соответствующие производные. Далее, полученные производные умножаются на y^2/x^2 [см. уравнение (4.32)] или на $[(1-y)/z]^2$ [см. уравнение (4.31)], и строится зависимость от $x(z)$ при постоянном значении y .

Рассмотрим предельные значения для подынтегральной функции на примере уравнения (4.32). При $x \rightarrow 1$ величина y^2/x^2 имеет конечное значение, зависящее от y . Производная $(\partial \lg \gamma_2 / \partial y)_{x \rightarrow 1}$ также имеет определенное значение. Подынтегральные функции при $x \rightarrow 1$ в уравнении (4.32) и при $z \rightarrow 1$ в уравнении (4.31) конечны.

Как показано в работе Морачевского*, расчеты с применением всех трех методов дают согласующиеся результаты и приблизительно эквивалентны по затратам труда. Наиболее распространены расчеты с помощью уравнения (4.25).

4.3.2. Расчет термодинамических свойств тройных систем на основании данных о граничных двойных системах

Экспериментальное исследование термодинамических свойств жидких тройных металлических систем всегда связано с большими затратами труда. Кроме того, не для всех систем может быть подобран достаточно надежный метод исследования. В связи с этим большой практический интерес представляют различные расчетные методы, позволяющие оценить термодинамические свойства тройной системы по данным о граничных двойных системах. В основе подхода лежит представление, что основной вклад в величину интегрального свойства тройной системы вносят парные взаимодействия, ведущие к образованию ассоциатов, группировок, включающих разнородные или однородные атомы. Роль тройных взаимодействий, как правило, не столь существенна [4.3, 4.4].

Методы расчета делятся на две группы:

- расчеты с применением геометрических моделей;
- расчеты с помощью полиномиальных выражений.

Применению методов способствует относительно простая геометрическая форма поверхности интегральных молярных энергий Гиббса, избыточной энергии Гиббса и энтальпии смешения в тройных системах. В случае геометрических моделей используются разнообразные геометрические построения, применение полиномов дает возможность более детально математически описать концентрационную зависимость термодинамических функций трехкомпонентной системы.

* Морачевский А.Г. Исследования термодинамических свойств металлических систем, равновесий металл – соль и процессов сплавообразования при электролизе расплавленных солей с жидким катодом: автореф. дисс. ... д-ра наук. Л., 1969.

Геометрические модели. Они делятся на две группы – симметричные и асимметричные. В первом случае все три граничные двойные системы являются равноценными, долевого вклада каждой двойной системы в интегральное свойство определяется только составом тройного сплава, для которого выполняется расчет. В асимметричных моделях результат расчета зависит от принятого расположения компонентов по отношению к лучевому разрезу, вдоль которого ведется расчет. Для всех геометрических моделей при расчете величин ΔG , $\Delta G^{\text{изб}}$ и ΔH алгоритм имеет один и тот же вид. Поэтому в дальнейшем при описании моделей будем пользоваться обозначением $\Delta\Phi$, понимая под ним любую из трех указанных выше интегральных величин (ΔG , $\Delta G^{\text{изб}}$ и ΔH). Будут очень кратко описаны только те модели, симметричные и асимметричные, которые нашли достаточно широкое применение при термодинамических расчетах. В соответствии со сложившейся в научной литературе практикой модели обозначаются по фамилиям предложивших их авторов.

Среди симметричных моделей наиболее простой и часто применяемой является модель Колера [4.4, 4.11, 4.12]. Рассмотрим ее подробнее. Согласно этой модели величина интегрального молярного свойства тройной системы может быть представлена следующим образом:

$$\Delta\Phi = \phi_{12}x_1x_2 + \phi_{23}x_2x_3 + \phi_{31}x_1x_3. \quad (4.33)$$

В этом уравнении ϕ_{ij} – функция отношения концентраций x_i и x_j . Величина функции определяется только отношением молярных долей компонентов соответствующей двойной системы $i-j$, сохраняет постоянное значение вдоль всей секущей, добавление третьего компонента не оказывает влияния на ее величину. В постоянстве величины ϕ_{ij} вдоль секущей, проведенной из соответствующей вершины треугольника, заключается основное допущение метода.

Уравнение (4.33) для двойной системы, например системы 1–2, примет вид

$$\Delta\Phi_{12} = \phi_{12}x'_1x'_2,$$

где x'_1 и x'_2 – молярные доли компонентов в двойной системе 1–2.

Молярные доли компонентов в тройной системе 1–2–3 обозначим x_1 , x_2 и x_3 .

Тогда: $x'_1/x'_2 = x_1/(1-x_1) = x_1/x_2$ или $x'_1 = x_1/(x_1 + x_2)$.

Из уравнения для $\Delta\Phi_{12}$ следует

$$\phi_{12} = \frac{\Delta\Phi_{12}(x_1 + x_2)^2}{x_1x_2}.$$

Аналогичного вида соотношения можно получить и для других секущих с постоянным отношением $x_1:x_3$ или $x_2:x_3$. С учетом изложенного расчетное уравнение примет вид

$$\begin{aligned} \Delta\Phi = & \left[\Delta\Phi_{12}\right]_{\substack{x_1 \\ x_2}} (x_1 + x_2)^2 + \left[\Delta\Phi_{23}\right]_{\substack{x_2 \\ x_3}} (x_2 + x_3)^2 + \\ & + \left[\Delta\Phi_{31}\right]_{\substack{x_3 \\ x_1}} (x_1 + x_3)^2. \end{aligned} \quad (4.34)$$

На рис. 4.9 приведена схема для расчета интегральной молярной избыточной энергии Гиббса по методу Колера. Другие, менее употребительные симметричные методы (Колинэ, Муггиану, Шоу) рассмотрены в изданиях последнего времени [4.3, 4.4].

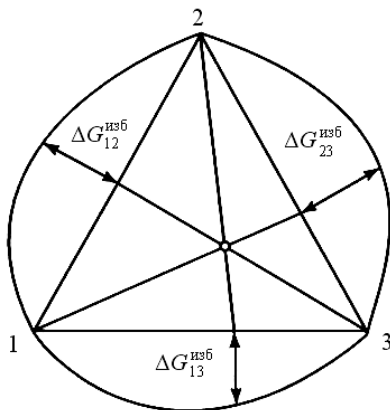


Рис. 4.9. Схема к расчету $\Delta G^{\text{изб}}$ трехкомпонентной системы по модели Колера

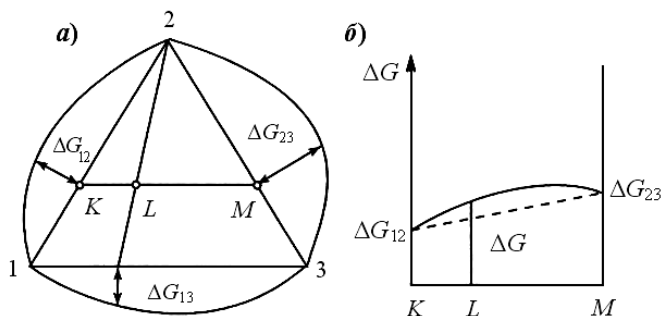


Рис. 4.10. Схема к расчету интегральной молярной энергии Гиббса по модели Бонье, пояснения см. в тексте

Из числа асимметричных методов наиболее употребительны модели Бонье и Тупа. Обе простые геометрические модели наиболее целесообразно применять для тройных систем, в которых одна из граничных двойных систем близка к идеальной или регулярной (например, система 1–3, рис. 4.10, а). Обе модели по своему алгоритму мало отличаются одна от другой [4.13–4.15].

Модель Бонье:

$$\Delta\Phi = \frac{x_1}{1-x_2}\Delta\Phi_{21}(x_2) + \frac{x_3}{1-x_1}\Delta\Phi_{23}(x_2) + (1-x_2)\left[\Delta\Phi_{13}\right]_{\frac{x_1}{x_3}}. \quad (4.35)$$

Модель Тупа:

$$\Delta\Phi = \frac{x_1}{1-x_2}\Delta\Phi_{21}(x_2) + \frac{x_3}{1-x_1}\Delta\Phi_{23}(x_2) + (1-x_2)^2\left[\Delta\Phi_{13}\right]_{\frac{x_1}{x_3}}. \quad (4.36)$$

Рассмотрим схему расчета интегральной молярной энергии Гиббса. Функция ΔG наиболее удобна для расчета с применением геометрических моделей, т. к. во всех трех граничных двойных системах и в тройной системе всегда отрицательна. Для расчетов с применением геометрических моделей определенные трудности вызывают системы, в которых интегральные молярные свойства граничных сис-

тем имеют разные знаки. Это сильно осложняет форму поверхности интегрального молярного свойства тройной системы.

Для оценки величины ΔG тройной системы в точке L рассмотрим такую последовательность процессов: вначале образуются двойные сплавы в системах 1–2 (точка K), ΔG_{12} , и 2–3 (точка M), ΔG_{23} , а затем происходит их смешение с образованием сплава L . Суммарное изменение энергии Гиббса ΔG можно представить в виде

$$\Delta G = y_1 \Delta G_{12} + y_2 \Delta G_{23} + \Delta G^I,$$

где два первых слагаемых в правой части уравнения характеризуют вклады (долевое участие) граничных двойных систем 1–2 и 2–3 в образование тройного сплава по линии с постоянным содержанием компонента 2 (рис. 4.10, б, пунктир), а величина ΔG^I учитывает участие в сплавообразовании системы 1–3 (взаимодействие компонентов 1 и 3). Если это взаимодействие невелико, то можно принять, что величина ΔG^I линейно изменяется вдоль секущей лучевого разреза с постоянным отношением $x_1:x_3$:

$$\Delta G^I = (1 - x_2) \Delta G_{13}.$$

Величины y_1 и y_2 соответственно равны:

$$y_1 = \frac{\overline{LM}}{\overline{KM}} = \frac{x_1}{x_1 + x_2} = \frac{x_1}{1 - x_2},$$

$$y_2 = \frac{\overline{KL}}{\overline{KM}} = \frac{x_3}{x_1 + x_3} = \frac{x_3}{1 - x_2}.$$

Тогда расчетная формула для ΔG примет вид

$$\Delta G = \left[\frac{x_1}{1 - x_2} \Delta G_{12} + \frac{x_3}{1 - x_2} \Delta G_{23} \right]_{x_2} + (1 - x_2) \left[\Delta G_{13} \right]_{\frac{x_1}{x_3}}.$$

Аналогичного вида уравнения можно записать для $\Delta G^{\text{изб}}$ или ΔH , однако желательно, чтобы эти термодинамические характеристики во всех трех граничных системах были одного знака.

Графическое построение в случае модели Тупа такое же, как и в модели Бонье. Однако это уравнение может быть получено путем интегрирования уравнения Гиббса – Дюгема для трехкомпонентной системы по методу Даркена, если предположить, что жидкий сплав представляет собой регулярный раствор.

В большом числе работ [4.16–4.23] сопоставлены результаты расчета термодинамических свойств жидких тройных металлических систем с применением различных симметричных и асимметричных моделей. Рассмотрены системы с самым различным характером взаимодействия между компонентами. Полиномиальные методы расчета трехкомпонентных систем обсуждаются в следующей главе учебного пособия.

4.3.3. Правило Здановского и его применение к металлургическим системам: жидкие металлические сплавы, солевые и сульфидные расплавы

Около 80 лет назад (1936 г.) А. Б. Здановский на основании изучения большого числа водных растворов электролитов преимущественно с общим анионом установил простую закономерность, получившую известность как правило Здановского: растворы электролитов, имеющие одинаковое давление пара воды и химически между собой не взаимодействующие, образуют раствор с тем же самым давлением пара воды (изопиестический идеальный раствор). Первоначально речь шла о системах типа $AX(1)-BX(2)-H_2O(3)$.

Для изображения концентрационных отношений в таких растворах удобно использовать прямоугольную систему координат (первый способ Розебома для изображения состава тройных систем). Если по осям (рис. 4.11) откладывать молярность смешиваемых растворов, то для изопиестических идеальных растворов изменение состава при смешении будет выражаться прямой линией, соединяющей составы бинарных смесей.

Обозначим m_1° и m_2° моляльность компонентов в исходных двойных растворах, а через m_1 и m_2 – моляльности тех же компонентов в образовавшемся смешанном растворе. В случае выполнения правила Здановского можно записать

$$\frac{m_1}{m_1^\circ} + \frac{m_2}{m_2^\circ} = 1. \quad (4.37)$$

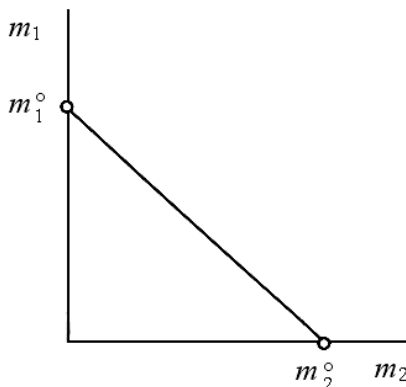


Рис. 4.11. Иллюстрация к применению правила Здановского

В дальнейшем было показано, что правило Здановского может быть распространено не только на тройные системы (две соли + вода), но и на системы с бóльшим числом компонентов. Если через m_i° ($i = 1, 2, \dots$) обозначить моляльности компонентов в исходных двойных растворах (соль + вода), а через m_i – моляльности этих же компонентов в получившемся смешанном растворе, то при условии, что исходные двойные растворы будут находиться в изопиестическом равновесии между собой и с образовавшимся многокомпонентным раствором запись правила Здановского для системы из n компонентов ($n-1$ растворенных веществ + растворитель) может быть такой:

$$\sum_1^{n-1} \frac{m_i}{m_i^{\circ}} = 1. \quad (4.38)$$

Уравнение (4.37) является частным случаем для системы из двух растворенных веществ (например, двух солей) и растворителя (например, воды). Из этого уравнения вытекает зависимость

$$m_2 = m_2^{\circ} - \frac{m_2^{\circ}}{m_1^{\circ}} m_1. \quad (4.39)$$

Следует отметить, что уравнение для n -компонентной системы (4.38) сохраняет свой вид независимо от способа выражения концентрации, т. е.

$$\sum_1^{n-1} \frac{m_i}{m_i^{\circ}} = \sum_1^{n-1} \frac{x_i}{x_i^{\circ}} = \sum_1^{n-1} \frac{\omega_i}{\omega_i^{\circ}} = 1,$$

где x_i и ω_i – соответствующие молярные или массовые доли i -го компонента в двойном исходном растворе.

Как показали более поздние исследования [4.24–4.26], правило Здановского может быть распространено на различные металлургические системы: жидкие металлические системы, расплавы солей, сульфидные системы. В этом случае концентрации удобнее выражать через молярные доли. Наиболее подробно применение правила Здановского рассмотрено для жидких трехкомпонентных металлических систем, в которых один из компонентов условно принимается за растворитель. Характер взаимодействия между компонентами тройной системы может быть различным. Приведем ряд конкретных примеров. В системе висмут–олово–кадмий отклонения от идеального поведения очень невелики. Если принять кадмий за растворитель (именно его активность определяется при экспериментальном исследовании системы), то линии изоактивности кадмия можно представить следующим образом (рис. 4.12).

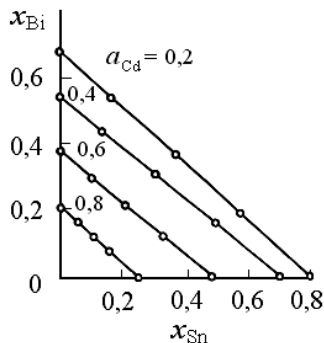


Рис. 4.12. Линии изоактивности кадмия a_{Cd} в системе Cd–Bi–Sn при 773 К

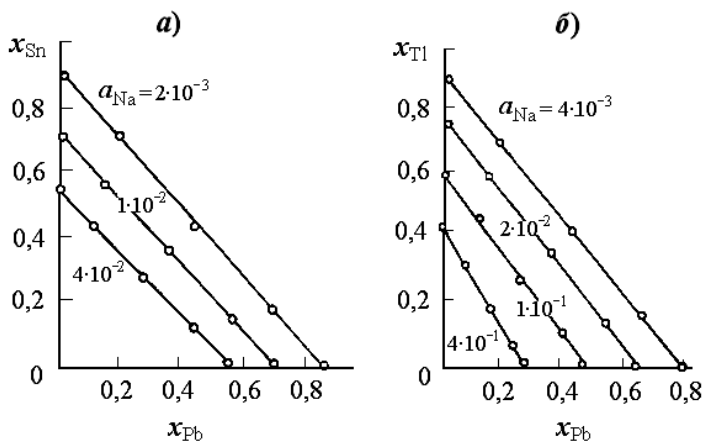


Рис. 4.13. Линии изоактивности натрия в системах Na–Sn–Pb и Na–Tl–Pb при 850 К

К числу систем иного типа относятся жидкие сплавы натрия с элементами III–V групп периодической системы: натрий – таллий – свинец, натрий – олово – свинец, натрий – свинец – висмут, натрий – олово – висмут, натрий – таллий – олово, натрий – свинец – висмут.

В них растворенные в натрии (его активность определяется экспериментально) компоненты очень слабо взаимодействуют друг с другом. В качестве примера на рис. 4.13 приведены линии постоянной активности (изоактивности) натрия в системах Na–Sn–Pb и Na–Tl–Pb при 850 К.

В качестве примера солевой трехкомпонентной системы, для которой выполняется правило Здановского, можно привести систему AgCl–NaCl–RbCl (рис. 4.14).

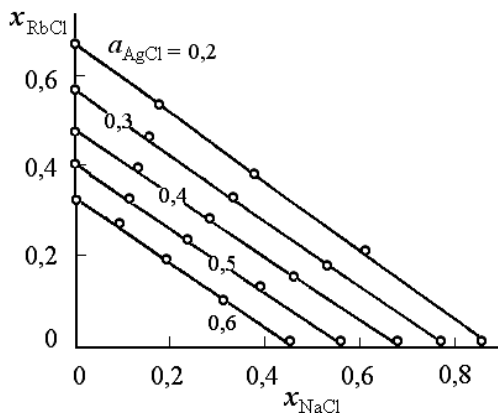


Рис. 4.14. Линии изоактивности хлорида серебра в системе AgCl–NaCl–RbCl при 1073 К

Описанию сульфидных расплавов с применением правила Здановского посвящено лишь одно исследование [4.26], в котором рассмотрены системы железо–никель–сера и медь–никель–сера в расплавленном состоянии, содержание в них серы менее 50 мол. % ($x_S \leq 0.50$, x_S – молярная доля серы в расплавах). Имеющиеся в литературе сведения о фазовых диаграммах и термодинамических свойствах этих систем ранее были подробно рассмотрены [4.27, 4.28].

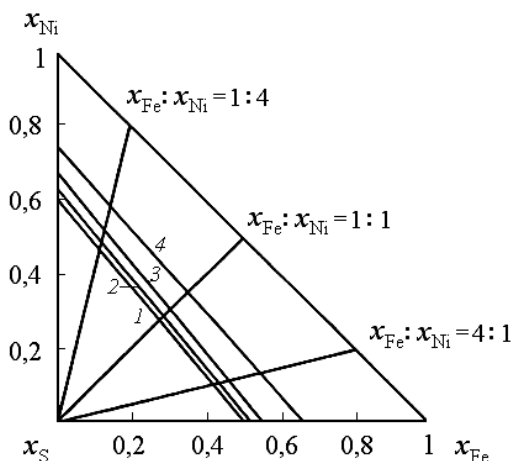


Рис. 4.15. Линии изоактивности серы в тройной системе Fe–Ni–S (мол. доля), построенные на основании данных об активности серы в граничных двойных системах (1573 К). Активность серы: 1 – 10^{-2} , 2 – 10^{-3} , 3 – 10^{-4} , 4 – 10^{-5} .

В граничных системах железо–сера и никель–сера наблюдается интенсивное взаимодействие между компонентами, ведущее к образованию ряда соединений FeS, FeS₂, NiS, Ni₃S₂ [4.27, 4.28]. Система Fe–Ni характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов, в системе в расплавленном состоянии наблюдаются лишь незначительные отклонения от идеального поведения. Следует отметить, что в экспериментальных исследованиях термодинамических свойств сульфидных систем нет единообразия в выборе стандартного состояния для серы. Это обусловлено тем, что для металлургической практики, связанной с переработкой сульфидных медно-никелевых руд, характерны относительно высокие температуры, в то время как сера плавится при 388 К, а ее температура кипения 717,8 К. При этом паровая фаза имеет сложный состав S_n, в зависимости от температуры величина *n* изменяется $1 \leq n \leq 8$. Нами активность серы отождествляется с величиной $p_{S_2}^{1/2}$, где p_{S_2} – парциальное давление паров серы, которые рассматриваются при температуре расчета как идеальный

двухатомный газ. Этот же прием использован при сравнении расчетных и экспериментальных данных. На рис. 4.15 построены линии изоактивности серы на основании данных о граничных системах тройных расплавов Fe–Ni–S при 1573 К. На рис. 4.16 сопоставлены расчетные данные, полученные на основании правила Здановского, с экспериментальными данными различных авторов (ссылки на оригинальные исследования содержатся в работе [4.26]).

Таким образом показано, что линии изоактивности серы в системе Fe–Ni–S при температуре 1573 К в пределах области гомогенности системы могут быть описаны на основании данных о граничных двойных системах с применением правила Здановского [4.26]. Аналогичные построения при температуре 1523 К могут быть сделаны для системы Cu–Ni–S также в пределах области гомогенности [4.26].

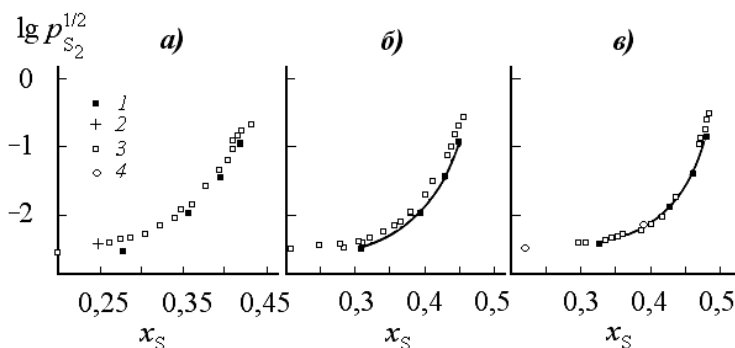


Рис. 4.16. Зависимость $\lg p_{S_2}^{1/2} = f(x_S)$ для системы Fe–Ni–S

по секущим с различным соотношением $x_{Fe}:x_{Ni}$ при 1573 К.

$x_{Fe}:x_{Ni}$: а) – 1 : 4, б) – 1 : 1, в) – 4 : 1.

1 – расчетные значения; 2, 3, 4 – результаты экспериментальных исследований (рисунок воспроизводится по данным работы [4.26], в которой содержатся ссылки на оригинальные исследования).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 4

- 4.1. *Морачевский, А. Г.* Термодинамика расплавленных солевых и металлических систем. – М. : Metallurgiya, 1987. – 240 с.
- 4.2. *Морачевский, А. Г.* Термодинамические расчеты в металлургии : справочник / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Metallurgiya, 1993. – 304 с.
- 4.3. *Морачевский, А. Г.* Физическая химия. Гетерогенные системы : учеб. пособие / А. Г. Морачевский, Е. Г. Фирсова. – 2-е изд., стер. – СПб. : Лань, 2015. – 192 с.
- 4.4. *Морачевский, А. Г.* Термодинамика жидких металлов и сплавов : учеб. пособие / А. Г. Морачевский, Е. Г. Фирсова. – СПб. : Лань, 2016. – 240 с.
- 4.5. *Герасимов, Я. И.* Термодинамика растворов / Я. И. Герасимов, В. А. Гейдерих. – М. : Изд-во Моск. ун-та МГУ, 1980. – 182 с.
- 4.6. *Даркен, Л. С.* Физическая химия металлов и сплавов : пер. с англ. / Л. С. Даркен, Р. В. Гурри ; под ред. Н. Н. Сироты. – М. : Metallurgiya, 1960. – 582 с.
- 4.7. *Darken, L. S.* Application of the Gibbs-Duhem equation to ternary and multicomponent systems // J. Amer. Chem. Soc. – 1950. – V. 72, № 7. – P. 2909–2914.
- 4.8. *Вагнер, К.* Термодинамика сплавов : пер. с англ. / под ред. А. А. Жуховицкого. – М. : Metallurgizdat, 1957. – 177 с.
- 4.9. *Gocken, N. S.* Application of Gibbs and Gibbs-Duhem equations to ternary and multicomponent system // J. Phys. Chem. – 1960. – V. 64, № 4. – P. 401–406.
- 4.10. *Schuhmann, R.* Application of Gibbs-Duhem equations to ternary systems // Acta Metallurgica. – 1955. – V. 3, № 5. – P. 219–226.
- 4.11. *Kohler, F.* Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen // Monatsh. Chem. – 1960. – Bd. 91, № 4. – S. 738–740.
- 4.12. *Kohler, F.* Zur Berechnung der thermodynamischen Daten ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen / F. Kohler,

C. H. Findenegg // Monatsch. Chem. – 1965. – Bd. 96, № 4. – S. 1228–1251.

4.13. *Toop, G. W.* Predicting ternary activities using binary data // Trans. Met. Soc. AIME. – 1965. – V. 233, № 5. – P. 850–855.

4.14. *Olson N.J., Toop G.W.* On thermodynamics of regular ternary solutions / N. J. Olson, G. W. Toop // Trans. Met. Soc. AIME. – 1966. – V. 236, № 4. – P. 590–592.

4.15. *Морачевский, А. Г.* Расчет термодинамических свойств тройных жидких металлических систем на основании данных о двойных / А. Г. Морачевский, Л. Н. Герасименко // ЖФХ. – 1971. – Т. 45, № 8. – С. 1951–1953.

4.16. *Морачевский, А. Г.* Расчет термодинамических характеристик жидких сплавов системы свинец–магний–висмут / А. Г. Морачевский, Т. В. Бутуханова // Ж. прикл. химии. – 1997. – Т. 70, № 8. – С. 1245–1250.

4.17. *Морачевский, А. Г.* Термодинамические свойства жидких сплавов системы олово – натрий – таллий / А. Г. Морачевский, Т. В. Бутуханова // Ж. прикл. химии. – 1997. – Т. 70, № 6. – С. 947–952.

4.18. *Морачевский, А. Г.* Термодинамический анализ жидких сплавов системы свинец – натрий – висмут / А. Г. Морачевский, Е. В. Бочагина // Ж. прикл. химии. – 2000. – Т. 73, № 5. – С. 718–722.

4.19. *Морачевский, А. Г.* Термодинамические свойства жидких сплавов системы никель – медь – железо / А. Г. Морачевский, Н. А. Федорова, Л. Б. Цымбулов, Л. Ш. Цемехман // Ж. прикл. химии. – 2002. – Т. 75, № 11. – С. 1801–1805.

4.20. *Морачевский, А. Г.* Термодинамические свойства жидких сплавов системы железо – никель – кобальт / А. Г. Морачевский, Л. Ш. Цемехман, Л. Б. Цымбулов, Н. А. Федорова // Ж. прикл. химии. – 2003. – Т. 76, № 11. – С. 1779–1783.

4.21. *Морачевский, А. Г.* Термодинамические свойства жидких сплавов системы железо – медь – кобальт / А. Г. Морачевский,

Л. Б. Цымбулов, Е. Ю. Колосова, Л. Ш. Цемехман // Ж. прикл. химии. – 2005. – Т. 78, № 7. – С. 1074–1079.

4.22. *Морачевский, А. Г.* Активности компонентов в жидких сплавах системы железо – кобальт – никель / А. Г. Морачевский, Е. Ю. Колосова, Л. Б. Цымбулов, Л. Ш. Цемехман // Ж. прикл. химии. – 2005. – Т. 78, № 12. – С. 1963–1966.

4.23. *Морачевский, А. Г.* Термодинамические свойства жидких сплавов системы свинец – натрий – сурьма // Ж. прикл. химии. – 2016. – Т. 89, № 2. – С. 189–195.

4.24. *Морачевский, А. Г.* Применение правила Здановского к жидким металлическим системам / А. Г. Морачевский, Б. А. Майорова, Дзнь-У. Ян // Физико-химические исследования металлургических процессов ; межвуз. сб. – Свердловск : Изд. УПИ, 1987. – С. 64–69.

4.25. *Морачевский, А. Г.* Применение правила Здановского к жидким металлическим системам с сильным взаимодействием компонентов / А. Г. Морачевский, Т. В. Бутуханова // Ж. прикл. химии. – 2007. – Т. 80, № 8. – С. 1261–1263.

4.26. *Колосова, Е. Ю.* Применение правила Здановского к сульфидным расплавам / Е. Ю. Колосова, А. Г. Морачевский, Л. Б. Цымбулов // Ж. прикл. химии. – 2008. – Т. 81, № 7. – С. 1207–1209.

4.27. *Морачевский, А. Г.* Система железо – никель – сера: фазовая диаграмма и термодинамические свойства / А. Г. Морачевский, А. Г. Рябко, Л. Ш. Цемехман. – СПб. : Политехн. ун-т, 2006. – 92 с.

4.28. *Морачевский, А. Г.* Система медь – никель – сера: фазовая диаграмма и термодинамические свойства / А. Г. Морачевский, Л. Ш. Цемехман, Л. Б. Цымбулов. – СПб. : Политехн. ун-т, 2007. – 96 с.

5. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ В ДВУХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

В термодинамике фаз переменного состава для представления данных о концентрационной зависимости соответствующих термодинамических функций применяют три способа: графический, табличный и аналитический. Каждый из способов имеет преимущества и недостатки в отношении точности, наглядности описания функциональной зависимости, удобства пользования представленными данными при проведении расчетов.

Наиболее наглядным, но и наименее точным является графический способ. Обычно его применяют в сочетании с таблицами или формулами.

С помощью таблиц можно с любой требуемой точностью описать сложные функциональные зависимости, однако вычисление значений функции в промежутках между узлами таблицы требует нахождения аналитической зависимости, адекватно описывающей имеющиеся данные. Только сочетание компактной таблицы и небольшой подпрограммы интерполирования может заменить длинную таблицу значений функции при большом числе составов.

Аналитический способ представления зависимости термодинамических свойств от состава менее нагляден, чем графический или табличный. Кроме того, его применение связано с необходимостью выбора функциональных зависимостей, адекватно описывающих имеющиеся данные. Тем не менее без аналитического представления экспериментальных данных невозможно организовать их рациональ-

ное хранение, создать банк данных, использовать современную вычислительную технику при выполнении тех или иных термодинамических расчетов, в частности при расчетах фазовых диаграмм.

Нахождение функциональной зависимости между переменными на основании конечного числа измерений является одной из наиболее сложных задач при обработке результатов экспериментов. Пока не удастся в общем случае вывести теоретически обоснованную аналитическую форму концентрационной зависимости термодинамических функций для реальных систем. По физическому смыслу термодинамические функции фазы переменного состава, например раствора любого происхождения, в области гомогенности должны быть непрерывными с непрерывными производными. Тем не менее на кривых состав – свойство могут наблюдаться разные особенности, резкие изменения характера зависимости термодинамической функции от состава. Более того, как отмечается в работе [5.1], отсутствие особенностей на кривых зависимости термодинамических функций от параметров состояния является скорее исключением, чем правилом, и объясняется часто недостаточной точностью экспериментальных данных. Все это приводит к существенным трудностям при выборе той или иной математической модели. Если вид зависимости заранее неизвестен, то обычно прибегают к полиномиальной интерполяции, используя полиномы возможно более низкой степени. Однако при небольшом числе коэффициентов в аппроксимирующей формуле в этом случае может не быть адекватного описания набора данных. Увеличение числа коэффициентов может привести к необходимости пользоваться при вычислениях неприемлемо высокой разрядностью, возможны и другие осложнения. Рассмотрим наиболее распространенные способы аналитического представления концентрационной зависимости термодинамических функций.

В качестве конкретных примеров мы будем преимущественно рассматривать жидкие металлические системы, хотя обсуждаемые зависимости в равной степени могут быть использованы при описании термодинамических свойств фаз переменного состава другой природы.

5.1. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

5.1.1. Регулярные растворы

Модель регулярного раствора и вытекающие из нее аналитические зависимости относятся к числу простейших [5.2, 5.3]. При переходе от стандартного состояния чистый компонент к жидкой фазе переменного состава для каждого из компонентов изменение химического потенциала равно

$$\Delta\mu_i = RT \ln a_i = RT \ln \gamma_i x_i.$$

Для идеального раствора переходу между теми же состояниями отвечает изменение химического потенциала:

$$\Delta\mu_i^{\text{ид}} = RT \ln x_i.$$

Разность между величиной $\Delta\mu_i$, относящейся к реальной системе, и $\Delta\mu_i^{\text{ид}}$ равна

$$\Delta\mu_i - \Delta\mu_i^{\text{ид}} = RT \ln \gamma_i.$$

Величина $RT \ln \gamma_i$ отражает различие в поведении i -того компонента в реальном растворе по сравнению с идеальным при определенном составе. Поскольку μ_i – парциальная молярная энергия Гиббса, некоторые сведения о природе неидеальной системы можно получить, рассмотрев, с какой из составляющих функции G (H или TS) связана неидеальность, т. е. нужно уточнить причину неравенства $\Delta\mu_i \neq \Delta\mu_i^{\text{ид}}$.

Для определенной группы растворов, жидких сплавов с небольшими отклонениями от идеального поведения можно принять, что изменение парциальной молярной энтропии каждого из компонентов при его переходе в раствор данного состава имеет такую же величину, как и соответствующая величина для идеального раствора.

Термин «регулярные растворы» был предложен американским ученым Гильдебрандом в 1929 г. в процессе исследований раствори-

мости йода, серы, газообразных веществ преимущественно в органических растворителях. Была выявлена группа растворов, в которых, по мнению исследователей, наблюдалась чисто «физическая» картина растворения в отличие от «химической», где важную роль играли процессы сольватации. В дальнейшем группа «правильных» растворов с отсутствием специфического взаимодействия между компонентами получила название «регулярные растворы». Считая, что в регулярном растворе между компонентами отсутствуют ориентационное и химическое взаимодействия и что расположение частиц в нем столь же беспорядочно, как в идеальном растворе, Гильдебранд приходит к заключению, что «...энтропия системы не изменяется при переносе небольшого количества одного из компонентов из идеального раствора в регулярный раствор того же состава...». Из этой формулировки следует наиболее распространенное определение понятия «регулярный раствор»: регулярными растворами называют растворы, парциальные молярные энтропии компонентов которых равны парциальным молярным энтропиям компонентов идеальных растворов:

$$\Delta S_i^{\text{рег}} = \Delta S_i^{\text{ид}} = -RT \ln x_i, \Delta S^{\text{рег}} = \Delta S^{\text{ид}}, (\Delta S^{\text{изб}})^{\text{рег}} = 0, \quad (5.1)$$

а энтальпия смешения при этом не равна нулю:

$$\Delta H_i^{\text{рег}} \neq 0, \Delta H^{\text{рег}} \neq 0.$$

Таким образом, получаем, что для регулярного раствора

$$(\Delta G^{\text{изб}}) = \Delta H^{\text{рег}}, \frac{\partial (\Delta G^{\text{изб}})^{\text{рег}}}{\partial T} = \frac{\partial \Delta H^{\text{рег}}}{\partial T} = 0. \quad (5.2)$$

Указанные равенства означают, что отклонения свойств регулярных растворов от свойств идеальных растворов обусловлены исключительно отличием от нуля энтальпии смешения регулярного раствора.

Легко показать, что логарифмы коэффициентов активности компонентов регулярных растворов обратно пропорциональны абсолютной температуре.

Поскольку

$$(\Delta S_i^{\text{изб}})^{\text{рег}} = -\frac{\partial(\Delta G_i^{\text{изб}})^{\text{рег}}}{\partial T} = 0,$$

а $(\Delta G_i^{\text{изб}})^{\text{рег}} = RT \ln \gamma_i^{\text{рег}}$, получаем

$$\frac{\partial(RT \ln \gamma^{\text{рег}})}{\partial T} = 0. \quad (5.3)$$

Из уравнения (5.3) следует, что для регулярного раствора произведение $RT \ln \gamma_i$ не зависит от температуры.

Самый общий анализ выражений для термодинамических свойств регулярных растворов показывает внутренние противоречия этой концепции. Изменение энергии взаимодействия частиц при образовании раствора, внешним проявлением которого является энтальпия смешения, взаимосвязано со способом распределения этих частиц в пространстве, что приводит в свою очередь к отклонению энтропии смешения реального раствора от величин, характерных для идеального раствора. Модель регулярного раствора лишь в первом приближении может быть использована для описания свойств реальных систем с весьма умеренными отклонениями от идеального поведения.

Статистический анализ системы из двух компонентов приводит к следующему выражению для энтальпии смешения регулярного раствора:

$$\Delta H = x_1 x_2 \Omega, \quad (5.4)$$

причем

$$\Omega = ZN_0[H_{12} - (H_{11} + H_{22})/2],$$

где Z – координационное число; N_0 – число Авогадро; H_{ij} – энтальпии связей разнородных (1–2) и однородных (1–1, 2–2) атомов. Для простоты принимается координационное число (число ближайших соседей) одинаковым у атомов разного сорта. Поскольку Ω не зависит от состава, ΔH является параболической функцией состава. Если

между атомами разного сорта взаимное притяжение больше, чем между однородными атомами, связь 1–2 будет более устойчивой, величины Ω и, соответственно, ΔH будут отрицательными (энтальпии связи отрицательны).

Из уравнения (5.4) вытекает, что для регулярного раствора

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= (1 - x_1)^2 \Omega, \quad \Delta H_2 = (1 - x_2)^2 \Omega, \\ \Delta G_1 &= (1 - x_1)^2 \Omega + RT \ln x_1, \quad \Delta G_2 = (1 - x_2)^2 \Omega + RT \ln x_2, \\ \ln \gamma_1 &= (1 - x_1)^2 \Omega / RT, \quad \ln \gamma_2 = (1 - x_2)^2 \Omega / RT.\end{aligned}\quad (5.5)$$

Имеет некоторое распространение и другой, чисто эмпирический подход к понятию регулярного раствора. Он заключается в том, что к числу регулярных относят растворы, в которых логарифмы коэффициентов активности пропорциональны квадратам концентрации:

$$\ln \gamma_1 = m x_2^2, \quad \ln \gamma_2 = m x_1^2, \quad (5.6)$$

если в качестве стандартного состояния выбраны чистые компоненты.

Как видно, уравнения (5.6) полностью аналогичны зависимостям (5.5). Равенство коэффициентов пропорциональности $m = m_1 = m_2$ в соотношениях (5.6) легко выводится с помощью уравнения Гиббса – Дюгема. Величина m , входящая в обсуждаемые уравнения, зависит от температуры и давления. В рассматриваемых нами конденсированных системах влияние давления можно не принимать во внимание. Из уравнений (5.6) можно вывести следующие выражения для парциальных молярных избыточных функций того или иного компонента:

$$(\Delta G_i^{\text{изб}})^{\text{рег}} = RTm(T)x_1x_2 = k(T)x_1x_2, \quad (5.7)$$

$$(\Delta S^{\text{изб}})^{\text{рег}} = -\frac{\partial(\Delta G^{\text{изб}})^{\text{рег}}}{\partial T} = -\frac{\partial k}{\partial T}x_1x_2 = a(T)x_1x_2, \quad (5.8)$$

$$\Delta H^{\text{рег}} = -T^2 \frac{\partial(\Delta G^{\text{изб}}/T)}{\partial T} = -RT^2 \frac{\partial m}{\partial T}x_1x_2 = b(T)x_1x_2. \quad (5.9)$$

Как видно из этих уравнений, зависимости интегральных термодинамических функций регулярного раствора от состава двойной системы описываются уравнениями парабол, вершины которых соответствуют концентрации $x_1 = x_2 = 0,50$. Из уравнений также следует, что величины $(\Delta G^{\text{изб}})^{\text{рег}}$, $(\Delta S^{\text{изб}})^{\text{рег}}$ и $\Delta H^{\text{рег}}$ пропорциональны друг другу. В то же время в соответствии с ранее изложенным термодинамическим подходом к пониманию регулярного раствора величина $(\Delta G^{\text{изб}})^{\text{рег}}$ должна быть равна $\Delta H^{\text{рег}}$, а величина $(\Delta S^{\text{изб}})^{\text{рег}}$ должна быть равна нулю. При этом коэффициенты $k(T)$ и $b(T)$ должны быть равны между собой, а коэффициент $a(T)$ – равен нулю.

Наряду с понятием «регулярный раствор» в литературе можно встретить термины «строгорегулярный раствор» и «субрегулярный раствор». Основные положения модели *строгорегулярного раствора* сводятся к следующему:

принимается квазикристаллическая структура чистых жидких компонентов и раствора (ближний порядок) с одним и тем же координационным числом Z ;

взаимодействие учитывается только между соседними молекулами (атомами), т. е. в основе рассмотрения лежат парные взаимодействия;

потенциальная энергия разбивается на два слагаемых: конфигурационную, зависящую от расположения молекул в квазирешетке, и колебательную, т. е. энергию колебания молекул около центра равновесия. Принимается, что колебательная составляющая не зависит от ближайших соседей, молекулы имеют одну и ту же колебательную энергию в чистой жидкости и растворе;

объемы молекул компонентов близки.

Математическую сторону модели в рамках данного учебного пособия не будем рассматривать. Другой попыткой расширить области применения модели регулярного раствора является введение понятия о *субрегулярном растворе* (1953 г.). Авторами модели допускается зависимость энергии взаимодействия компонентов от состава

раствора. Формально в рамках субрегулярной модели зависимость энтальпии смешения от состава описывается с помощью двухпараметрического уравнения

$$\Delta H = A_{12}x_1x_2^2 + A_{21}x_1^2x_2, \quad A_{12} \neq A_{21}. \quad (5.10)$$

С помощью такого уравнения можно описать концентрационную зависимость энтальпии смешения для более широкой группы систем, чем с применением модели регулярного раствора. Следует, однако, иметь в виду, что автор концепции регулярного раствора в монографии «Regular and Related Solutions» (1970 г.) достаточно резко возражал против всякого рода «усовершенствования» своей модели, против попыток заменить простую и ясную в термодинамическом смысле модель какими-либо другими более сложными моделями.

По мнению Гильдебранда, строгорегулярная модель не может иметь практического значения, т. к. очень мало смесей, построенных из веществ, объемы молекул (атомов) которых столь близки друг к другу, что позволяют строить квазирешетку.

5.1.2. Атермические растворы

Рассмотрим группу растворов, для которых энтальпия смешения равна нулю, изменение объема имеет конечное значение. Отсутствие теплового эффекта при смешении компонентов характерно для идеальных растворов, но и некоторые реальные системы, не обладая всем комплексом свойств идеальных растворов, могут иметь очень малые теплоты смешения. Такие растворы называют атермическими (атермальными):

$$\Delta H = 0, \quad \Delta S^{\text{изб}} \neq 0, \quad \Delta G^{\text{изб}} = -T\Delta S^{\text{изб}},$$

т. е. отклонения от идеальности в атермических растворах обусловлены энтропийными эффектами. Из этого уравнения следует:

$$RT \ln \gamma_i = -T\Delta S_i^{\text{изб}}, \quad \ln \gamma_i = -\Delta S_i^{\text{изб}}/R.$$

Строго говоря, атермических растворов в действительности не существует. Модель атермического раствора может быть использована в качестве первого приближения при анализе термодинамических свойств таких неидеальных растворов, у которых

$$|\Delta H| \ll T |\Delta S|$$

и зависимость величин $\Delta G^{\text{изб}}$, ΔH , $\Delta S^{\text{изб}}$ от температуры и давления невелика.

5.1.3. Уравнения Крупковского

А. Крупковский [5.1, 5.4] для двойных систем предложил следующие зависимости:

$$\ln \gamma_1 = \omega(T)(1 - x_1)^m, \quad (5.11)$$

$$\ln \gamma_2 = \omega(T) \left[(1 - x_1)^m - \frac{m}{m-1} (1 - x_1)^{m-1} + \frac{1}{m-1} \right]. \quad (5.12)$$

Уравнение (5.12) выводится из уравнения (5.11) с помощью уравнения Гиббса – Дюгема

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0.$$

Функция $\omega(T)$, зависящая от температуры, и параметр m , как правило, от температуры не зависящий, могут быть найдены на основании ограниченного объема экспериментальных данных с помощью простого графического построения. Из уравнения (5.11) путем его логарифмирования получаем следующую зависимость:

$$\ln(\ln \gamma_1) = \ln \omega(T) + m \ln(1 - x_1). \quad (5.13)$$

По оси ординат откладываем значение $\ln(\ln \gamma_1)$, по оси абсцисс – $\ln(1 - x_1)$. Тогда по углу наклона можно определить коэффициент m , а точка пересечения этой линии с осью ординат дает величину $\omega(T)$. Еще раз отметим, что m и $\omega(T)$ – величины, постоянные для данного раствора во всем интервале составов при заданной темпера-

туре. Анализ уравнений А. Крупковского показывает, что они лучше применимы для систем с положительными отклонениями от идеального поведения [5.3–5.7]. В этом случае значение m лежит в интервале от 1 до 2 ($1 \leq m \leq 2$). Для систем с отрицательными отклонениями от идеального поведения коэффициент m больше 2. К системам со знакопеременными отклонениями от идеального поведения уравнения А. Крупковского не применимы.

Из уравнений (5.11) и (5.12) непосредственно следует:

$$\Delta G_1^{\text{изб}} = RT\omega(T)x_2^m, \quad (5.14)$$

$$\Delta G_2^{\text{изб}} = RT\omega(T) \left(x_2^m - \frac{mx_2^{m-1}}{m-1} + \frac{1}{m-1} \right), \quad (5.15)$$

$$\Delta G^{\text{изб}} = RT\omega(T)(x_2 - x_2^m)(m-1)^{-1}. \quad (5.16)$$

Очевидно, что при $m=2$ уравнения (5.14)–(5.16) принимают форму уравнений для регулярных растворов. Уравнение (5.16) становится неопределенным при $m=1$, а $\Delta G_2^{\text{изб}}$ в случае $m<1$ не имеет конечного значения при $x_2=0$. Анализ показывает, что уравнения (5.14)–(5.16) можно применять только для значений $m>1$.

В таблице 5.1 приведены значения функции $\omega(T)$ и параметра m для ряда металлических систем.

Т а б л и ц а 5.1

Значения параметра m и функции $\omega(T)$ при 714 К в интервале составов $0,10 \leq x_1 \leq 0,90$ для ряда жидких металлических систем

Система	m	$\omega(T)$	Система	m	$\omega(T)$
Bi–Zn	1,05	1,536	Cd–Zn	1,76	1,321
Sn–Zn	1,10	0,719	Pb–Cd	1,77	1,352
In–Zn	1,49	1,359	Bi–Pb	2,00	–0,828
Ga–Zn	1,59	0,476	Zn–Mg	2,73	–3,981

Уравнения А. Крупковского

$$\ln \gamma_1 = \frac{\omega(T)}{T^k} (1 - x_1)^m,$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{\omega(T)}{T^k} \left[(1 - x_1)^m - \frac{m}{m-1} (1 - x_1)^{m-1} + \frac{1}{m-1} \right]$$

применяются польскими исследователями при обработке экспериментальных данных вместо интегрирования уравнения Гиббса – Дюгема для жидких металлических систем с положительными и умеренно отрицательными отклонениями от идеального поведения.

5.1.4. Применение простейших степенных полиномов

При выборе той или иной математической зависимости для описания термодинамических свойств прежде всего преследуются такие цели:

- получение точной информации об описываемой термодинамической функции в пределах изученной области составов при заданной температуре;

- возможность экстраполяции термодинамической функции на область составов, для которой нет экспериментальных данных.

Применяемая математическая модель должна обеспечивать качественное описание исходных экспериментальных данных. Расхождения с экспериментальными данными («невязки») не должны превышать погрешности определения описываемой термодинамической функции, число последовательных «невязок» с одинаковыми знаками должно быть минимальным.

Опыт показывает, что наиболее удобным способом компактного описания экспериментальных данных о термодинамических свойствах двойных жидких металлических систем является использование простых алгебраических выражений с различным числом параметров [5.3]. Как правило, такие выражения не включают температурную зависимость рассматриваемой термодинамической функции.

Как показано в работе [5.8], для описания концентрационной зависимости парциальной молярной энтальпии смешения ΔH_1 и логарифма коэффициента активности ($\ln \gamma_1$ или $\lg \gamma_1$) вполне пригодны простейшие степенные полиномы:

$$f(x_1) = \alpha(1-x_1)^3 + \beta(1-x_1)^2, \quad (5.17)$$

$$f(x_1) = \alpha(1-x_1)^4 + \beta(1-x_1)^3 + \gamma(1-x_1)^2, \quad (5.18)$$

$$f(x_1) = \alpha(1-x_1)^5 + \beta(1-x_1)^4 + \gamma(1-x_1)^3 + \delta(1-x_1)^2, \quad (5.19)$$

где $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ – коэффициенты полиномов. Методом наименьших квадратов было обработано для металлических систем 116 зависимостей $\lg \gamma_1 = f(x_1)$ или $\Delta H_1 = f(x_1)$. В 55 случаях для систем с самым различным характером взаимодействия между компонентами полиномы третьей и четвертой степени в равной мере хорошо описывали концентрационную зависимость термодинамических функций. В 36 случаях предпочтительным оказался полином четвертой степени, в трех случаях применение полинома пятой степени приводило к некоторым улучшениям в описании кривых. В ряде случаев не удавалось добиться удовлетворительного описания имеющихся зависимостей [5.8].

Для большого числа жидких металлических систем использовали для тех же термодинамических функций уравнение вида [5.9, 5.10]:

$$f(x_1) = a_0 + a_1x_1 + a_2x_1^2 + a_3x_1^3 + a_4x_1^4. \quad (5.20)$$

Получено хорошее описание экспериментальных данных, особенно для $\lg \gamma_1 = f(x_1)$ (рис. 5.1, а), т. к. точность определения этой зависимости всегда выше, чем зависимости $\Delta H_1 = f(x_1)$ (рис. 5.1, б). Опыт показывает, что для систем со сложным характером взаимодействия между компонентами применение простейших полиномов особенно затруднительно в областях составов, прилегающих к чистым компонентам.

Предложено следующее выражение для интегральной энтальпии смешения [5.1]:

$$\Delta H = x_1x_2[A_0 + A_1(x_1 - x_2) + A_2(x_1 - x_2)^2 + A_3(x_1 - x_2)^3]. \quad (5.21)$$

Здесь A_0, A_1, A_2, A_3 – коэффициенты, получаемые на основании экспериментальных данных. Соответственно, для парциальных молярных энтальпий смешения:

$$\Delta H_1 = x_2^2[A_0 + A_1(3x_1 - x_2) + A_2(5x_1 - x_2)(x_1 - x_2) + A_3(7x_1 - x_2)(x_1 - x_2)^2];$$

$$\Delta H_2 = x_1^2[A_0 + A_1(x_1 - 3x_2) + A_2(x_1 - 5x_2)(x_1 - x_2) + A_3(x_1 - 7x_2)(x_1 - x_2)^2].$$

Если кривые $\Delta H = f(x)$ имеют симметричную форму, то $A_1 = A_2 = A_3 = 0$ и уравнения принимают вид, характерный для регулярных растворов:

$$\Delta H = A_0 x_1 x_2; \Delta H_1 = A_0 x_2^2; \Delta H_2 = A_0 x_1^2.$$

Аналогичные выражения могут быть использованы для других избыточных величин, в частности избыточных энергии Гиббса и энтропии смешения.

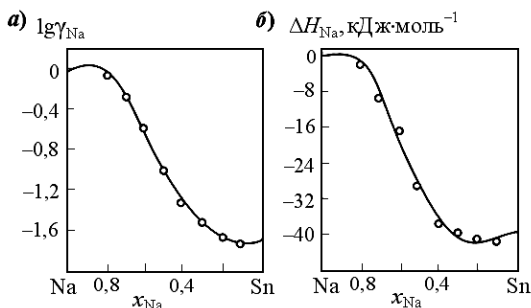


Рис. 5.1. Зависимость $\lg \gamma_{\text{Na}} = f(x_{\text{Na}})$ (а) и $\Delta H_{\text{Na}} = f(x_{\text{Na}})$ (б) для жидких сплавов системы натрий–олово (850 К): сплошная кривая – расчет по уравнению вида (5.20), точки – экспериментальные данные.

Редлих и Кистер еще в 1948 г. для описания равновесий жидкость–пар в двойных и тройных системах, образованных органическими соединениями, применили полиномиальные зависимости, получившие название полиномов Редлиха – Кистера. Для описания

концентрационной зависимости термодинамических функций в двойных и тройных жидких металлических системах эти полиномы были применены впервые в работах [5.11, 5.12] и в дальнейшем получили широкое распространение.

Для безразмерной Q -функции была предложена следующая зависимость:

$$Q = \frac{\Delta G^{\text{изб}}}{RT} = x_1 x_2 [b + c(x_1 - x_2) + d(x_1 - x_2)^2 + \dots] \quad (5.22)$$

или эквивалентно этому

$$Q = x_1 x_2 [b + c(2x_1 - 1) + d(2x_1 - 1)^2 + \dots]. \quad (5.23)$$

В свою очередь

$$Q = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2.$$

При постоянных давлении и температуре в соответствии с известными соотношениями между парциальными и интегральными величинами в двойных системах получаем

$$\ln \gamma_1 = Q + (1 - x_1) \left(\frac{\partial Q}{\partial x_1} \right)_{T,p},$$

$$\ln \gamma_2 = Q - x_1 \left(\frac{\partial Q}{\partial x_1} \right)_{T,p}.$$

При описании концентрационной зависимости Q -функции, как правило, достаточно первых трех членов разложения, как это сделано выше. В таком случае:

$$\ln \gamma_1 = (1 - x_1)^2 [b + c(4x_1 - 1) + d(12x_1^2 - 8x_1 + 1)], \quad (5.24)$$

$$\ln \gamma_2 = (1 - x_1)^2 [b + c(4x_1 - 3) + d(12x_1^2 - 16x_1 + 5)]. \quad (5.25)$$

Наряду с полиномом с тремя параметрами (уравнение Редлиха – Кистера IV порядка) используют выражения с четырьмя и пятью параметрами:

$$Q = x_1 x_2 [b + c(x_1 - x_2) + d(x_1 - x_2)^2 + e(x_1 - x_2)^3], \quad (5.26)$$

$$Q = x_1 x_2 [b + c(x_1 - x_2) + d(x_1 - x_2)^2 + e(x_1 - x_2)^3 + f(x_1 - x_2)^4]. \quad (5.27)$$

В табл. 5.2 приведены результаты описания концентрационной зависимости Q -функции для десяти систем с отрицательными отклонениями от идеального поведения с помощью уравнения (5.23). Степень приближения при описании экспериментальных данных с помощью полиномиальной зависимости характеризуется величиной коэффициента корреляции R^2 [5.13].

Т а б л и ц а 5.2

Сопоставление значений Q -функции, вычисленных из экспериментальных данных (верхняя строка) и описанных с помощью полинома Редлиха – Кистера (нижняя строка), R^2 – коэффициент корреляции

Система	Q -функции при молярной доле x_1				R^2
	0,20	0,40	0,60	0,80	
Zn–Sb	–0,2059	–0,3476	–0,3569	–0,1940	0,9982
	–0,2028	–0,3539	–0,3538	–0,1948	
Cd–Sb	–0,1963	–0,3545	–0,4007	–0,2726	0,9986
	–0,1955	–0,3581	–0,3959	–0,2710	
Na–Tl	–0,6679	–1,0207	–0,9355	–0,5210	0,9999
	–0,7036	–0,9872	–0,9191	–0,5673	
Rb–Pb	–0,8225	–1,3433	–1,3406	–0,8156	0,9999
	–0,8222	–1,3433	–1,3402	–0,8159	
K–Pb	–0,8818	–1,4329	–1,4053	–0,6751	0,9962
	–0,8666	–1,4782	–1,3744	–0,6589	
Mg–Sn	–0,8442	–1,3686	–1,5875	–1,0644	0,9981
	–0,8231	–1,4136	–1,5455	–1,0869	
Na–Sn	–0,7627	–1,4036	–	–	0,9999
	–0,7645	–1,3968	–	–	
Na–Pb	–0,7853	–1,3502	–1,4742	–1,0196	0,9991
	–0,7940	–1,3568	–1,4715	–1,0245	
Mg–Bi	–0,9858	–1,8241	–2,2137	–1,3164	0,9948
	–0,9630	–1,9038	–2,1055	–1,3664	

Продолжение табл. 5.2

Система	Q – функции при молярной доле x_1				R^2
	0,20	0,40	0,60	0,80	
Na–Hg	–1,8747	–2,5801	–2,2088	–1,2251	0,9997
	–1,8665	–2,5662	–2,2363	–1,2068	

В табл. 5.3 на примере системы натрий – ртуть (648 К) сопоставлены параметры и коэффициенты корреляции для уравнений вида (5.23), (5.26) и (5.27), т. е. уравнений Редлиха – Кистера с тремя, четырьмя и пятью коэффициентами [5.14]. Коэффициент корреляции во всех трех случаях остается весьма высоким.

Т а б л и ц а 5.3

Параметры и коэффициенты корреляции уравнений вида (5.23), (5.26) и (5.27) для системы натрий–ртуть (648 К)

Уравнение	Параметры уравнения					R^2
	b	c	d	e	f	
(5.23)	–10,055	3,436	1,253	–	–	0,9997
(5.26)	–10,026	3,827	0,931	–1,362	–	0,9999
(5.27)	–10,016	3,784	0,712	–1,160	0,518	0,9999

Т а б л и ц а 5.4

Сопоставление величины безразмерного параметра Q для системы натрий–ртуть (648 К), полученной из экспериментальных данных и вычисленной из уравнений Редлиха – Кистера с различным числом коэффициентов (различной степени)

x_{Na}	$Q_{\text{эксп}}$	При числе коэффициентов (параметров)		
		три	четыре	пять
0,05	–0,5568	–0,5763	–0,5568	–0,5538
0,10	–1,0580	–1,0802	–1,0615	–1,0603
0,20	–1,8747	–1,8665	–1,8708	–1,8739
0,30	–2,3759	–2,3581	–2,3773	–2,3789
0,40	–2,5801	–2,5662	–2,5784	–2,5762
0,50	–2,5058	–2,5138	–2,5065	–2,5039

x_{Na}	$Q_{\text{эксп}}$	При числе коэффициентов (параметров)		
		три	четыре	пять
0,60	-2,2088	-2,2363	-2,2162	-2,2173
0,70	-1,7819	-1,7809	-1,7709	-1,7743
0,80	-1,2251	-1,2068	-1,2301	-1,2276

Как видно из приводимых в табл. 5.3 и 5.4 результатов расчетов, увеличение числа параметров степени полинома существенно не скажется на описании экспериментальных данных.

5.1.5. Различные алгебраические выражения

В ряде работ [5.1, 5.2, 5.15–5.17] рассмотрено применение различных алгебраических выражений для аналитического представления концентрационной зависимости термодинамических функций в жидких двойных металлических системах. Преимущественно речь идет об уравнениях с двумя параметрами (коэффициентами). Кратко рассмотрим некоторые из этих выражений. Сразу же отметим, что они употребляются гораздо реже, чем полиномиальные зависимости Редлиха – Кистера, и являются менее информативными.

Уравнение Вильсона [5.17–5.20]. В основе уравнения, применение логарифмической функции концентрации во всем интервале составов. Уравнение является двухпараметрическим и может быть записано для двойной системы следующим образом:

$$\frac{\Delta G^{\text{изб}}}{RT} = Q = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1), \quad (5.28)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right], \quad (5.29)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right]. \quad (5.30)$$

Коэффициенты Λ_{12} и Λ_{21} оцениваются по экспериментальным значениям γ_1 и γ_2 при нескольких составах, для идеальной системы

$\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$. При x_1 (или x_2), стремящихся к нулю, коэффициенты активности γ_1 (или γ_2) приближаются к своим предельным значениям (γ_1^∞ или γ_2^∞). Коэффициенты Λ_{12} и Λ_{21} положительны при любом характере отклонений двойной системы от идеального поведения. Принято считать, что уравнение Вильсона наиболее хорошо описывает концентрационную зависимость термодинамических функций в системах с умеренными положительными отклонениями от идеального поведения. Вероятно, это не вполне правильно. В табл. 5.5 приведены значения Λ_{12} и Λ_{21} для шести двойных систем с различным характером взаимодействия между компонентами.

Т а б л и ц а 5.5

Значения коэффициентов Λ_{12} и Λ_{21} уравнений (5.28)–(5.30) и коэффициентов корреляции R^2 [5.20]

Система	Λ_{12}	Λ_{21}	R^2
Cu–Fe	0,2467	0,2195	0,9979
Cu–Co	0,3734	0,1746	0,9999
Cu–Ni	0,7196	0,2790	0,9984
Fe–Ni	0,2930	3,4138	0,9850
Fe–Co	0,2478	1,7444	0,9609
Co–Ni	1,0827	1,0821	0,9996

Из шести двойных систем, включенных в табл. 5.5, только для системы Fe–Co положительные отклонения от идеального поведения можно считать «умеренными» ($\Delta G^{\text{изб}}$ при $x_1 = x_2 = 0,5$ составляет при 1600 К $1,35 \text{ кДж·моль}^{-1}$), для систем Cu–Fe и Cu–Co она превышает 7 кДж·моль^{-1} , а для систем Fe–Ni и Co–Ni отрицательна.

Из числа двух параметрических зависимостей [5.15, 5.17] укажем еще две:

$$Q = x_1 x_2 [x_1 A_{21} + x_2 A_{12}], \quad (5.31)$$

$$Q = a x_1 (1 - x_1) e^{b x_1}. \quad (5.32)$$

В работе [5.17] на примере системы натрий–ртуть показано, что они описывают концентрационную зависимость Q -функции со столь же высоким коэффициентом корреляции, что и полиномы Редлиха – Кистера с более высоким числом параметров, однако менее удобны для последующих математических преобразований.

5.2. ПОЛИНОМИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Существует ряд методов расчета термодинамических свойств тройных систем на основании граничных двойных систем, требующих полиномиального представления исходных данных.

Уравнение Редлиха – Кистера (5.22) в случае тройных систем принимает вид

$$Q = \frac{\Delta G^{\text{изб}}}{2,303RT} = x_1 x_2 [b_{12} + c_{12}(x_1 - x_2) + d_{12}(x_1 - x_2)^2 + \dots] + \\ + x_2 x_3 [b_{23} + c_{23}(x_2 - x_3) + d_{23}(x_2 - x_3)^2 + \dots] + (5.33) \\ + x_1 x_3 [b_{13} + c_{13}(x_1 - x_3) + d_{13}(x_1 - x_3)^2 + \dots] + \\ + x_1 x_2 x_3 (c_1 + d_1 x_1 + d_2 x_2).$$

Коэффициенты b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} в уравнении (5.33) относятся к соответствующим двойным системам; c_1 , d_1 , d_2 определяются по минимальному числу экспериментальных данных для тройной системы. Опыт показывает, что для жидких металлических систем вполне достаточно учитывать три первых слагаемых в уравнении (5.33), коэффициенты c_1 , d_1 , d_2 определять нет необходимости. Таким образом, для расчета интегральной функции тройной системы оказывается достаточным только данных о бинарных системах.

Если с помощью уравнения (5.33) определена зависимость Q -функции от состава, то можно определить коэффициенты активности каждого из компонентов системы. Для трехкомпонентной системы

$$Q = x_1 \lg \gamma_1 + x_2 \lg \gamma_2 + x_3 \lg \gamma_3 . \quad (5.34)$$

Дифференцирование уравнения (5.34) ведет к выражению

$$dQ = \lg \gamma_1 dx_1 + \lg \gamma_2 dx_2 + \lg \gamma_3 dx_3 + x_1 d \lg \gamma_1 + x_2 d \lg \gamma_2 + x_3 d \lg \gamma_3 . \quad (5.35)$$

В соответствии с соотношением Гиббса – Дюгема сумма трех последних слагаемых уравнения (5.35) равна нулю. Учитывая, что $dx_1 + dx_2 = -dx_3$, получаем

$$dQ = \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_3} dx_1 + \lg \frac{\gamma_2}{\gamma_3} dx_2 , \quad (5.36)$$

отсюда следует

$$\lg \frac{\gamma_1}{\gamma_3} = \left(\frac{\partial Q}{\partial x_1} \right)_{T, x_2} \quad \text{и} \quad \lg \frac{\gamma_2}{\gamma_3} = \left(\frac{\partial Q}{\partial x_2} \right)_{T, x_1} . \quad (5.37)$$

Для расчета коэффициента активности каждого из компонентов можно использовать ряд очевидных соотношений:

$$\lg \gamma_3 = Q - x_1 \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_3} - x_2 \lg \frac{\gamma_2}{\gamma_3} ;$$

$$\lg \gamma_1 = \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_3} + \lg \gamma_3 ; \quad \lg \gamma_2 = \lg \frac{\gamma_2}{\gamma_3} + \lg \gamma_3 .$$

Уравнение (5.33) без тройных констант было использовано для расчета Q и соответственно $\Delta G^{\text{изб}}$ целого ряда жидких тройных металлических систем с различным характером взаимодействия между компонентами. Полученные с помощью метода Редлиха – Кистера величины хорошо согласуются с результатами интегрирования уравнения Гиббса – Дюгема на основании экспериментальных данных и с расчетами с применением тех или иных геометрических моделей [5.21–5.26].

Термодинамические свойства трехкомпонентных жидких металлических систем могут быть рассчитаны на основании аналитического представления экспериментальных данных по уравнениям Крупковского [5.27], Вильсона [5.20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 5

5.1. *Морачевский, А. Г.* Термодинамические расчеты в металлургии : справочник / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1993. – 304 с.

5.2. *Дуров, В. А.* Термодинамическая теория растворов неэлектролитов / В. А. Дуров, Е. П. Агеев. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1987. – 246 с.

5.3. *Морачевский, А. Г.* Термодинамика жидких металлов и сплавов / А. Г. Морачевский, Е. Г. Фирсова. – СПб. : Лань, 2016. – 240 с.

5.4. *Глазов, В. М.* Химическая термодинамика и фазовые равновесия / В. М. Глазов, Л. М. Павлова. – М. : Металлургия, 1988. – 560 с.

5.5. *Krupkowski, A.* Podstawowe zagadnienia teorii procesow metalurgicznych. – Warszawa ; Krakow : Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, 1974. – 259 s.

5.6. *Exdaile, J. D.* A Gaussian – Based Formalizm for the Representation of Free Energy as a Function of Composition of Binary Metallic Solutions // Met. Trans. B. – 1982. – V. 13B, June. – P. 213–225.

5.7. *Турдоган, Е. Т.* Физическая химия высокотемпературных процессов : пер. с англ. / под ред. В. А. Григоряна. – М. : Металлургия, 1985. – 344 с.

5.8. *Ansara, I.* Experimentation d'une representation polynomiale pour les donnees thermochimiques de melange / I. Ansara, F. Durand, P. Desre, E. Bonnier // Rev. Hautes Temper. et Refract. – 1965. – V. 2, № 4. – P. 287–292.

5.9. *Морачевский, А. Г.* Современное состояние исследований термодинамических свойств двойных и тройных жидких металлических систем // ЖФХ. – 1968. – Т. 42, № 3. – С. 573–583.

5.10. *Морачевский, А. Г.* Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. – М. : Металлургия, 1987. – 240 с.

5.11. *Морачевский, А. Г.* Расчет термодинамических свойств тройных жидких металлических систем на основании данных о двой-

ных / А. Г. Морачевский, Л. Н. Герасименко // ЖФХ. – 1971. – Т. 45, № 8. – С. 1951–1953.

5.12. *Майорова, Е. А.* О применении метода Редлиха – Кистера при описании термодинамических свойств жидких сплавов / Е. А. Майорова, А. Г. Морачевский // ЖПХ АН СССР. – 1976. – 14 с. (Деп. в ВИНТИ № 724–76.)

5.13. *Морачевский, А. Г.* Аналитическое представление концентрационной зависимости термодинамических функций жидких двойных металлических систем с отрицательными отклонениями от идеального поведения / А. Г. Морачевский, Е. Г. Фирсова // Расплавы. – 2016. – № 6. – С. 545–553.

5.14. *Морачевский, А. Г.* Аналитическое представление концентрационной зависимости термодинамических функций в жидких сплавах системы натрия – ртуть / А. Г. Морачевский, Т. В. Бутуханова // ЖПХ. – 2011. – Т. 84, № 8. – С. 1381–1383.

5.15. *Cho, S.-D.* Applicability of various formalisms for representation of excess free energy in binary metallic solutions / S.-D. Cho, E. E. Hucke // CALPHAD. – 1990. – V. 14. – № 4. – P. 367–376.

5.16. *Колосова, Е. Ю.* Описание концентрационной зависимости термодинамических функций в жидких сплавах систем Fe–Ni, Co–Fe, Co–Ni / Е. Ю. Колосова, А. Г. Морачевский, Л. Б. Цымбулов // Ж. прикл. химии. – 2008. – Т. 81, № 5. – С. 843–845.

5.17. *Морачевский, А. Г.* Об аналитическом представлении концентрационной зависимости термодинамических функций в жидких двойных металлических системах / А. Г. Морачевский, Т. В. Бутуханова // Ж. прикл. химии. – 2010. – Т. 83, № 8. – С. 1396–1399.

5.18. *Orye, R. V.* Multicomponent equilibria with the Wilson equation / R. V. Orye, Prausnitz // Industr. Eng. Chem. – 1965. – V. 57, № 5. – P. 18–26.

5.19. *Tarby, S. K.* Thermodynamics of binary metallic solutions: application of the Wilson equation / S. K. Tarby, F. P. Stein // Metallurg. Trans. – 1970. – V. 1, August. – P. 2354–2356.

5.20. *Морачевский, А. Г.* Применение метода Вильсона при расчете термодинамических свойств жидких тройных металлических систем по данным о граничных двойных системах / А. Г. Морачевский, Е. Ю. Колосова, Л. Ш. Цемехман, Л. Б. Цымбулов // Ж. прикл. химии. – 2007. – Т. 80, № 7. – С. 1071–1075.

5.21. *Морачевский, А. Г.* Термодинамические свойства жидких сплавов системы никель – медь – железо / А. Г. Морачевский, Н. А. Федорова, Л. Б. Цымбулов, Л. Ш. Цемехман // Ж. прикл. химии. – 2002. – Т. 75, № 11. – С. 1801–1805.

5.22. *Морачевский, А. Г.* Термодинамические свойства жидких сплавов системы железо – никель – кобальт / А. Г. Морачевский, Л. Ш. Цемехман, Л. Б. Цымбулов, Н. А. Федорова // Ж. прикл. химии. – 2003. – Т. 76, № 11. – С. 1779–1784.

5.23. *Морачевский, А. Г.* Термодинамические свойства жидких сплавов системы никель – медь – кобальт / А. Г. Морачевский, Л. Б. Цымбулов, Е. Ю. Колосова, Л. Ш. Цемехман // Ж. прикл. химии. – 2005. – Т. 78, № 1. – С. 59–65.

5.24. *Морачевский, А. Г.* Термодинамические свойства жидких сплавов системы железо – медь – кобальт / А. Г. Морачевский, Л. Б. Цымбулов, Е. Ю. Колосова, Л. Ш. Цемехман // Ж. прикл. химии. – 2005. – Т. 78, № 7. – С. 1074–1079.

5.25. *Триль, О. Н.* Термодинамический анализ жидких сплавов системы рубидий – свинец – калий / О. Н. Триль, А. Г. Морачевский // Ж. прикл. химии. – 2010. – Т. 83, № 1. – С. 29–32.

5.26. *Морачевский, А. Г.* Термодинамический анализ жидких сплавов системы алюминий – литий – цинк / А. Г. Морачевский, Т. В. Бутуханова, Е. Н. Вальковская // Ж. прикл. химии. – 2012. – Т. 85, № 12. – С. 2073–2075.

5.27. *Морачевский, А. Г.* Применение метода Крупковского для расчета термодинамических свойств жидких тройных металлических систем / А. Г. Морачевский, З. Мозер, К. Фитзнер // Ж. прикл. химии. – 1975. – Т. 48. – № 12. – С. 2752–2753.

6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Данные о термодинамических свойствах разбавленных растворов, термодинамические характеристики растворов при предельном разбавлении представляют большой интерес для самых различных областей технологической практики. Особо важное значение сведения о термодинамических свойствах разбавленных растворов приобрели начиная со второй половины XX века, когда возникла острая необходимость получения разнообразных веществ высокой и сверхвысокой чистоты. Потребность в таких веществах стимулировала разработку методов глубокой очистки веществ [6.1–6.10]. В основе этих методов лежат разные принципы, особенно широкое распространение в практике получили методы – ректификационные, экстракционные, кристаллизационные, абсорбционные, – основанные на фазовых процессах, на использовании различий в составах фаз в гетерогенных системах.

Сведения о термодинамических свойствах примесей важны для электрохимических методов рафинирования металлов с водными, неводными или расплавленными электролитами, получившие широкое распространение в технологической практике [6.5, 6.9]. Интересен химический метод глубокой очистки металлов от примесей путем добавления веществ, вступающих во взаимодействие с примесями. Продукты взаимодействия, нерастворимые в очищаемом металле, отделяются от него фильтрацией.

Сам термин «разбавленный раствор», широко употребляемый при научных исследованиях и в технике, в количественном отношении является довольно неопределенным, т. к. нельзя указать какие-либо концентрационные границы, в пределах которых раствор можно

считать «разбавленным». В каждом отдельном случае представление о степени разбавления раствора связано с тем, какие свойства его и с какой точностью исследуют [6.11, 6.12].

В более или менее общей форме может быть только решена задача об определении области концентраций, в которой для растворов справедливы законы Генри и Рауля. Точнее речь может идти об определении, оценке области концентраций, в которой соотношения, выражающие эти законы, выполняются с какой-то заданной точностью. Такая задача важна с практической точки зрения, и на работах, в которых она рассматривается, мы остановимся в последующем изложении.

Для оценки свойств сильно разбавленных растворов наиболее удобны и важны термодинамические функции, характеризующие бесконечно разбавленный раствор, так называемые предельные парциальные молярные термодинамические функции смешения. Эти величины имеют четкий физический смысл и могут быть с достаточной точностью рассчитаны на основании экспериментальных данных. Для изучения предельно разбавленных растворов, количественной оценки степени взаимодействия растворенного вещества с растворителем представляют интерес парциальные молярные энергия Гиббса, энтальпия, энтропия. Для технологических расчетов наиболее важны данные о предельных значениях парциальной молярной избыточной энергии Гиббса (избыточного химического потенциала растворенного вещества) $(\Delta G_i^{\text{изб}})^\infty$, $(\Delta \mu_i^{\text{изб}})^\infty$ или о предельных значениях коэффициента активности растворенного вещества γ_i^∞ (при значении $x_i \rightarrow 0$): $(\Delta G_i^{\text{изб}})^\infty = (\Delta \mu_i^{\text{изб}})^\infty = RT \ln \gamma_i^\infty$.

Именно величины γ_i^∞ в наибольшей степени необходимы при решении задач технологического характера, касающихся отделения примесей, разделения веществ. Знание величин γ_i^∞ позволяет определить характеристики равновесия жидкость–пар в данной системе при малых содержаниях компонента i , позволяет оценить степень неиде-

альности системы и область выполнения закона Генри. Из данных о γ_i^∞ , как это будет далее показано, можно определить коэффициент распределения компонента i между жидкой и паровой фазами, коэффициент распределения компонента i между двумя несмешивающимися растворителями. Значения γ_i^∞ для разных веществ в одном и том же растворителе позволяют судить о селективности растворителя по отношению к этому ряду веществ и оценить экстракционные качества растворителя. На основании температурной зависимости предельных значений коэффициента активности могут быть вычислены энтальпийные и энтропийные характеристики разбавленных растворов.

6.1. ПРЕДЕЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПАРЦИАЛЬНЫХ МОЛЯРНЫХ ВЕЛИЧИН

Из изложенного в главе 4 материала легко заключить, что парциальная молярная величина для какого-либо компонента в растворе не является свойством данного компонента, а отражает всю совокупность энергетических и структурных особенностей, характеризующих раствор заданного состава. В полной мере это относится и к парциальным молярным величинам при предельном разбавлении.

Как и в главе 4, обозначим Φ любую из термодинамических функций (G , H , S , V). Если записать уравнение (4.5) для одного моля двухкомпонентного раствора и в качестве независимой переменной выбрать молярную долю компонента 2, то получим следующее выражение:

$$(1-x_2)\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial x_2}\right)_{p,T} + x_2\left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial x_2}\right)_{p,T} = 0. \quad (6.1)$$

Отсюда вытекает

$$\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial x_2}\right)_{p,T} \bigg/ \left(\frac{\partial\Phi_2}{\partial x_2}\right)_{p,T} = -\frac{x_2}{x_1}. \quad (6.2)$$

Применим уравнение (6.2) к предельно разбавленным растворам, полагая, что $x_2 \rightarrow 0$:

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial x_2}\right)_{p,T} \bigg/ \left(\frac{\partial\Phi_2}{\partial x_2}\right)_{p,T} \right] = 0. \quad (6.3)$$

Подробнейший анализ уравнения (6.3), включая графические построения, содержится в монографии Кричевского [6.13]. Записанная дробь может равняться нулю при пяти различных сочетаниях значений числителя и знаменателя. На два варианта из этих пяти указано Льюисом [6.13]: «В бесконечно разбавленном растворе x_2 в x_1 , когда мы можем написать $x_2/x_1 = 0$, очевидно, $\partial\Phi_1/\partial x_2$ равно нулю или $\partial\Phi_2/\partial x_2$ равно бесконечности». В монографии [6.13] отмечается, что в термодинамике неэлектролитов (естественно и металлов) экспериментальный материал показывает, что при всех температурах, давлениях и агрегатных состояниях реализуются первые два варианта. Подробное рассмотрение их не входит в нашу задачу. Еще раз напомним, что наиболее полный анализ предельных значений парциальных молярных величин содержится в монографии [6.13].

6.2. ЗАКОНЫ ГЕНРИ И РАУЛЯ

Английский химик У. Генри (1808 г.) при изучении растворимости газов в жидкостях экспериментально установил, что при малых содержаниях растворенного вещества его парциальное давление (p_2) пропорционально молярной доле (x_2):

$$p_2 = K_{\Gamma} x_2. \quad (6.4)$$

Это выражение широко известно под названием закона Генри и величина K_{Γ} носит название константы Генри (постоянной Генри, коэффициента Генри). Следует отметить, что вид уравнения практически не зависит от способа выражения состава, поскольку при малых содержаниях растворенного вещества его концентрации различного вида пропорциональны между собой с достаточной степенью точности. Закон Генри относится к числу предельных, и его правильнее записывать в форме

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{p_2}{x_2} \right) = K_{\Gamma}. \quad (6.5)$$

В уравнении (6.4) предусматривается, что паровая фаза подчиняется законам идеальных газов, что практически всегда выполняется. В противном случае давление следует заменить летучестью (f_2) и уравнение (6.4) принимает вид

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{f_2}{x_2} \right) = K_{\Gamma}. \quad (6.6)$$

Закон Генри в своей классической форме (6.4) выражает зависимость давления пара растворенного вещества от состава раствора. Эта зависимость может быть легко получена на основании выражений для химического потенциала компонента 2 в паровой и жидкой фазах и условий равновесия. Одновременно при этом получаем зависимость K_{Γ} от давления и температуры. В отечественной литературе наиболее детальное рассмотрение закона Генри содержится в уже упоминавшейся монографии Кричевского [6.13].

В 1882 г. французский химик Рауль установил зависимость давления насыщенного пара растворителя над раствором от давления пара чистого растворителя и концентрации растворенного вещества (закон Рауля). В общей форме он уже приводился в главе 4:

$$p_i = p_i^{\circ} x_i. \quad (6.7)$$

Для бинарного раствора (компонент 1 – растворитель) это выражение принимает вид

$$p_1 = p_1^\circ x_1. \quad (6.8)$$

Уравнение справедливо для идеальных растворов любой концентрации и для растворителя в реальных растворах при высоких разбавлениях. В этих случаях давление насыщенного пара растворителя не зависит от природы растворенного вещества, а определяется только молярной долей растворителя.

В случае неидеальной паровой фазы следует пользоваться представлениями о летучести и записывать уравнение (6.7) в следующем виде:

$$f_i = f_i^\circ x_i. \quad (6.9)$$

Уравнение (6.9) иногда называют «обобщенный закон Рауля». Из главы 4 видно, что закон Рауля легко выводится из условий равновесия жидкость–пар применительно к растворителю.

Как было ранее показано, закон Рауля лежит в основе классификации фаз переменного состава, это иллюстрирует рис. 4.4. Такая классификация применяется для растворов любой природы – она основана на знаке и величине отклонений от закона Рауля (от идеального поведения). Закон Рауля, как и закон Генри, относится к числу предельных и может быть записан так (компонент 1 – растворитель):

$$\lim_{x_j \rightarrow 0} \left(\frac{p_1}{x_1} \right) = p_1^\circ(T), \quad (6.10)$$

$$\lim_{x_j \rightarrow 0} \left(\frac{f_1}{x_1} \right) = f_1^\circ(p, T). \quad (6.11)$$

Индекс j относится ко всем растворенным веществам. Еще раз обратим внимание на тесную взаимосвязь законов Генри и Рауля. Первый из них определяет зависимость от состава давления пара растворенного вещества, второй – то же самое для растворителя. Термодинамическое различие между растворенным веществом и раствори-

телем условно. Для предельно разбавленных реальных растворов законы Генри и Рауля различны. Для растворов, являющихся идеальными во всем интервале составов, законы Генри и Рауля становятся тождественными.

Поскольку активность растворенного компонента

$$a_2 = p_2 / p_2^\circ, \quad (6.12)$$

где p_2° – давление насыщенного пара компонента 2 (растворенного компонента) над чистым жидким компонентом при заданной температуре, получаем на основании уравнения (6.4)

$$a_2 = (K_\Gamma / p_2^\circ) x_2. \quad (6.13)$$

Для реальных растворов при предельном разбавлении:

$$K_\Gamma = p_2^\circ \gamma_2^\infty. \quad (6.14)$$

Избыточный химический потенциал (парциальная молярная избыточная энергия Гиббса) растворенного вещества при $x_2 \rightarrow 0$ равен

$$(\Delta \mu_2^{\text{изб}})^\infty = (\Delta G_2^{\text{изб}})^\infty = RT \ln \gamma_2^\infty. \quad (6.15)$$

Для характеристики предельно разбавленного раствора используют также парциальную молярную энтальпию смешения компонента 2 ΔH_2^∞ и его парциальную молярную избыточную энтропию смешения $(\Delta S_2^{\text{изб}})^\infty$:

$$(\Delta \mu_2^{\text{изб}})^\infty = \Delta H_2^\infty - T(\Delta S_2^{\text{изб}})^\infty. \quad (6.16)$$

Хотя закон Генри относится к числу так называемых «предельных» законов, т. е. справедлив только при бесконечном разбавлении, но практически в жидких двойных металлических системах в большинстве случаев можно выделить область составов, в которой активность растворенного компонента при его малых содержаниях линейно зависит от молярной доли. Иными словами, можно выделить участок изотермы активности компонента 2, на протяжении которого ко-

эффициент активности γ_2 постоянен и равен предельному значению γ_2^∞ . Область выполнения закона Генри определяется природой системы, характером взаимодействия компонентов, но одновременно зависит также от степени точности эксперимента.

6.3. РАСЧЕТ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПАРЦИАЛЬНЫХ МОЛЯРНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ И КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ

Если известны значения интегральных молярных термодинамических функций двойной системы в каком-то интервале составов, то можно оценить предельные значения этих функций для каждого из компонентов с помощью простого графического построения. Покажем это на примере интегральной молярной избыточной энергии Гиббса. Из общего соотношения, связывающего парциальные и интегральные величины, следует

$$\frac{\Delta G^{\text{изб}}}{x_1 x_2} = \frac{\Delta G_1^{\text{изб}}}{x_2} + \frac{\Delta G_2^{\text{изб}}}{x_1}.$$

При $x_2 \rightarrow 0$ ($x_1 \rightarrow 1$) $\Delta G_2^{\text{изб}} \rightarrow (\Delta G_2^{\text{изб}})^\infty$ и $\Delta G_1^{\text{изб}} \rightarrow 0$. Отсюда

$$\left(\frac{\Delta G^{\text{изб}}}{x_1 x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\Delta G_1^{\text{изб}}}{x_2} + \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\Delta G_2^{\text{изб}}}{x_1}.$$

В свою очередь это можно записать так:

$$\left(\frac{\Delta G^{\text{изб}}}{x_1 x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} = (\Delta G_2^{\text{изб}})^\infty + \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\Delta G_1^{\text{изб}}}{x_2}.$$

Последний член в правой части уравнения представляет собой неопределенность вида $0/0$. По правилу Лопиталья

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\Delta G_1^{\text{изб}}}{x_2} = \left(\frac{\partial \Delta G_1^{\text{изб}}}{\partial x_2} \right)_{x_2=0}.$$

В соответствии с ранее изложенным уравнение вида (4.6) для избыточной энергии Гиббса можно записать так:

$$x_1 \left(\frac{\partial \Delta G_1^{\text{изб}}}{\partial x_2} \right) + x_2 \left(\frac{\partial \Delta G_2^{\text{изб}}}{\partial x_2} \right) = 0. \quad (6.17)$$

Видно, что при $x_2 = 0$ первый член уравнения (6.17) также равен нулю. Следовательно,

$$\left(\frac{\Delta G^{\text{изб}}}{x_1 x_2} \right)_{x_2=0} = (\Delta G_2^{\text{изб}})^{\infty} = RT \ln \gamma_2^{\infty}. \quad (6.18)$$

Аналогичным путем можно показать, что

$$\left(\frac{\Delta G^{\text{изб}}}{x_1 x_2} \right)_{x_1=0} = (\Delta G_1^{\text{изб}})^{\infty} = RT \ln \gamma_1^{\infty}. \quad (6.19)$$

Таким образом, ординаты точек пересечения кривой $\frac{\Delta G^{\text{изб}}}{x_1 x_2} = f(x_2)$ с границами концентрационной области ($x_1 = 0$, $x_1 = 1$) дают предельные значения парциальной молярной избыточной энергии Гиббса компонентов, что позволяет рассчитать предельные значения коэффициентов активности компонентов. Форма кривой зависит от характера взаимодействия между компонентами. Следует иметь в виду, что использование функции $\frac{\Delta G^{\text{изб}}}{x_1 x_2}$ при подобного рода расчетах требует достаточно высокой точности определения интегральной молярной избыточной энергии Гиббса, особенно при малых концентрациях какого-либо из компонентов.

Аналогичного рода построения могут быть сделаны и для других термодинамических функций, в частности для энтальпии смешения

ния. Построение зависимости $\frac{\Delta H}{x_1 x_2} = f(x_2)$ позволяет оценить величины ΔH_1^∞ и ΔH_2^∞ .

Все еще более упрощается, если зависимость от состава соответствующей термодинамической функции (или Q -функции) выражается в аналитической форме. Так, например, для полиномов Редлиха – Кистера (5.23), (5.26), (5.27) выражения для γ_1^∞ и γ_2^∞ вычисляются на основании данных о коэффициентах этих уравнений. Из уравнения (5.24) следует, что при $x_1 = 0$ $\ln \gamma_1^\infty = b - c + d$, а из уравнения (5.25) видно, что $\ln \gamma_2^\infty = b + c + d$. Для всех математических выражений, используемых при аналитическом представлении концентрационной зависимости тех или иных термодинамических функций, соответствующие предельные величины рассчитываются на основании параметров уравнений.

Большая сводка данных о термодинамических свойствах разбавленных растворов, включая предельные величины, широкого круга элементов в жидком свинце содержатся в обзоре [6.14] (табл. 6.1).

Более подробные сведения о предельных коэффициентах элементов, растворенных в жидком свинце, указания на оригинальные работы по изучению термодинамических свойств систем содержатся также в обзоре [6.14].

Очень кратко рассмотрим возможности оценки с помощью величин γ_i^∞ эффективности технологических процессов. Дистилляционные методы часто применяются для разделения компонентов, их очистки от примесей [6.15, 6.16]. Количественной характеристикой однократного акта испарения в процессе разделения компонентов является коэффициент разделения α , иногда называемый относительной летучестью:

$$\alpha = \left(\frac{x_2^\Pi}{x_1^\Pi} \right) / \left(\frac{x_2}{x_1} \right), \quad (6.20)$$

где $x_1^{\text{п}}$ и $x_2^{\text{п}}$ – молярные доли компонентов 1 и 2 в паровой фазе, x_1 и x_2 – то же в жидкой фазе. Эффект разделения тем больше, чем больше величина α отличается от единицы.

Т а б л и ц а 6.1

**Предельные значения коэффициента активности элементов,
растворенных в жидком свинце [6.14]**

Элемент	T, K	γ_i^∞	Элемент	T, K	γ_i^∞
Li	812	$8,39 \cdot 10^{-4}$	Zn	923	7,940
	869	$1,44 \cdot 10^{-3}$	Cd	723	3,715
	932	$2,39 \cdot 10^{-3}$		773	3,354
Na	650	$2,51 \cdot 10^{-3}$		823	3,065
	700	$4,30 \cdot 10^{-3}$	Hg	873	2,830
	750	$6,83 \cdot 10^{-3}$		923	2,635
	800	$1,03 \cdot 10^{-2}$		600	1,13
K	640	$6,19 \cdot 10^{-4}$	Al	1173	28,77
	723	$1,67 \cdot 10^{-3}$	Ga	1000	8,33
	873	$9,62 \cdot 10^{-3}$	In	673	1,342
Rb	878	$1,48 \cdot 10^{-2}$	Tl	873	0,664
Cu	1373	6,46	Sn	1050	6,816
	1423	5,75	As	673	1,819
	1473	5,34		773	1,539
Ag	773	4,66		873	1,353
	833	3,65	Sb	650	0,786
	893	3,35		700	0,784
Au	1200	0,252		750	0,783
Mg	773	$4,08 \cdot 10^{-2}$		800	0,781
	873	$5,33 \cdot 10^{-2}$		850	0,780
	973	$6,59 \cdot 10^{-2}$	Bi	673	0,407
Ca	1123	$3,75 \cdot 10^{-5}$		773	0,450
	1173	$5,83 \cdot 10^{-5}$		873	0,487
	1223	$8,70 \cdot 10^{-5}$	S	1223	0,141
	1273	$1,25 \cdot 10^{-4}$		1273	0,137
	1323	$1,76 \cdot 10^{-4}$			

Рассмотрим прежде всего случай, когда жидкая и паровая фазы ведут себя идеально: $p_1 = p_1^\circ x_1$ и $p_2 = p_2^\circ x_2$. Общее давление в соответствии с законом Дальтона равно сумме парциальных давлений:

$$p = p_1 + p_2 = p_1^\circ x_1 + p_2^\circ x_2. \quad (6.21)$$

В то же время для паровой фазы справедливы соотношения: $p_1 = px_1^\Pi$ и $p_2 = px_2^\Pi$. Следовательно, $px_2^\Pi = p_2^\circ x_2$, $px_1^\Pi = p_1^\circ x_1$. Разделив одно уравнение на другое, получаем

$$\frac{x_2^\Pi/x_1^\Pi}{x_2/x_1} = \frac{p_2^\circ}{p_1^\circ} = \alpha^{\text{ид}}.$$

Более реальным является случай, когда идеальной является только паровая фаза, а в жидкой фазе наблюдаются отклонения от идеального поведения, указанные выше уравнения принимают вид:

$$px_2^\Pi = p_2^\circ x_2 \gamma_2, \quad (6.22)$$

$$px_1^\Pi = p_1^\circ x_1 \gamma_1. \quad (6.23)$$

Выражение для коэффициента разделения получаем

$$\frac{x_2^\Pi/x_1^\Pi}{x_2/x_1} = \frac{p_2^\circ \gamma_2}{p_1^\circ \gamma_1} = \alpha. \quad (6.24)$$

Если принять, что речь идет об удалении примеси (компонент 2, $\gamma_2 \rightarrow \gamma_2^\infty$ при $x_2 \rightarrow 0$, а компонент 1 является растворителем, $\gamma_1 \rightarrow 1$ при $x_1 \rightarrow 1$), то уравнение (6.24) примет вид

$$\alpha = (p_2^\circ/p_1^\circ) \gamma_2^\infty. \quad (6.25)$$

Рассмотрим несколько иной технологический процесс: разделение или рафинирование веществ методом экстракции, в основе которого лежит так называемый закон распределения. Под этим законом чаще всего понимают установленную Нернстом закономерность рас-

пределения третьего компонента между двумя растворителями, обладающими минимальной взаимной растворимостью.

Обозначим содержание растворенного компонента 3 в первой из несмешивающихся фаз при их равновесии x_3^I и во второй x_3^II . Нернст при рассмотрении процесса распределения исходил из предпосылки, что в каждой из равновесных фаз для растворенного компонента выполняется закон Генри: активность растворенного компонента a_3 пропорциональна его молярной доле, коэффициент активности сохраняется в рассматриваемом интервале составов постоянным значением. Тогда:

$$a_3^I = K'_\Gamma x_3^I,$$

$$a_3^{II} = K''_\Gamma x_3^{II}.$$

Поскольку при постоянных давлении и температуре при равновесии фаз для растворенного компонента $a_3^I = a_3^{II}$, закон распределения можно записать так:

$$x_3^I/x_3^{II} = K''_\Gamma/K'_\Gamma = \text{const} = K_x(T, p).$$

Так как речь идет об областях составов, в которых для компонента 3 соблюдается закон Генри, то

$$x_3^I/x_3^{II} = (\gamma_3^{II})^\infty/(\gamma_3^I)^\infty = K_x^\infty. \quad (6.26)$$

Таким образом, коэффициент распределения может быть рассчитан на основании сведений о предельных коэффициентах активности распределяемого между двумя несмешивающимися фазами компонента. В отдельных случаях соотношение (6.26) может быть применено для определения предельных значений коэффициента активности по данным о растворимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 6

- 6.1. *Беляев, А. И.* Физико-химические основы очистки металлов и полупроводниковых материалов. – М. : Металлургия, 1973. – 224 с.
- 6.2. *Тихвинский, Г. Ф.* Получение сверхчистых редких металлов / Г. Ф. Тихвинский, Г. П. Ковтун, В. М. Ажажа. – М. : Металлургия, 1986. – 161 с.
- 6.3. *Козин, Л. Ф.* Методы получения высокочистых металлов с жидкими амальгамными электродами / Л. Ф. Козин, А. Г. Морачевский, И. А. Шека // Укр. химич. ж. – 1989. – Т. 55, № 5. – С. 495–509.
- 6.4. *Козин, Л. Ф.* Получение высокочистых металлов реакционным электролизом / Л. Ф. Козин, А. Г. Морачевский // Ж. прикл. химии. – 1990. – Т. 63, № 9. – С. 1913–1926.
- 6.5. *Козин, Л. Ф.* Физико-химия и металлургия высокочистого свинца / Л. Ф. Козин, А. Г. Морачевский. – М. : Металлургия, 1991. – 224 с.
- 6.6. *Козин, Л. Ф.* Глубокая очистка свинца кристаллизационными методами / Л. Ф. Козин, А. Г. Морачевский // Высокочистые вещества. – 1992. – № 1. – С. 26–36 ; № 5–6. – С. 187–202.
- 6.7. *Девярых, Г. Г.* Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы / Г. Г. Девярых, Г. С. Бурханов. – М. : Наука, 1993. – 223 с.
- 6.8. *Девярых, Г. Г.* Высокочистые халькогены / Г. Г. Девярых, М. Ф. Чурбанов. – Нижний Новгород, 1997. – 244 с.
- 6.9. *Козин, Л. Ф.* Химия и технология высокочистых металлов и металлоидов : в 2-х т. / Л. Ф. Козин, С. В. Волков. – Т. 1. Химические и электрохимические методы глубокой очистки. – Киев : Наукова думка, 2002. – 540 с.
- 6.10. *Морачевский, А. Г.* Физико-химия рециклинга свинца. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2009. – 270 с.
- 6.11. *Морачевский, А. Г.* Прикладная химическая термодинамика / А. Г. Морачевский, М. С. Кохацкая. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2008. – 254 с.

6.12. *Морачевский, А. Г.* Термодинамика жидких металлов и сплавов / А. Г. Морачевский, Е. Г. Фирсова. – СПб.: Лань, 2016. – 240 с.

6.13. *Кричевский, И. Р.* Понятия и основы термодинамики. – М.: Химия, 1970. – 440 с.

6.14. *Морачевский, А. Г.* Термодинамические свойства разбавленных растворов различных элементов в жидком свинце // Ж. прикл. химии. – 2014. – Т. 87, № 12. – С. 1697–1718.

6.15. *Пазухин, В. А.* Разделение и рафинирование металлов в вакууме / В. А. Пазухин, А. Я. Фишер. – М.: Металлургия, 1969. – 204 с.

6.16. *Зельвинский, Я. Д.* Ректификация разбавленных растворов / Я. Д. Зельвинский, А. А. Титов, В. А. Шалыгин. – Л.: Химия, 1974. – 216 с.

*Андрей Георгиевич МОРАЧЕВСКИЙ,
Игорь Борисович СЛАДКОВ,
Елена Германовна ФИРсова*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ В ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ

Учебное пособие

Зав. редакцией
естественнонаучной литературы *М. В. Рудкевич*
Ответственный редактор *Т. С. Спирина*
Корректор *Н. Ю. Андреева*
Выпускающий *В. А. Иутин*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 19.02.18.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 10,92. Тираж 100 экз.

Заказ № 115-18.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.