

Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына, Т. В. Виноградова

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДЛЯ ИНЖЕНЕРОВ

Учебник



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА



Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына, Т. В. Виноградова

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДЛЯ ИНЖЕНЕРОВ

Учебник

Рекомендовано методическим советом УрФУ  
в качестве учебника для студентов бакалавриата  
направлений подготовки 18.03.01 «Химическая технология»,  
18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы  
в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»,  
19.03.01 «Биотехнология»

Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2022

УДК 544(075.8)  
ББК 24.5я73  
С79

*Серия «Учебник УрФУ» основана в 2017 году*

Редакционная коллегия серии:  
кандидат технических наук *Е. В. Вострецова*,  
кандидат химических наук *А. Б. Даринцева*,  
*И. Ю. Плотникова* (ответственный секретарь серии)

Под общей редакцией *В. Ф. Маркова*

Рецензенты:  
кафедра химии и процессов горения  
Уральского института Государственной противопожарной службы МЧС России  
(и. о. начальника кафедры кандидат химических наук,  
майор внутренней службы *М. Л. Кондратьева*);  
*М. Г. Зуев*, доктор химических наук, главный научный сотрудник  
Института химии твердого тела УрО РАН

**Степановских, Е. И.**

С79      Физическая химия для инженеров : учебник / Е. И. Степановских, Л. А. Брус-  
ницына, Т. В. Виноградова ; под общей редакцией В. Ф. Маркова ; Министерство  
науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный  
университет. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2022. — 264 с. : ил. — (Учеб-  
ник УрФУ). — Библиогр.: с. 246–247. — 40 экз. — ISBN 978-5-7996-3421-6. —  
Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-7996-3421-6

В учебнике рассматриваются основные понятия и законы физической химии, вы-  
водятся уравнения, характеризующие зависимость физико-химических свойств одно-  
и многокомпонентных систем от различных факторов, разбираются конкретные при-  
меры. Материал учебника можно использовать в процессе самостоятельной работы  
при изучении дисциплины «Физическая химия».

Для студентов, обучающихся по программе бакалавриата (модуль «Естественно-  
научные основы профессиональной деятельности»).

УДК 544(075.8)  
ББК 24.5я73

*На обложке:*  
рисунок Екатерины Талаевой  
по мотивам иллюстрации для журнала «Думай»

ISBN 978-5-7996-3421-6

© Уральский федеральный университет, 2022

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	7
<b>1. Основные понятия и законы физической химии.....</b>	<b>9</b>
1.1. История развития физической химии.....	9
1.1.1. Начальный этап возникновения физической химии.....	9
1.1.2. Роль М. В. Ломоносова в создании физической химии.....	10
1.1.3. Количественные законы XIX в.....	11
1.1.4. Возникновение физической химии.....	14
1.2. Основные понятия физической химии.....	15
1.2.1. Виды систем.....	16
1.2.2. Интенсивные и экстенсивные свойства. Классификация состояний системы.....	17
1.2.3. Термодинамические переменные.....	18
1.2.4. Термодинамические процессы.....	20
1.3. Законы (начала) термодинамики.....	21
1.3.1. Первый закон термодинамики.....	21
1.3.2. Второй закон термодинамики.....	25
1.3.3. Уравнения, объединяющие первый и второй законы термодинамики.....	28
1.3.4. Постулат Планка, или третий закон термодинамики.....	29
1.4. Теплоемкость. Расчет изменения энтропии в системах без химического превращения.....	30
1.4.1. Понятие о теплоемкости.....	30
1.4.2. Способы расчета изменений энтропии.....	32
1.5. Фундаментальное уравнение Гиббса. Химический потенциал.....	41
1.5.1. Характеристические функции.....	41
1.5.2. Соотношение Максвелла.....	44

1.5.3. Фундаментальное уравнение Гиббса.....	46
1.5.4. Анализ фундаментального уравнения Гиббса.....	49
1.5.5. Фундаментальное уравнение Гиббса для систем с химическим превращением.....	51
1.5.6. Уравнения Гиббса — Гельмгольца.....	53
1.6. Критерии равновесия и самопроизвольного протекания процесса.....	54
1.6.1. Критерий равновесия в изолированной системе.....	54
1.6.2. Критерии самопроизвольности процесса и равновесия для закрытых систем.....	55
Вопросы для самоконтроля.....	56
<b>2. Гомогенные системы.....</b>	<b>58</b>
2.1. Гомогенные однокомпонентные системы.....	58
2.1.1. Идеальный газ. Химический потенциал идеального газа.....	58
2.1.2. Соотношения между термодинамическими функциями идеального газа.....	62
2.1.3. Реальный газ. Понятие о коэффициенте фугитивности.....	67
2.1.4. Расчет изменений термодинамических функций при процессах в чистых конденсированных фазах.....	71
2.2. Гомогенные многокомпонентные системы.....	73
2.2.1. Способы выражения концентраций растворов.....	73
2.2.2. Свойства компонентов в растворах.....	78
2.2.3. Определение парциальных мольных величин.....	85
2.2.4. Химический потенциал компонента раствора. Идеальные и реальные растворы.....	90
2.2.5. Понятие о функциях смешения.....	94
2.2.6. Понятие об избыточных функциях.....	99
Вопросы для самоконтроля.....	104
<b>3. Расчет изменений экстенсивных свойств системы за счет протекания в ней химической реакции. Химическое равновесие.....</b>	<b>106</b>
3.1. Зависимость экстенсивных свойств, характеризующих химическую реакцию, от глубины протекания реакции.....	106
3.1.1. Общие сведения.....	106
3.1.2. Вычисление изменения энтропии за счет протекания реакции.....	111
3.1.3. Теплота химической реакции. Закон Гесса.....	114
3.2. Условия химического равновесия. Запись закона химического равновесия для различных систем.....	120

3.2.1. Условия химического равновесия.....	120
3.2.2. Закон химического равновесия для газовых реакций.....	123
3.2.3. Химическое равновесие в реальных газовых системах.....	129
3.2.4. Закон химического равновесия для гетерогенных реакций с участием газообразных веществ.....	130
3.2.5. Закон химического равновесия для реакций в растворах.....	133
3.3. Влияние различных факторов на химическое равновесие.....	137
3.3.1. Уравнение изотермы химической реакции.....	137
3.3.2. Влияние температуры на константу химического равновесия. Уравнения изобары реакции.....	146
3.3.3. Влияние давления на константу химической реакции.....	151
3.4. Прямая и обратная задачи химического равновесия.....	153
3.4.1. Решение прямой задачи химического равновесия.....	153
3.4.2. Влияние различных факторов на выход продукта.....	158
3.4.3. Обратная задача химического равновесия.....	163
3.4.4. Некоторые особенности расчета равновесного состава.....	164
Вопросы для самоконтроля.....	169
<b>4. Фазовые равновесия.....</b>	<b>171</b>
4.1. Общие сведения.....	171
4.1.1. Условия фазового равновесия.....	171
4.1.2. Правило равновесия фаз Гиббса.....	172
4.2. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах.....	174
4.2.1. Диаграммы состояния однокомпонентных систем.....	174
4.2.2. Уравнение Клаузиуса — Клапейрона.....	176
4.2.3. Фазовая граница твердое вещество — жидкость.....	177
4.2.4. Фазовая граница жидкость — пар.....	178
4.2.5. Фазовая граница твердое вещество — пар.....	182
4.2.6. Жидкие кристаллы.....	183
4.2.7. Диаграммы состояния.....	185
4.3. Фазовые равновесия между жидкостью и паром в бинарных системах.....	188
4.3.1. Парожидкостное равновесие в случае присутствия обоих компонентов в двух фазах. Закон Рауля.....	188
4.3.2. Отклонения от закона Рауля.....	190
4.3.3. Изотермические диаграммы.....	194
4.3.4. Законы Коновалова — Гиббса.....	199
4.3.5. Диаграммы кипения.....	203
4.3.6. Основы перегонки.....	207

---

4.3.7. Парожидкостные равновесия в двухкомпонентных системах при отсутствии одного компонента в какой-либо фазе.....	212
4.3.8. Диаграммы состояния бинарных систем с ограниченной растворимостью веществ в жидком состоянии.....	217
4.4. Равновесие жидкость — твердое вещество.....	218
4.4.1. Уравнение Шредера. Закон понижения температуры кристаллизации.....	218
4.4.2. Общие сведения о диаграммах плавкости.....	221
4.4.3. Диаграмма плавкости системы с простой эвтектикой.....	224
4.4.4. Диаграмма плавкости с образованием твердых растворов.....	232
4.4.5. Сложные диаграммы плавкости.....	237
Вопросы для самоконтроля.....	243
<b>Библиографические ссылки.....</b>	<b>245</b>
<b>Библиографический список.....</b>	<b>246</b>
<b>Приложения.....</b>	<b>248</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый вашему вниманию учебник по дисциплине «Физическая химия» предназначен для студентов, обучающихся по программе бакалавриата. Учебник создан на основе лекций, которые авторы в течение многих лет читают студентам Химико-технологического института и Института новых материалов и технологий УрФУ. Общение со студентами, их вопросы и интерес к изучению дисциплины оказали влияние на отбор материала и стиль его изложения.

С одной стороны, теоретический материал, лежащий в основе курса, можно найти в разных учебниках по физической химии. С другой стороны, эта книга отличается от других изданий по указанной дисциплине, так как учебников именно для такой целевой аудитории нет.

Будущим экологам, технологам, специалистам по переработке топлива, биотехнологам физическая химия необходима и как основа для понимания спецкурсов, и как методология изучения процессов, рассматриваемых в других дисциплинах.

Главная особенность данной книги состоит в том, что необходимый для изучения теоретический материал в сжатой, доступной и понятной форме представлен с учетом особенностей подготовки студентов-бакалавров направлений «Химическая технология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и «Биотехнология».

Учебное издание ориентировано на самостоятельную работу студентов при изучении дисциплины «Физическая химия». Оно разработано в период дистанционного обучения, его появление связано с необходимостью усиления методической поддержки самостоятельной работы студентов.



Книга состоит из четырех глав. Главы соответствуют разделам рабочей программы курса физической химии и имеют то же название, что и соответствующий раздел программы.

Каждый автор внес свой вклад в создание этой книги, используя опыт работы со студентами. Были совместно определены трудные для обучающихся разделы теоретического материала, выявлены моменты, на которые обязательно нужно обратить внимание при изложении дисциплины, подобраны примеры, иллюстрирующие основные теоретические положения.

Учебное издание может быть полезным при подготовке как к текущим контрольным мероприятиям, так и к промежуточному контролю — экзамену. Для этого в конце каждой главы приведен список вопросов для самоконтроля. Издание актуально, так как в последнее время преподавателям очень часто приходится сталкиваться с тем, что многие понятия, которые студенты должны знать из предыдущих курсов, известны только по названию.

Следует отметить, что теоретический материал, представленный в учебнике, более объемный, чем читаемые по курсу лекции. Но главное, что при изложении этого материала особое внимание уделено тем моментам, которые являются сложными для студентов. Это позволит им углубить и расширить свои знания по дисциплине, успешно пройти мероприятия текущей аттестации и хорошо подготовиться к промежуточной аттестации.

# 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

## 1.1. История развития физической химии

Цель — рассмотреть историю возникновения физической химии как науки, ее особенности и структуру.

### *1.1.1. Начальный этап возникновения физической химии*

Принципов деления всего периода развития химии на различные этапы много. Некоторые историки за основу деления берут временные интервалы, другие — господствующие в это время теории. Развитие физической химии, скорее всего, соответствует тем этапам, которые изображены на рис. 1.1. Предпосылки для возникновения физической химии можно найти на этапе формирования научной химии.

Химия — это не только полученные зависимости, законы, накопленные знания, но и способ, позволяющий человеку осваивать природу.

До середины XVII в., вплоть до появления работ Роберта Бойля, химики пытались понять, почему окружающий мир настолько разнообразен. Кто-то считал, что такое разнообразие возникает вследствие сочетания атомов первоматерии, кто-то думал, что это результат взаимодействия нескольких элементов-стихий (вода, воздух, огонь, земля). Данный период характеризуется тем, что научной информации было очень мало. Во второй половине XVII в., с трудов Р. Бойля, химия начинает превращаться в «научную химию». Именно Бойль установил, что свойства тел зависят от того, из каких элементов эти тела составлены, положив этим начало экспериментальной химии. В результате

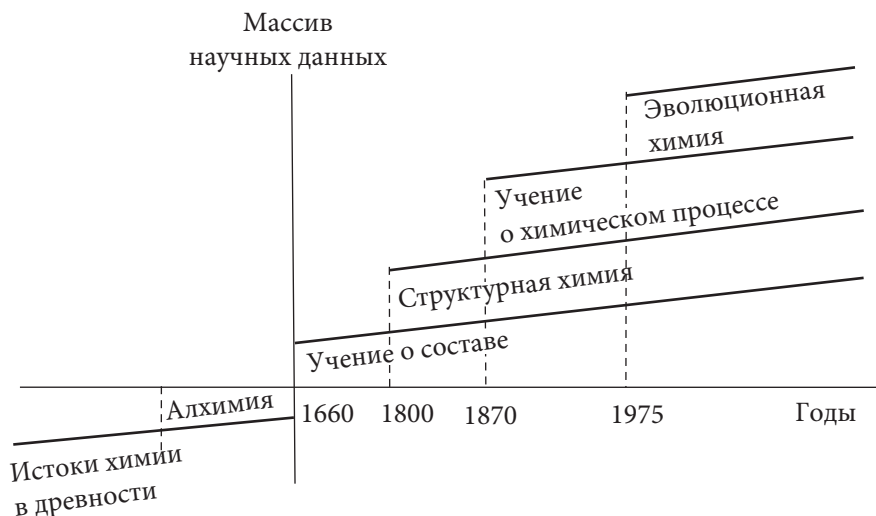


Рис. 1.1. Периоды развития химии

открытия изомерии и полимерии было установлено, что свойства тел зависят не только от их состава, но и от структуры. Так появилась структурная химия, и химия из науки преимущественно аналитической постепенно стала превращаться в науку синтетическую. Для дальнейшего развития промышленности нужны были вещества с определенными свойствами, и необходимо было найти способы их получения. Поэтому возник следующий этап развития химии — учение о химических процессах. Именно к этому этапу и относят возникновение физической химии, потому что химический процесс во всех его проявлениях, от возможности протекания до скорости и выхода продуктов, как раз и является предметом этого раздела химии. Следующий этап развития химии — эволюционная химия характеризуется использованием в производстве каталитического опыта живой природы, самых высокоорганизованных химических систем.

### 1.1.2. Роль М. В. Ломоносова в создании физической химии

Именно М. В. Ломоносов впервые в 1752 г. использовал термин «физическая химия» при чтении курса истинной физической химии студентам Петербургского университета. Все научные труды (статьи, книги, рабочие журналы, программы и т. д.) Ломоносов писал на латыни. Так было принято в то время среди ученых, и поэтому о результатах научных трудов Ломоносова знали очень немногие. Даже современники считали Ломоносова скорее литератором, чем ученым. Огромный труд был проделан Б. Н. Меншуткиным,

который перевел с латыни на русский язык все научные труды Ломоносова и показал роль ученого в формулировке закона сохранения вещества, в создании химической атомистики и физической химии. Именно М. В. Ломоносов впервые высказал мысль о единстве трех наук — физики, химии, математики и дал определение физической химии: «Физическая химия — наука, которая должна на основании опытов физических объяснить причину того, что происходит через химические операции в сложных телах» [1, с. 5].

Ломоносов при проведении физико-химических опытов сталкивался с большими трудностями — не была выработана техника соответствующих определений, приходилось изобретать и приборы для производства опытов, и методы исследования. Ученый предвидел те пути, по которым должно идти развитие науки, но практическое осуществление его мыслей и намерений было невозможным из-за полного отсутствием необходимых для этого приборов, приспособлений и методов исследования. Мысли Ломоносова опережали практические возможности науки на полтора века.

Но идея объединения физики и химии в одну науку была поддержана многими другими учеными. Появилось большое количество научных трудов, в которых химические превращения не просто описывались, а количественно характеризовались. Стали предприниматься попытки описать химические явления с помощью открытых к тому времени законов физики. При исследовании химических реакций все чаще стали использоваться физические приборы контроля за ходом реакции и ее результатами.

Все это являлось предпосылками возникновения физической химии.

### **1.1.3. Количественные законы XIX в.**

Большая группа законов относится к так называемым стехиометрическим законам. Идея многих химиков о строгих количественных соотношениях в химических превращениях была подтверждена открытым И. Рихтером законом эквивалентов. Но при этом возник вопрос: а не зависит ли состав соединения нескольких элементов от способа получения этого соединения? С помощью большого количества точных экспериментов и тщательно выполненных количественных анализов Ж. Пруст в 1799–1806 гг. установил закон постоянства состава, согласно которому независимо от способа получения отношение количеств элементов в составе конкретного соединения всегда постоянно.

Шведский химик Й. Берцелиус ввел символику химических элементов и открыл явление *изомерии*, показав, что химические и физические свойства зависят не только от качества атомов в веществе, но и от их внутреннего расположения.

Работы английского химика Д. Дальтона, который в начале XIX в. открыл такие экспериментальные законы, как *закон парциальных давлений*, *закон растворимости газов в жидкостях* и *закон кратных отношений*, способствовали формированию атомно-молекулярной теории.

Известно, что Дальтон создал первую таблицу относительных атомных весов некоторых элементов и соединений, выбрав за точку отсчета атомный вес водорода и приняв его равным единице. Проблема определения атомных весов различных элементов оказалась очень важной задачей для химиков, важной настолько, что в начале XX в. (1914 г.) Т. Ричардсу была вручена Нобелевская премия за уточнение атомных масс некоторых элементов.

Французский химик Ж. Гей-Люссак в 1808 г. открыл *закон объемных отношений*. Чуть позже, в 1811 г., итальянский ученый А. Авогадро, используя закон Гей-Люссака и результаты исследования электролиза воды, вывел закон, который утверждал, что равные объемы газов при одинаковых давлении и температуре содержат одинаковое число молекул. Именно плотность газов служит мерой массы их молекул. Отношение объемов при соединении газов есть отношение между числом молекул, соединяющихся между собой при образовании сложной молекулы.

Из открытого Авогадро закона следовало, что молекулы газообразных водорода, азота, кислорода и хлора состоят из двух атомов. Но поскольку большинство химиков начала XIX в. не видело разницы между атомом и молекулой, то молекулярную теорию Авогадро современники не поддерживали. Только после смерти ученого, в 1860 г., результаты работ Авогадро были признаны, и его имя получила универсальная постоянная (число Авогадро), характеризующая число молекул в одном моле идеального газа.

Э. Мичерлих установил закон изоморфизма, который показывает, что соединения, образованные одинаковым количеством атомов, обладают одинаковой кристаллической формой и способны образовывать смешанные кристаллы.

Были открыты также законы, подтверждающие связь различных видов энергии. Так, в 1840 г. Г. Гессом был эмпирически установлен основной закон термохимии, благодаря которому удалось вывести закон сохранения энергии применительно к химическим превращениям. В 1832 г. М. Фарадеем были открыты законы электролиза, подтверждающие связь между химическими свойствами и электрическими характеристиками. Фарадей еще до формулировки закона сохранения энергии высказывал мысль о единстве сил природы и о взаимном превращении различных видов энергии.

Далее была открыта целая серия законов, связывающих химию с оптическими явлениями. Так, Д. Араго открыл хроматическую поляризацию света. Им впервые было описано явление вращения плоскости поляризации света в кварце, а затем установлено явление оптической активности, присущее не только кристаллам, но и молекулам жидких веществ.

В первом десятилетии XIX в. при исследовании спиртовых растворов окрашенных комплексных соединений железа и кобальта Т. Гротгус заметил, что если растворы оставлять на свету, то они становятся со временем более бледными, т. е. их окраска уменьшается. Скорость изменения цвета, как установил Гротгус, была прямо пропорциональна интенсивности падающего света и времени его воздействия на вещество. Так были открыты законы фотохимии.

*Закон светопоглощения*, показывающий, как ослабляется монохроматический пучок света при прохождении в поглощающей среде, связан с именами Бугера, Ламберта и Бера. Этот закон лежит в основе фотокolorиметрии и спектрофотометрии.

Немецкими учеными Р. Бунзеном и Г. Кирхгофом было открыто, что при возбуждении вещества в газообразном состоянии испускают свет определенной длины волны. В результате этого появляются характеристические линии в спектрах испускания или поглощения. Так был открыт спектральный анализ, который дал возможность определять химический состав вещества на основе измерения его физических свойств.

Французские ученые П. Дюлонг и А. Пти в 1819 г. нашли экспериментально связь между таким физическим свойством вещества, как теплоемкость, и атомным весом. Полученный ими закон удельных теплоемкостей показывает, что удельная теплоемкость простых веществ в твердом состоянии обратно пропорциональна атомному весу.

Зависимость между химическим составом веществ и их физическими свойствами изучал французский химик А. Реньо, который произвел точнейшие измерения физических свойств огромного количества химических веществ в различных агрегатных состояниях. В 1846 г. он провел опыт, в котором под действием чисто физического явления — электрической искры произошла химическая реакция: из газообразных азота и водорода получился аммиак.

В 1869 г. Д. И. Менделееву и Ю. Мейеру удалось независимо друг от друга прийти к выводу, что если расположить все элементы по их атомному весу, то их свойства обнаруживают периодичность. Открытие периодического закона имело для физической химии первостепенное значение, так как этот закон объединил физические и химические свойства, показав зависимость этих свойств от атомного веса элемента.

### ***1.1.4. Возникновение физической химии***

Химия XIX в. характеризуется тем, что наблюдается проникновение физики в химию и химии в физику. Ученых этого времени нельзя отнести строго к химикам или строго к физикам.

Предпосылками возникновения физической химии можно считать потребность в этой науке вследствие бурного развития промышленности и накопившуюся научную базу в виде целого ряда открытых законов.

И поэтому неудивительно, что к середине XIX в. общая, пограничная между физикой и химией область науки оформилась в особую науку — физическую химию.

В 1860 г. в Харьковском университете Николай Николаевич Бекетов прочитал курс лекций «Отношение физических и химических явлений между собой», а затем в 1865 г. — курс «Физическая химия». В 1864 г. по предложению Бекетова в университете было учреждено физико-химическое отделение, на котором наряду с чтением лекций был введен практикум по физической химии и проводились физико-химические исследования.

А в Лейпцигском университете в 1888 г. Вильгельм Оствальд стал первым профессором физической химии и начал выпускать журнал «Физическая химия». Соратниками В. Оствальда являлись Я. Х. Вант-Гофф, С. Аррениус и В. Нернст. К этому времени определились три основных раздела физической химии — химическая термодинамика, химическая кинетика и электрохимия.

Если сравнить процесс возникновения физической химии с процессами возникновения других наук, например неорганической или органической химии, то можно отметить одну особенность.

После того как вся научная химия разделилась на два больших класса — органическую и неорганическую, в каждом из этих классов началось более дробное деление. Так, в неорганической химии выделились химия силикатов, координационная химия, химия редкоземельных элементов и т. д. В органической химии появились такие подразделы, как химия красителей, химия лекарственных препаратов, химия полимеров и т. д.

В случае физической химии наблюдалось следующее: такие ее будущие разделы, как термодинамика, кинетика, катализ, электрохимия, учение о равновесии и т. д., развивались обособленно, но во второй половине XIX в. они объединились в единую науку — физическую химию.

Физическая химия сформировалась и стала развиваться на основе осмысления ряда научных идей:

— идеи всеобщего превращения различных форм энергии;

— идеи возможности исследования химических процессов с помощью первого и второго начал термодинамики;

— идеи об атомистическом строении вещества.

Во второй половине XIX в. физическая химия окончательно оформилась в самостоятельную науку.

Характеризуя физическую химию, можно отметить, что:

1) это наука дедуктивная, так как исходя из немногих общих положений и применяя их к конкретным частным явлениям, она получает определенные соотношения, характерные только для данного явления;

2) она имеет дело только с макроскопическими величинами, которые могут быть найдены опытным путем.

Физическая химия возникла во второй половине XIX в. Основой для ее создания явились развивающиеся обособленно части учения о химическом процессе. Если в начале века главными теориями химии были закон сохранения массы и закон постоянства состава, то уже во второй половине века появились учения о химическом строении молекул, законы химической термодинамики, химической кинетики, катализа. Одновременно был накоплен огромный экспериментальный материал, который еще требовал осмысления и продолжения исследований. Эти научные достижения помогали развитию химической технологии и металлургии.

Разделы физической химии:

- химическая термодинамика;
- фазовые равновесия и учение о растворах;
- химические равновесия;
- химическая кинетика;
- электрохимия.

Часть физической химии — термодинамика возникла как учение о тепловых машинах. Но позже выяснилось, что ее основные положения имеют оригинальное, принципиальное значение, и химическая термодинамика выделилась в самостоятельную дисциплину.

## 1.2. Основные понятия физической химии

Цель — ввести основные понятия физической химии, такие как интенсивные и экстенсивные свойства; классификация систем и их состояний; классификация термодинамических процессов.



### 1.2.1. Виды систем

В химической термодинамике принято все объекты материального мира разбивать на два класса — система и окружающая среда. Системой называется какое-либо тело или группа тел, которые в данной задаче становятся предметом исследования. Соответственно, все остальные тела материального мира в рамках данной задачи считаются окружающей средой.

Система имеет пространственные границы, отделяющие ее от окружающей среды: это могут быть и реальные поверхности раздела между системой и окружающей средой, и некая воображаемая поверхность. Особенностью физической химии является то, что в качестве системы рассматривается не одна молекула, а целая совокупность молекул, потому что системы должны быть макроскопическими. Именно для этих систем вводятся такие понятия, как температура, давление, теплота. Обычно системы классифицируют по наличию (или отсутствию) какого-либо общего свойства или характеристики. Это может быть разное число составляющих частей системы, разные способы взаимодействия системы с окружающей средой и т. д. Часто, характеризуя систему, говорят о числе компонентов в ней или о числе фаз. А фазой называется часть системы, которая имеет одинаковые физические и химические свойства. Эта часть системы отделяется от остальных частей границей, на которой свойства системы изменяются скачкообразно.

Если в системе всего один компонент, то это однокомпонентная система, или чистое вещество. Сразу отметим, что свойства чистого вещества принято обозначать соответствующим символом с верхним правым индексом в виде кружка: например, масса чистого первого вещества — это  $m_1^{\circ}$ ; температура кипения чистого второго вещества — это  $T_2^{\circ}$ .

Если в системе больше, чем один компонент, то это многокомпонентная система. Частное название двухкомпонентной системы — бинарная система, или двойная система.

По числу существующих фаз в системе бывают однофазные (гомогенные, однородные) и многофазные (гетерогенные, неоднородные) системы. Еще одним свойством систем, по которому можно осуществить их классификацию, является взаимодействие системы с окружающей средой или его отсутствие. По этому признаку системы подразделяются на изолированные, открытые и закрытые. Чтобы математически описать эти системы, нужно ввести некоторые обозначения. Пусть  $dm$  — это изменение массы системы, а  $dn$  — изменение числа молей в системе. Если рассматриваемая система не обменивается с окружающей средой массой (или количеством вещества), т. е.  $dm = 0$  и  $dn = 0$ , то эта система относится к закрытым. А если  $dm \neq 0$  (или  $dn \neq 0$ ), то система

относится к открытым. При этом обмен энергией может происходить или нет. А если нет ни обмена энергией, ни обмена массой, то такую систему относят к изолированным системам.

Как принято в физической химии, будем обозначать нижним индексом «*i*» у дифференциала какого-либо свойства величины, характеризующие процессы, протекающие внутри системы (от лат. *internal* — внутренний), а индексом «*e*» — величины, характеризующие взаимодействие системы с окружающей средой (от лат. *external* — внешний). Следовательно, если происходит изменение, например, числа молей компонента *k* внутри системы, то нужно записать  $d_i n_k$ , а если наблюдается обмен веществом между системой и окружающей средой, то запись будет такой:  $d_e n_k$ . Очевидно, что общее изменение числа молей компонента *k* можно найти как сумму:  $dn_k = d_e n_k + d_i n_k$ .

### 1.2.2. Интенсивные и экстенсивные свойства.

#### Классификация состояний системы

Принято все свойства систем делить на интенсивные и экстенсивные. Экстенсивные свойства всегда пропорциональны массе системы. Общее (полное) экстенсивное свойство системы обладает аддитивностью и будет равно сумме экстенсивных свойств частей системы. В современной физической химии экстенсивное свойство в общем виде обозначают буквой *E*. Можно привести примеры экстенсивных свойств: масса, объем системы, общая теплоемкость системы, внутренняя энергия системы, число молей, электрический заряд.

Интенсивное свойство в отличие от экстенсивного не зависит от массы системы. В общем виде его обозначают буквой *I*. Примеры интенсивных свойств: температура, давление, мольная или удельная теплоемкость, электрический потенциал.

Установлено, что при делении какого-либо одного экстенсивного свойства системы на другое экстенсивное свойство получаемое при этом частное от деления становится интенсивным свойством, совершенно не зависящим от массы. Например, разделим объем чистого вещества *k* на число молей этого чистого вещества, получим мольный объем чистого вещества *k*:

$$v_k^o = \frac{V_k^o}{n_k^o},$$

где  $n_k^o$  — число молей вещества *k*;  $V_k^o$  — объем вещества *k*. И число молей, и объем — это экстенсивные свойства.

Если разделить еще одно экстенсивное свойство — массу вещества  $k$  на число молей вещества  $k$  (тоже экстенсивное свойство), то получится мольная масса чистого вещества  $k$ :

$$M_k = \frac{m_k^o}{n_k^o},$$

где  $m_k^o$  — масса вещества  $k$ . И мольный объем, и мольная масса относятся к интенсивным величинам.

Совокупность всех физических и химических свойств, характеризующих систему, называется ее состоянием. Различают несколько разновидностей состояний системы: стационарное и нестационарное, равновесное и неравновесное. Равновесное состояние может установиться в изолированной системе и сохраняться очень долго. При этом все свойства системы будут постоянными по времени и по всему объему системы.

Состояние системы, которое не изменяется со временем, называется стационарным. При таком состоянии температура и давление будут постоянными. Отличие равновесного состояния от стационарного в том, что при равновесном состоянии температура и давление тоже постоянны, но они при этом еще и одинаковы во всех частях системы. Например, пусть система, представляющая собой сосуд, нагревается до определенной температуры с одной стороны и охлаждается тоже до определенной температуры с другой стороны. Спустя какое-то время противоположные процессы приведут к тому, что в системе установится стационарное состояние. Но это состояние нельзя назвать равновесным, потому что такое постоянство параметров системы в каждой части возникает за счет внешнего процесса. Равновесное состояние будет тогда, когда и в каждой части системы, и в окружающей среде будет одна и та же температура.

### 1.2.3. Термодинамические переменные

Термодинамическими переменными обычно называются физические величины, которые характеризуют свойства системы. Все термодинамические переменные взаимосвязаны. Для удобства построения математического аппарата их условно делят на независимые переменные и термодинамические функции.

Опыт математического описания различных систем показывает, что для характеристики какой-либо системы необходимо задать лишь некоторое число термодинамических переменных. Это, прежде всего, физические переменные: давление, объем, температура. Их применяют чаще всего в случаях, когда изучаемая система относится к закрытым (т. е. в ней нет массообмена с окружающей

средой) и когда в системе не происходит никакой химической реакции. Но совершенно очевидно, что если в системе происходит химическое превращение или система открытая, то имеющихся физических переменных будет недостаточно для математического описания состояния системы. Поэтому нужно использовать химическую переменную — глубину химической реакции  $\xi$ .

Эта переменная была введена Теофилом де Донде. Определительное выражение для химической переменной  $\xi$  имеет следующий вид:

$$\xi = \frac{\Delta n_k}{\nu_k},$$

где величина  $\Delta n_k$  — изменение числа молей компонента  $k$  в результате химического превращения;  $\nu_k$  — стехиометрическое число компонента  $k$ .

$$\Delta n_k = n_k - n_{k,0}.$$

Здесь  $n_k$  — число молей компонента  $k$  в любой момент времени, кроме начального;  $n_{k,0}$  — число молей вещества компонента  $k$  в начальный момент времени, когда химического превращения еще нет и глубина реакции  $\xi$  равна нулю.

С введением глубины химической реакции появилась возможность множество чисел молей компонентов, участвующих в химическом превращении, заменить на величины  $n_{k,0}$  и единую для всех компонентов переменную  $\xi$ .

Какую бы реакцию мы ни рассматривали, для любого участника реакции справедливо балансовое соотношение

$$n_k - n_{k,0} = \nu_k \xi,$$

дифференцирование которого приводит к

$$dn_k = \nu_k d\xi.$$

Таким образом, если известен начальный состав системы (известны  $n_{k,0}$ ), то состояние системы может быть описано двумя физическими переменными и одной химической переменной (глубиной реакции  $\xi$ ).

Уравнением состояния называется математическое соотношение, которое связывает между собой все параметры состояния (или независимые переменные). Самое известное уравнение состояния — это уравнение Клапейрона — Менделеева. Оно описывает систему невзаимодействующих частиц точечного размера — идеальный газ.

$$pV = nRT, \quad R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

### 1.2.4. Термодинамические процессы

Еще одно важное понятие химической термодинамики — термодинамический процесс. Считается, что в системе происходит термодинамический процесс, если изменяется хотя бы один параметр состояния (независимая переменная, характеризующая систему). Особенность термодинамических процессов в том, что их протекание рассматривается не во времени, а в некотором обобщенном пространстве термодинамических переменных. Иначе говоря, описывая процесс, мы говорим не о скорости его протекания, а о величине изменений в системе в результате этого процесса. Скорость протекания процесса и факторы, от которых она зависит, также рассматриваются в физической химии, но в разделе химической кинетики, а не термодинамики.

Самая простая классификация процессов связана с условиями их протекания: изобарический ( $p = \text{const}$ ), изотермический ( $T = \text{const}$ ), изохорический ( $V = \text{const}$ ), адиабатический ( $Q = \text{const}$ ).

Можно также разделить все процессы, протекающие в природе, на два больших класса: самопроизвольные и несамопроизвольные. Очевидно, что для протекания самопроизвольных процессов не нужен посторонний источник энергии. Примерами самопроизвольных процессов являются процессы, характеризующиеся выравниванием температуры, концентрации и плотности массы в разных частях системы.

В физической химии часто используются такие понятия, как обратимый процесс, необратимый процесс, равновесный процесс, неравновесный процесс. Представим, что система переходит из какого-то одного состояния в другое, а затем обратно по этому же пути. После возвращения системы в исходное состояние ни в ней, ни в окружающей среде не наблюдается каких-либо макроскопических изменений. Такой процесс называется обратимым. Естественно, что противоположный этому процесс будет необратимым. Здесь нужно фиксировать изменения не только в системе, но и в окружающей среде. А теперь представим, что некая модельная система находится в равновесии. Равновесие характеризуется уравнением состояния этой системы и может сохраняться сколь угодно долго. Самопроизвольно из этого равновесного состояния система не выйдет. Как было указано ранее, чтобы процесс начался, должно быть какое-то взаимодействие системы с окружающей средой. Пусть у нас есть, например, газ в цилиндре под поршнем. Газ является равновесной системой. И вот тут возникают два способа воздействия на этот газ. Первый: воздействие имеет конечную величину, т. е. мы прикладываем к поршню (и, естественно, к газу) конечное давление. Состояние газа под поршнем перестает быть равновесным. Второй: воздействие на поршень имеет бесконечно малую величину,  $dp$ . Получается, что состояние равновесия

практически не изменилось, в системе также справедливо уравнение состояния, но процесс при этом идет. Первый способ ведет к неравновесному процессу, а второй — к равновесному. Понятно, что равновесный процесс будет протекать бесконечно долго. В каждый момент равновесного процесса будет справедливо уравнение состояния. Разницу между неравновесным и равновесным процессами можно проиллюстрировать изменением свойств идеального газа под поршнем при бесконечно малом воздействии и конечном воздействии (рис. 1.2).

Работа, совершаемая системой при таком изменении давления, будет равна площади рисунка под зависимостью  $p = f(V)$ . Из расположения линий на рис. 1.2 видно, что работа, совершаемая системой в равновесном процессе, будет максимальной.

Все свойства системы проявляются либо при взаимодействии системы с окружающей средой, либо при взаимодействии частей системы между собой.

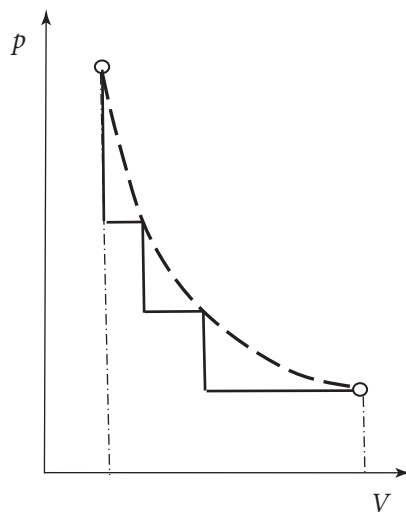


Рис. 1.2. Изменение параметров в равновесном и неравновесном процессах:  
штриховая линия — бесконечно малое воздействие; сплошная ломаная линия — конечное воздействие

### 1.3. Законы (начала) термодинамики

Целью этого параграфа является рассмотрение основных законов термодинамики и способов расчета энтропии в разных процессах.

#### 1.3.1. Первый закон термодинамики

Материал о законах термодинамики входит в учебные дисциплины, изучаемые ранее (физика, общая химия), поэтому мы рассмотрим первый закон термодинамики с позиции применения его в физической химии. Первый закон термодинамики базируется на многовековом человеческом опыте. Этот закон носит форму постулата, его правильность можно проверить путем сопоставления вытекающих из него следствий с реальным опытом. До сих пор в истории науки не найдено опытных данных, которые бы противоречили этому закону.

Известно, что все функции, используемые в науке, можно разделить на два класса: *функции состояния* и *функции перехода*. Величина изменения функции состояния в результате какого-либо процесса полностью определяется разностью значений: из величины функций в конечном состоянии нужно вычесть величину этой функции в начальном состоянии.

В случае *функции перехода* значение изменения этой функции в результате какого-либо процесса будет зависеть от пути, по которому развивается этот процесс. Примеры функций перехода — теплота ( $Q$ ) и работа ( $W$ ). Термодинамические переменные объем, давление и температура — функции состояния, так как они однозначно характеризуют состояние системы.

Если рассматриваемая система участвует в разных взаимодействиях с окружающей средой, то очевидно, что каждое такое взаимодействие может характеризоваться понятием *работа*. Иногда в учебниках указывается, что работа — это форма передачи энергии от одного тела к другому, не связанная с переносом теплоты. Другая форма передачи энергии — теплота, не связанная с совершением работы. Такое деление подходит для закрытых систем. Для систем открытых, в которых возможен перенос вещества через границу системы, уместен такой взгляд на меру взаимодействий системы с окружающей средой, который был высказан в работе [2, с. 39]. Согласно методу, предложенному в этой работе, все виды взаимодействия системы с окружающей средой можно описать понятием «работа». Это и работа расширения, и работа переноса заряда, и работа изменения площади поверхности, и работа поляризации вещества. Сюда же можно отнести и химическую работу, и термическую работу (часть из которой попадает в классическое определение теплоты).

По отдельности каждая работа  $W_m$ , соответствующая определенному виду взаимодействия  $m$ , будет зависеть от пути процесса. Однако сумма таких работ не зависит от пути процесса. Ее изменение определяется только начальным и конечным состоянием системы. А это означает, что сумма элементарных работ ( $\delta W_m$ ), совершаемых самой системой и над системой, есть полный дифференциал какого-то свойства системы, являющегося функцией состояния. Это свойство называется внутренней энергией  $U$ .

Внутренняя энергия — это сумма абсолютно всех видов энергии составляющих систему частиц. Внутренняя энергия рассматриваемой системы зависит прежде всего от природы вещества, а также от его массы и параметров состояния системы. Внутренняя энергия относится к экстенсивным свойствам. Так как изменение внутренней энергии не зависит от наличия, числа и вида промежуточных стадий пути процесса, а определяется лишь значением внутренней энергии в начальном состоянии и значением внутренней энергии в конечном



состоянии, то очевидно, что внутренняя энергия относится к функциям состояния. Следовательно, бесконечно малое изменение внутренней энергии является полным дифференциалом.

Вообще говоря, это положение логично вытекает из всеобщего закона сохранения энергии: энергия не исчезает совсем и не возникает вновь из ничего, она переходит из одной своей формы в другую форму в строго эквивалентных количествах.

Нельзя даже представить нулевой уровень внутренней энергии, следовательно, нельзя получить абсолютное значение внутренней энергии. Поэтому при расчетах всегда используют такое понятие, как изменение внутренней энергии.

В общем виде с учетом всех обозначений математическая запись первого начала термодинамики будет иметь вид:

$$dU = \sum_m \delta W_m,$$

где  $dU$  — дифференциал внутренней энергии.

Интегрирование этого уравнения приводит к следующим уравнениям, характеризующим первое начало термодинамики:

$$\Delta U = \sum_m W_m,$$

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где  $U_1, U_2$  — значение внутренней энергии в состоянии 1 и 2.

Для различных систем первое начало термодинамики можно записать по-разному. Так, для изолированной системы этот закон математически может быть записан как

$$dU_{\text{изол}} = 0; \quad U_{\text{изол}} = \text{const},$$

что означает, что энергия изолированной системы постоянна.

Исторически сложилось, что математически первое начало термодинамики для закрытых систем будет в дифференциальной форме выглядеть как

$$dU_{\text{закр}} = \delta Q + \delta W,$$

а в интегральной форме  $U_{\text{закр}} = Q + W$ . Здесь теплоту выделяют как особую форму взаимодействия между системой и окружающей систему средой. Если такого выделения не делать, то выражение первого закона термодинамики для закрытой системы будет иметь вид:

$$dU_{\text{закр}} = \sum_m \delta W_m.$$



Символ  $\delta$  в уравнениях перед теплотой и работой подчеркивает, что  $Q$  и  $W$  — связаны с процессами, а не с состояниями системы, т. е. это функции перехода. Бесконечно малое изменение этих функций (теплоты и работы) не является дифференциалом. В системе СИ работа, теплота и энергия измеряются в джоулях (Дж). В случае мольных значений всех этих функций используется единица измерения джоуль на моль (Дж/моль). По рекомендациям ИЮПАК считается, что теплота, полученная системой, положительна. Положительной считается и работа, совершенная над системой, т. е. все, что увеличивает внутреннюю энергию системы, положительно.

Для систем, в которых возможен массообмен с окружающей средой, т. е. для открытых систем, первый закон термодинамики записывают в виде

$$dU = \delta Q + \delta W + \sum_k \mu_k dn_k,$$

где последняя сумма характеризует работу в процессе обмена веществом между рассматриваемой системой и окружающей средой.

В целях единообразия изложения теоретического материала сумму  $\sum_k \mu_k dn_k$  можно назвать «химической работой». Коэффициент пропорциональности в этой сумме  $\mu_k$  принято называть химическим потенциалом. Понятно, что данное уравнение характеризует открытую систему, в которой не происходит никакого химического превращения.

Чаще всего рассматриваются системы, в которых имеется перенос теплоты и из всех других видов работ совершается только работа расширения, равная  $W_{\text{расш}} = -pdV$ . Тогда уравнение первого начала термодинамики для открытой системы без химического превращения будет иметь следующий вид:

$$dU = \delta Q - pdV + \sum_k \mu_k dn_k.$$

Кроме внутренней энергии в термодинамике принято использовать и такую функцию, как энтальпия ( $H$ ):

$$H = U + pV,$$

где  $p$  — давление;  $V$  — объем системы.

Справа в этом определительном для энтальпии уравнении расположены только функции состояния, поэтому можно утверждать, что энтальпия тоже является функцией состояния. Отсюда следует, что изменение энтальпии не зависит от пути протекания процесса, а определяется только значением энтальпии в двух состояниях — начало процесса и конец процесса. Это оз-

начает, что бесконечно малое изменение энтальпии будет являться полным дифференциалом. Следует отметить также то, что энтальпия имеет такую же размерность, как и внутренняя энергия.

Энтальпия относится к экстенсивным свойствам системы, она зависит от массы системы и бывает полной и мольной. Так как в определительное выражение для энтальпии входит внутренняя энергия, то и у энтальпии нет абсолютного значения.

С введением энтальпии первое начало термодинамики можно записать с использованием этой функции для любой системы. Например, для закрытой системы без химического превращения используется такое уравнение:

$$dH = \delta Q + Vdp.$$

### 1.3.2. Второй закон термодинамики

Кроме таких свойств системы, как внутренняя энергия  $U$  и энтальпия  $H$ , существует еще одно важное свойство, которое называется энтропией  $S$ . Это понятие ввел Клаузиус, доказав, что так называемая «приведенная теплота», т. е. отношение  $\delta Q/T$ , является функцией состояния системы. Именно это отношение он и назвал энтропией:

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

Энтропия всей системы равна сумме значений энтропий всех составных частей системы:

$$S = \sum_k S_k.$$

Изменение энтропии в результате протекания какого-либо процесса можно найти следующим образом:

$$\Delta S = \int_1^2 dS = S_2 - S_1.$$

Если система переходит из состояния 1 в состояние 2, то основная формула для расчета изменения энтропии имеет вид:

$$\Delta S = \int_1^2 ds = \int_1^2 \frac{dQ}{T}. \quad (1.1)$$

Второе начало термодинамики утверждает, что для всех обратимых изменений, протекающих в закрытой системе с однородной температурой, спра-

ведливо соотношение  $dS = \frac{dQ}{T}$ . Для необратимых процессов в такой же закрытой системе приращение энтропии окажется больше, чем приведенная теплота, т. е.

$$dS > \frac{dQ}{T}.$$

Р. Клаузиус предложил не просто записывать неравенство, а использовать новую неотрицательную функцию  $dQ'$ , которую он назвал *некомпенсированной теплотой*. Эту функцию находят из соотношения

$$dS - \frac{dQ}{T} = \frac{dQ'}{T} > 0.$$

По-другому можно записать так:

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T},$$

где  $dQ' = 0$  для обратимых процессов и  $dQ' > 0$  для необратимых процессов.

Во времена Клаузиуса некомпенсированная теплота не вычислялась, это была просто качественная характеристика. В настоящее время имеется возможность количественной оценки некомпенсированной теплоты. Само это определение носит исключительно исторический характер, оно не совсем точное: теплота — это то, чем система обменивается с окружающей средой, а, по сути, некомпенсированная теплота — это то, что возникает внутри системы.

Если вспомнить материал параграфа 1.2 и введенные там обозначения, то можно записать:

$$dS = d_e S + d_i S.$$

Согласно второму началу термодинамики, энтропия системы изменяется либо в результате переноса энтропии из внешней среды в систему  $d_e S$  (или наоборот), либо в результате возникновения энтропии в самой системе  $d_i S$ . Тогда для закрытой системы

$$d_e S = \frac{dQ}{T};$$

$$d_i S = \frac{dQ'}{T}.$$

Следует отметить, что на современном этапе развития физической химии возможна количественная оценка возрастания энтропии при необратимых процессах. По своему физическому смыслу некомпенсированная теплота  $dQ'$  связана с возникновением энтропии в системе вследствие протекания в ней неравновесных процессов ( $d_i S$ ), т. е.

$$dQ' = T d_i S. \quad (1.2)$$

Формулировка второго закона термодинамики: *у всякой изолированной системы, находящейся в неравновесном состоянии, энтропия с течением времени возрастает, ее рост продолжается до тех пор, пока система не достигнет равновесного состояния.*

Математически этот закон записывается как

$$dS_{\text{изол}} \geq 0; \quad dS_{U,V} \geq 0,$$

где знак неравенства всегда относится к неравновесному процессу, соответственно, знак равенства — к равновесному. Энтропия изолированной системы при необратимом процессе всегда возрастает. При равновесии энтропия имеет максимальное значение. Этот закон так и называют: закон возрастания энтропии.

Второе начало термодинамики носит постулативный характер и относится к статистическим законам. Энтропия является функцией термодинамической вероятности системы. Л. Больцман смог определить зависимость между энтропией и термодинамической вероятностью состояния  $W$ :

$$S = k \ln W.$$

Он определил физический смысл коэффициента пропорциональности ( $k$ ) в этом уравнении:

$$k = \frac{R}{N_A}.$$

Этот коэффициент теперь называется постоянной Больцмана. Опираясь на статистическую физику и теорию вероятности, Больцман показал *статистический характер второго начала термодинамики*.

Второй закон термодинамики нельзя применять для систем с очень маленьким количеством частиц, потому что там возможны кратковременные отклонения от него. Но он неприменим и для систем космических масштабов.

### **1.3.3. Уравнения, объединяющие первый и второй законы термодинамики**

Если уравнение, характеризующее второй закон термодинамики для любых процессов в закрытой системе, подставить в уравнение первого закона термодинамики для этой же системы, то можно получить следующее очень важное для дальнейшего анализа выражение:

$$dU = TdS - pdV - \delta Q'.$$

По сути, это уравнение объединяет два закона: первый и второй законы термодинамики для закрытых систем. Очевидно, что для обратимых процессов приращение некомпенсированной теплоты равно нулю, а для необратимых процессов — больше нуля.

Проводя аналогичные действия, можно получить объединенное уравнение, записанное относительно энтальпии:

$$dH = \delta Q + Vdp,$$

$$dH = TdS + Vdp - dQ'.$$

Анализ этих объединенных уравнений приводит к выводу, что внутреннюю энергию нужно рассматривать как функцию, зависящую от энтропии и объема, а энтальпию — как функцию, зависящую от энтропии и давления. Конечно, можно рассматривать эти функции относительно любых других переменных, но самые простые и лаконичные уравнения получаются именно при указанных переменных. Кроме того, коэффициенты в этих уравнениях можно получить экспериментально. В математический аппарат физической химии были введены также и другие термодинамические функции, в частности энергия Гельмгольца и энергия Гиббса.

Определительное выражение для энергии Гельмгольца:

$$F = U - TS.$$

Определительное выражение для энергии Гиббса:

$$G = H - TS.$$

Раньше в названиях этих двух энергий добавляли слово «свободная», а величину произведения температуры на энтропию называли «связанной энергией», так как такое произведение тоже имеет размерность энергии.

Следует отметить, что энергии Гельмгольца и Гиббса являются функциями состояния; у них нельзя определить абсолютные значения, можно найти

только изменение этих функций в результате протекания процессов; это экстенсивные величины.

Уравнения, объединяющие первый и второй законы термодинамики, можно составить и для этих вновь введенных функций. Если продифференцировать выражение, которым была введена функция Гельмгольца, то получим

$$dF = dU - TdS - SdT.$$

Необходимо учесть тот факт, что дифференциал внутренней энергии уже известен и можно подставить его в это уравнение:

$$dF = TdS - pdV - dQ' - TdS - SdT.$$

После сокращения одинаковых слагаемых, имеющих разные знаки, получим объединенное уравнение, записанное через функцию Гельмгольца:

$$dF = -pdV - SdT - dQ'.$$

Последовательно проделав аналогичные преобразования для функции Гиббса, получим объединенное уравнение вида

$$dG = -SdT + Vdp - dQ'.$$

Объединяющие первое и второе начала термодинамики уравнения для энергии Гельмгольца и энергии Гиббса с очевидностью показывают, что удобными (или, как их еще называют, *естественными*) переменными для функции  $F$  являются объем и температура, а для функции  $G$  — давление и температура. Имеет смысл записать некоторые термодинамические функции и естественные для них наборы переменных:

$$U(S, V, n_1, \dots, n_k); \quad H(S, p, n_1, \dots, n_k);$$

$$F(T, V, n_1, \dots, n_k); \quad G(T, p, n_1, \dots, n_k).$$

#### 1.3.4. Постулат Планка, или третий закон термодинамики

Известно, что В. Нернст в 1906 г., изучая значения термических производных некоторых функций состояния вблизи абсолютного нуля, вывел тепловую теорему, которая послужила основой формулировки третьего начала термодинамики. Существует несколько формулировок этой теоремы, одна из которых утверждает, что при приближении температуры к абсолютному нулю, приращение энтропии не будет зависеть от каких-либо конкретных

значений всех термодинамических параметров состояния системы и будет стремиться к определенному конечному пределу.

Современная формулировка этой теоремы принадлежит М. Планку, который постулировал: энтропия при достижении абсолютного нуля обращается в нуль независимо от физико-химической природы, свойств и агрегатного состояния простого вещества, т. е.

$$S_{(0)} = 0.$$

Это получило название постулата Планка, или третьего закона термодинамики. Его еще иногда формулируют по-другому: *энтропия правильно сформированного кристалла чистого вещества при абсолютном нуле равна нулю*. Понятно, что вещество должно быть чистым, бездефектным, потому что иначе увеличивалась бы беспорядочность структуры, а значит, и энтропия. При абсолютном нуле вещества находятся в самом низком энергетическом состоянии, естественно, это состояние реализуется единственным способом. Поэтому логично, что энтропия равна нулю.

#### 1.4. Теплємкость. Расчет изменения энтропии в системах без химического превращения

Цель параграфа — описать разные виды теплємкости и показать способы расчета одной из термодинамических переменных — энтропии в различных процессах, не включающих пока химическое превращение.

##### 1.4.1. Понятие о теплємкости

Как известно, теплота при нагревании может переходить в систему, а при охлаждении — уходить из нее. Для количественной оценки теплоты используется понятие *теплємкости* ( $C$ ). Это экстенсивная величина, и она равна отношению бесконечно малого количества теплоты  $\delta Q$ , сообщенного системе для изменения ее температуры на  $dT$ .

$$C = \frac{\delta Q}{dT}.$$

Значит, справедливо равенство  $dQ = CdT$ , но, с другой стороны, для обратимого процесса по второму закону термодинамики справедливо и такое равенство:  $dQ = TdS$ . Следовательно,  $TdS = CdT$ .

После подстановки в выражение первого закона термодинамики для закрытой системы вместо произведения  $TdS$  произведение теплоемкости на абсолютную температуру, равное этой величине, получаем

$$dU = CdT - pdV.$$

Отсюда легко получить еще два выражения для теплоемкости. Они вытекают из этого уравнения при рассмотрении системы в условиях постоянного объема  $V = \text{const}$ :

$$dU_V = C_V dT - \underbrace{pdV}_{=0},$$

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

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

Также можно записать и определительные выражения для изобарной теплоемкости:

$$dH = TdS + Vdp,$$

$$dH = CdT + Vdp.$$

$$\text{При } p = \text{const } dH_p = C_p dT + \underbrace{Vdp}_{=0}.$$

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p,$$

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (1.3)$$

Известно, что теплоемкость чистого вещества зависит от его температуры, природы, агрегатного состояния. Теплоемкость относится к экстенсивным свойствам. Соотношения между полной  $C$ , мольной  $c$  и удельной  $c_{\text{уд}}$  теплоемкостями описываются следующими формулами:

$$C = nc, \quad C = mc_{\text{уд}}.$$



Согласно теории теплоемкости, мольная изохорная теплоемкость идеального газа равна:

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

где  $r$  — число степеней свободы вращательного движения;  $s$  — число степеней свободы колебательного движения. Одноатомные молекулы не вращаются и не колеблются, поэтому их изохорная теплоемкость составляет:  $c_v = 3 \frac{R}{2}$ . Лю-

бая двухатомная молекула будет иметь еще дополнительно 2 вращательные степени свободы, т.е. мольная изохорная теплоемкость будет равна:  $c_v = 5 \frac{R}{2}$ .

При невысоких давлениях и температурах для реальных газов можно допустить идеальное поведение, тогда их мольные теплоемкости можно рассчитать через универсальную газовую постоянную  $R$  в зависимости от числа атомов в молекуле. Перейти к мольной изобарной теплоемкости можно по уравнению Майера:  $c_p - c_v = R$ .

Мольная изобарная теплоемкость любого вещества может быть описана температурным рядом

$$c_p(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2},$$

где  $a, b, c, c'$  — эмпирические (подгоночные) коэффициенты. Они подобраны так, чтобы экспериментальная зависимость мольной теплоемкости от температуры совпадала с вычисленной по уравнению температурного ряда. Следует отметить, что обычно используется три члена температурного ряда теплоемкости, потому что для неорганических веществ коэффициент  $c = 0$ , а для органических — коэффициент  $c' = 0$ .

#### 1.4.2. Способы расчета изменений энтропии

В самом общем виде изменение энтропии можно представить в виде следующей суммы:

$$dS = d_e S + d_i S,$$

где  $d_e S$  — бесконечно малое изменение энтропии за счет обмена энергией и веществом между системой и окружающей средой, т.е. за счет внешних причин;  $d_i S$  — бесконечно малое изменение энтропии при каком-либо необратимом процессе внутри системы.

Если температура постоянна, то это уравнение можно записать иначе:

$$TdS = Td_e S + Td_i S.$$

Изменение энтропии системы за счет взаимодействия системы с окружающей средой тоже можно представить как сумму двух вкладов: первый вклад — это изменение энтропии за счет обмена системы энергией  $d_e S_{\text{тепл}}$  с окружающей средой, а второй — за счет обмена массой  $d_e S_{\text{мас}}$ . Тогда справедливо уравнение

$$d_e S = d_e S_{\text{тепл}} + d_e S_{\text{мас}}.$$

А если система закрытая, то в этом случае нет обмена массой между системой и окружающей средой, поэтому имеем

$$Td_e S = Td_e S_{\text{тепл}} + \underbrace{Td_e S_{\text{мас}}}_{=0} = dQ,$$

т. е., по сути, то, что мы привыкли называть теплотой. Это величина равна произведению температуры на изменение энтропии за счет теплообмена с окружающей средой:

$$dQ = Td_e S_{\text{тепл}}.$$

Запишем основные соотношения, позволяющие понять, из чего именно складывается изменение энтропии при взаимодействии с окружающей средой в разных системах.

Если система изолированная, то изменение энтропии такой системы за счет взаимодействия с внешней средой равно:  $d_e S = 0$ . По закону возрастания энтропии понятно, что всегда  $d_i S \geq 0$ .

В закрытой системе изменение энтропии системы за счет взаимодействия с внешней средой находится с помощью первого начала термодинамики:

$$d_e S = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + pdV}{T}.$$

А вот изменение энтропии за счет взаимодействия с внешней средой в *открытой* системе можно выразить следующим соотношением:

$$d_e S = \frac{dU + pdV}{T} + d_e S_{\text{мас}}.$$

Следует отметить, что процесс превращение так называемой *упорядоченной формы* энергии (т. е. работы) в *неупорядоченную* (т. е. в теплоту) в настоящее время называется *рассеянием энергии, или диссипацией*.

Принято считать, что некомпенсированная теплота является мерой диссипируемой энергии. Количественно она будет равна разности между работой обратимого и необратимого процессов при одинаковых начальных и конечных состояниях системы. Эту величину также называют потерянной работой.

Получается, что разность между работой равновесного процесса (а эта работа максимально возможная) и работой неравновесного процесса равна некомпенсированной теплоте, т. е. справедливо равенство

$$dW_{\text{равн}} - dW_{\text{неравн}} = dQ'. \quad (1.4)$$

При расчете изменения энтропии используют ее свойство быть функцией состояния. Поэтому все изменения в необратимых процессах мысленно проводят через последовательность обратимых стадий при тех же начальных и конечных состояниях системы, что и в необратимом процессе.

При постоянном давлении изменение энтропии можно найти, используя второе определительное выражение изобарной теплоемкости, записав его по-другому:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T},$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT.$$

При решении уравнения возможны два случая.

**Случай 1.** Теплоемкость рассматриваемого вещества в интервале температур  $T_1 - T_2$  не зависит от температуры, т. е. является постоянной,  $c_p = \text{const}$ . Изменение полной энтропии системы можно найти по формуле

$$S_{(T_2)} - S_{(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

**Случай 2.** Теплоемкость вещества зависит от температуры. Примем, что в рассматриваемом температурном интервале нет никакого фазового превращения. Тогда мольную изобарную теплоемкость можно выразить температурным рядом, который записан в общем виде, поскольку мы не указали, к какому классу относится исследуемое вещество.

$$c_p(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2},$$

где  $a, b, c, c'$  — коэффициенты, значения которых приводятся в справочной литературе. После интегрирования получаем формулу для вычисления изменения мольной энтропии:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{(a + bT + cT^2 + c'T^{-2})dT}{T} = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{c'}{2} \left( \frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right).$$

Далее можно найти полное изменение энтропии.

Разность энтропий в двух состояниях вычисляется просто, если обратимый переход из одного состояния в другое происходит при постоянной температуре. Это имеет место, например, при фазовых переходах. Равновесные фазовые превращения (испарение, плавление, возгонка и т. д.) происходят в условиях постоянства температуры и давления.

При постоянном давлении теплота превращения равна изменению энтальпии, тогда расчет полного изменения энтропии проводится по формуле

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{\Delta H^{\text{фаз. пр}}}{T}.$$

$\Delta H^{\text{фаз. пр}}$  — энтальпия фазового превращения.

Если вещество в указанном диапазоне температур претерпевает фазовое превращение, то общее изменение энтропии будет складываться из нескольких слагаемых. Например, пусть  $n$  моль какого-либо условного вещества  $A$  переходит из твердого состояния при температуре  $T_1$  в жидкое состояние при температуре  $T_2$ . Так как в начале было твердое состояние, а потом стало жидкое, значит, имеет место фазовое превращение (плавление). Находим в справочнике температуру фазового превращения  $T^{\text{пл}}$ , мольные изобарные теплоемкости вещества в твердом  $c_p^{\text{о, тв}}$  и в жидком  $c_p^{\text{о, ж}}$  состояниях и мольную энтальпию плавления этого вещества  $\Delta h^{\text{о, пл}}$ .

Общее изменение энтропии будет равно сумме трех слагаемых (так называемых вкладов):

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3.$$

Первый вклад в общее изменение энтропии — это изменение энтропии при нагреве твердого вещества от температуры  $T_1$  до температуры плавления:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T^{\text{пл}}} \frac{nc_p^{\text{о, тв}}(T)}{T} dT.$$

При температуре плавления твердое состояние переходит в жидкое, при этом изменение энтропии называется энтропией плавления:

$$\Delta S_2 = \frac{n\Delta h^{\circ, \text{пл}}}{T_{\text{пл}}}.$$

И, наконец, последний вклад в общее изменение энтропии внесет изменение энтропии при дальнейшем нагреве уже образовавшейся жидкости от температур плавления до температуры  $T_2$ :

$$\Delta S_3 = \int_{T_{\text{пл}}}^{T_2} \frac{nc_p^{\circ, \text{ж}}(T)}{T} dT.$$

Третий закон термодинамики позволяет рассчитать абсолютное значение энтропии. Найдем абсолютную мольную энтропию некоторого газообразного вещества при температуре  $T$ . Это будет сумма изменений мольной энтропии вещества в следующих процессах: нагрев исследуемого вещества в твердом состоянии от нуля до температуры плавления; процесс плавления; нагрев жидкого вещества до температуры кипения; испарение жидкости; нагрев полученного газообразного вещества до нужной температуры.

$$s_{(p,T)}^{\circ} = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{c_p^{\circ, \text{тв}}(T)}{T} dT + \frac{\Delta h^{\circ, \text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{c_p^{\circ, \text{ж}}(T)}{T} dT + \frac{\Delta h^{\circ, \text{исп}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{c_p^{\circ, \text{г}}(T)}{T} dT.$$

В справочных термодинамических таблицах обычно приводят стандартные мольные значения энтропии при температуре 298 К. Для вещества  $k$  эта величина обозначается  $s_{k,298}^{\circ}$ . Используя эту величину, расчет абсолютного значения энтропии при какой-либо температуре  $T$  ( $T > 298$ ) можно произвести, взяв в качестве нижнего предела при интегрировании значения мольной энтропии при 298 К и учитывая агрегатное состояние исследуемого вещества при 298 К. Например, нужно рассчитать значение мольной энтропии вещества  $A$  при температуре  $T$ , причем известно, что при этой температуре вещество  $A$  находится в парообразном состоянии. При 298 К вещество  $A$  является жидкостью. В температурный интервал 298 —  $T$  будет входить фазовое превращение — испарение. Составим формулу, по которой можно рассчитать абсолютную мольную энтропию вещества при температуре  $T$  в изобарном процессе. Для этого вначале запишем, как можно вычислить *изменение* мольной энтропии в указанном интервале температур:

$$\int_{298}^T ds = \int_{298}^{T_{\text{кип}}} \frac{c_p^{\circ, \text{ж}}(T)}{T} dT + \frac{\Delta h^{\circ, \text{исп}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{c_p^{\circ, \text{г}}(T)}{T} dT.$$

Пусть вещество  $A$  относится к органическим, тогда коэффициент температурного ряда теплоемкости  $c' = 0$  и зависимости изобарных мольных теплоемкостей вещества в жидком и газообразном состояниях от температуры имеют вид:  $c_p^{\text{ж}}(T) = a^{\text{ж}} + b^{\text{ж}}T + c^{\text{ж}}T^2$  и  $c_p^{\text{г}}(T) = a^{\text{г}} + b^{\text{г}}T + c^{\text{г}}T^2$ .

Тогда после интегрирования получим

$$s_T - s_{298} = a^{\text{ж}} \ln \frac{T^{\text{кип}}}{298} + b^{\text{ж}}(T^{\text{кип}} - 298) + \frac{c^{\text{ж}}}{2}((T^{\text{кип}})^2 - 298^2) + \frac{\Delta h^{\text{о, исп}}}{T^{\text{кип}}} + \\ + a^{\text{г}} \ln \frac{T}{T^{\text{кип}}} + b^{\text{г}}(T - T^{\text{кип}}) + \frac{c^{\text{г}}}{2}(T^2 - (T^{\text{кип}})^2).$$

Далее найдем абсолютное значение мольной энтропии при температуре  $T$ :

$$s_T = s_{298} + a^{\text{ж}} \ln \frac{T^{\text{кип}}}{298} + b^{\text{ж}}(T^{\text{кип}} - 298) + \frac{c^{\text{ж}}}{2}((T^{\text{кип}})^2 - 298^2) + \frac{\Delta h^{\text{о, исп}}}{T^{\text{кип}}} + \\ + a^{\text{г}} \ln \frac{T}{T^{\text{кип}}} + b^{\text{г}}(T - T^{\text{кип}}) + \frac{c^{\text{г}}}{2}(T^2 - (T^{\text{кип}})^2).$$

Представим, что 1 моль некоторого одноатомного идеального газа при постоянном давлении нагрели от 300 до 500 К. Изменится ли энтропия этого газа? Как она изменится: увеличится или уменьшится? Можно ли охарактеризовать это изменение количественно? Очевидно, что энтропия газа при повышении температуры будет увеличиваться, потому что будут возрастать хаотичность движения молекул и беспорядок в системе. Для количественной оценки вычислим мольное изменение энтропии при изобарном нагреве от  $T_1$  до  $T_2$  по формуле

$$\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p^{\text{о}}(T)}{T} dT.$$

В случае идеального газа можно утверждать, что мольная изобарная теплоемкость его  $c_p^{\text{о}}$  не будет зависеть от температуры, поэтому интегрирование приводит к выражению

$$\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p^{\text{о}}}{T} dT = c_p^{\text{о}} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Из курса физики известно, что изохорная мольная теплоемкость одноатомного газа равна  $3/2R$ . Согласно уравнению Майера для мольных теплоемкостей идеального газа,  $c_p - c_v = R$ . Значит, необходимая для вычислений мольная

изобарная теплоемкость равна:  $c_p^\circ = 5/2R = 2,5 \cdot 8,314 = 20,8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ , а из-

менение энтропии будет равно:  $\Delta s = 20,8 \ln \frac{500}{300} = 10,63 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ .

Если бы нас интересовало изменение энтропии для двухатомного газа, то мы бы учли, что его молярная изохорная теплоемкость составляет  $5/2R$ . А вот если бы мы не знали точно, что нагреву подвергается 1 моль, а просто знали бы массу вещества  $m$ , то для вычисления изменения энтропии при нагреве идеального газа массой  $m$  нужно было бы вычислить число молей этого газа, располагая данными о молярной массе вещества (см. прил. 1) ( $n = m/M$ ), и затем найти изменение энтропии  $\Delta S$  по формуле

$$\Delta S = n\Delta s.$$

Гораздо чаще в промышленности приходится работать не с идеальными газами, а с реальными, в этом случае приходится учитывать изменение теплоемкости с изменением температуры. Например, пусть 100 г ацетона нагревают при постоянном давлении 1 атм от 330 до 360 К. Рассмотрим, как можно вычислить изменение энтропии и изменение энтальпии при таком переходе.

Ацетон нельзя отнести к идеальным газам, его теплоемкость будет зависеть от температуры. Коэффициенты температурной зависимости молярной изобарной теплоемкости газообразного ацетона можно найти по справочным таблицам. Зависимость молярной изобарной теплоемкости газообразного ацетона от температуры имеет следующий вид (см. прил. 2):

$$c_p^\circ(T) = a + bT + cT^2 = 22,47 + 0,2018T - 63,5 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Молярное изменение энтропии при нагреве газообразного ацетона вычисляется по формуле

$$\begin{aligned} \Delta s &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p^\circ(T)}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{(a + bT + cT^2)}{T} dT = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2), \\ \Delta s &= 22,47 \ln \frac{360}{330} + 0,2018 \cdot (360 - 330) - \frac{63,5 \cdot 10^{-6}}{2} \cdot (360^2 - 330^2) = \\ &= 14,98 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

$$\text{Число молей ацетона в 100 г вещества равно: } n = \frac{m}{M} = \frac{0,1}{0,058} = 1,72 \text{ моль.}$$

$$\text{Полное изменение энтропии: } \Delta S = n\Delta s = 1,72 \cdot 14,98 = 25,77 \text{ Дж/К.}$$

В разобранных примерах было понятно, что речь идет о газовых веществах. Рассмотрим, чем будет отличаться расчет изменения энтропии, если в начальном состоянии вещество будет иметь другое агрегатное состояние. Для удобства мы снова вычисляем изменение энтропии для ацетона, только его начальное состояние уже не является газообразным: например, мы нагреваем 1 моль жидкого ацетона от 300 до 400 К. Очевидно, что в рассматриваемом температурном диапазоне при некоторой температуре будет происходить испарение. По справочнику (см. прил. 3) уточняем, что это температура 329,3 К. Чтобы было возможно вычислить изменение энтропии в таком необратимом процессе, нужно мысленно разбить все изменение на три обратимых перехода:

- обратимое нагревание жидкого ацетона от 300 К до температуры кипения, т. е. до 329,3 К;
- обратимое изменение энтропии при превращении жидкого ацетона в газообразный ацетон при температуре 329,3 К;
- обратимый нагрев образовавшегося газообразного ацетона до температуры 400 К.

Так как энтропия — функция состояния, то ее изменение будет равно:

$$\Delta s = \Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3,$$

где вклады  $\Delta s_1$  и  $\Delta s_3$  — это молярное изменение энтропии при изобарном нагревании жидкого и газообразного ацетона, а вклад  $\Delta s_2$  — это молярное изменение энтропии при испарении.

При расчете молярных изменений энтропии при нагреве воспользуемся основной расчетной формулой (1.1), учитывая, что коэффициенты температурного ряда жидкого и газообразного ацетона будут различными:

$$c_p^{o, ж} = a^{ж} + b^{ж}T + c^{ж}T^2 = 125 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Довольно часто для органических веществ в жидком состоянии теплоемкость не зависит от температуры и является постоянным величиной.

$$c_p^{o, г} = a^g + b^gT + c^gT^2 = 22,47 + 0,2018T - 63,5 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Молярное изменение энтропии при изобарном нагреве жидкого ацетона от температуры  $T_1$  до температуры испарения  $T_{\text{исп}}$ :

$$\Delta s_1 = \int_{T_1}^{T_{\text{исп}}} \frac{c_p^{o, ж}(T)}{T} dT = a^{ж} \ln \frac{T_{\text{исп}}}{T_1} = 125 \ln \frac{329,3}{300} = 11,65 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$



Изменение энтропии при фазовом превращении можно вычислить как

$$\Delta s_2 = \frac{\Delta h^{\text{о, исп}}}{T_{\text{исп}}} = \frac{29111}{329,3} = 88,40 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Мольное изменение энтропии при изобарном нагреве газообразного ацетона от температуры  $T_{\text{исп}}$  до температуры  $T_2$ :

$$\Delta s_3 = \int_{T_{\text{исп}}}^{T_2} \frac{c_p^{\text{о, г}}(T)}{T} dT = a^{\text{г}} \ln \frac{T_2}{T_{\text{исп}}} + b^{\text{г}} (T_2 - T_{\text{исп}}) + \frac{c^{\text{г}}}{2} (T_2^2 - T_{\text{исп}}^2),$$

$$\begin{aligned} \Delta s_3 &= 22,47 \ln \frac{360}{329,3} + 0,2018(360 - 329,3) - \frac{63,5 \cdot 10^{-6}}{2} (360^2 - 329,3^2) = \\ &= 7,53 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

Мольное изменение энтропии будет равно:

$$\Delta s = \Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3 = 11,65 + 88,4 + 7,53 = 185 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

По сути, с той же самой основной расчетной формулой связано и определение такого свойства чистого вещества, как мольная энтропия этого вещества при каких-либо условиях. Например, все для того же вещества, что мы рассматривали ранее, а именно для ацетона, нужно вычислить, чему равна мольная энтропия чистого ацетона при 320 К. Кроме основной расчетной формулы в этом случае будет использован постулат Планка, который указывает, что при абсолютном нуле энтропия чистого, не содержащего дефектов кристалла равна нулю. Формально для определения мольного значения энтропии чистого ацетона нужно было бы, располагая справочными данными о мольной изобарной теплоемкости ацетона в твердом и в жидком состоянии, вычислить такой интеграл:

$$s_{(p, T)}^{\text{о}} = \int_0^{T^{\text{пл}}} \frac{c_p^{\text{о, тв}}(T)}{T} dT + \frac{\Delta h^{\text{о, пл}}}{T^{\text{пл}}} + \int_{T^{\text{пл}}}^{320} \frac{c_p^{\text{о, ж}}(T)}{T} dT.$$

Но справочные таблицы уже содержат сведения о мольной энтропии чистого вещества при 298 К. Поэтому можно вычислить мольное изменение энтропии при нагреве жидкого ацетона от температуры 298 К до температуры 320 К:

$$\Delta s = s_{320}^{\text{о}} - s_{298}^{\text{о}}.$$

Согласно основной расчетной формуле, это изменение равно:

$$\Delta s = s_{320}^o - s_{298}^o = \int_{298}^{320} \frac{c_p^o(T)}{T} dT.$$

Следовательно,  $s_{320}^o = s_{298}^o + \int_{298}^{320} \frac{c_p^{o, ж}}{T} dT$ . Мольную энтропию чистого ацетона

на при 298 К определим по справочным таблицам:  $s_{298}^o = 200,41$  Дж/(моль · К).

Мольная изобарная теплоемкость жидкого ацетона в исследуемом температурном интервале постоянна и равна:  $c_p^{o, ж}(T) = 125,0$  Дж/(моль · К).

$$s_{320}^o = s_{298}^o + c_p^{o, ж} \ln \frac{320}{298} = 200,41 + 125 \ln \frac{320}{298} = 209,3 \text{ Дж/(моль · К)}.$$

## 1.5. Фундаментальное уравнение Гиббса. Химический потенциал

Цель — рассмотреть понятие «характеристические функции», вывести уравнение Гиббса — Гельмгольца. Сформулировать и проанализировать фундаментальное уравнение Гиббса, ввести понятие химического потенциала.

### 1.5.1. Характеристические функции

Характеристическими называются функции, через которые, а также через их производные, наиболее просто и в явном виде могут быть выражены все термодинамические свойства системы.

У характеристических функций имеется такое свойство: при строго определенном выборе независимых переменных для какой-либо функции частные производные этой функции легко определяются, так как они равны одной из этих переменных. Именно поэтому любые функции состояния и их переменные можно выразить через саму характеристическую функцию, а также через ее частные производные по естественным для функции переменным. Поясним это на примерах. В качестве характеристических функций обычно рассматривают четыре функции состояния — внутреннюю энергию, энтальпию, функцию Гельмгольца и функцию Гиббса с определенным набором переменных:

$$U(S, V, n_1, \dots, n_k), \quad H(S, p, n_1, \dots, n_k), \quad F(T, V, n_1, \dots, n_k), \quad G(T, p, n_1, \dots, n_k).$$

До вывода фундаментального уравнения Гиббса нужно остановиться на таком важном моменте: в закрытой системе, в которой нет химического превращения, первое начало термодинамики может быть записано как

$$dU = TdS - pdV.$$

Если проанализировать это уравнение, то очевидно, что  $U = f(S, V)$ .

Воспользовавшись известным из математики разложением, можно также записать, что

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \xi} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \xi} dV,$$

где  $\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \xi}$  — коэффициент пропорциональности, стоящий перед бесконечно малым изменением переменной, или частная производная. В данном случае это частная производная внутренней энергии по энтропии при постоянстве

объема и отсутствии химического превращения;  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \xi}$  — частная производная внутренней энергии по объему при постоянстве энтропии и отсутствии химического превращения.

Сравнение уравнения первого начала термодинамики с математическим раскладом приводит к следующим соотношениям для внутренней энергии:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \xi} = T; \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \xi} = -p. \quad (1.5)$$

Покажем, что при естественном наборе переменных термодинамическая функция «внутренняя энергия» является характеристической. Возьмем для простоты некоторую закрытую систему без какой-либо химической реакции в ней. В этом случае в такой системе числа молей всех компонентов (состав системы) остаются постоянными. Чтобы показать, что внутренняя энергия может быть характеристической функцией, нужно все остальные свойства системы выразить через нее, через ее естественные переменные и через производные внутренней энергии по своим переменным. Конечно, все свойства мы выражать не будем, но выразим некоторые из них, а именно давление  $p$ , температуру  $T$ , энтальпию  $H$ , энергию Гельмгольца  $F$ , энергию Гиббса  $G$ , изо-

хорную теплоемкость  $C_V$ . И согласно определению характеристической функции, при этом можно использовать  $U, S, V, \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ .

Соотношения (1.5), выведенные ранее, позволяют найти давление и температуру:

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S; \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V. \quad (1.6)$$

Чтобы выразить через внутреннюю энергию энтальпию системы, нужно в определительное выражение для энтальпии подставить давление из (1.6):

$$H = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S V. \quad (1.7)$$

Также и в определительном выражении энергии Гельмгольца можно заменить температуру полученным ранее выражением (1.6):

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

А для выражения энергии Гиббса через внутреннюю энергию можно также воспользоваться выражением для энтальпии, полученным ранее (1.7), и выражением для температуры (1.6):

$$G = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S V - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V S.$$

Чтобы найти теплоемкость системы при постоянном объеме, можно использовать определительное выражение изохорной теплоемкости. Зная свойства частных производных, можно выразить частную производную энтропии по температуре в условиях постоянства объема через вторую производную внутренней энергии:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V} = \frac{1}{\left(\frac{\partial \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}{\partial S}\right)_V} = \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V};$$

$$C_V = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V}.$$

Когда в качестве характеристической функции требуется использовать какие-либо другие термодинамические функции, то удобно брать данные, полученные при аналогичных рассмотренным преобразованиях для энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, \xi} = T; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, \xi} = V;$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, \xi} = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, \xi} = -p;$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, \xi} = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, \xi} = V.$$

### 1.5.2. Соотношение Максвелла

Следует понимать, что частные производные, которые рассматриваются в курсе физической химии, это не просто какие-либо математические символы, а реально, экспериментально определяемые величины. Например, частная производная энергии Гиббса по давлению в условиях постоянства температуры и состава системы представляет собой объем. Эту величину можно определить экспериментально. Но иногда при выводе уравнений встречаются такие частные производные, которые практически не определяются на опыте. Тогда используют соотношения взаимности, или соотношения Максвелла. Эти соотношения позволяют заменять труднодоступные для экспериментального определения частные производные на легко определяемые на опыте.

Записанное в общем виде соотношение Максвелла для некоторой функции состояния  $E(x, y)$  можно представить как

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 E}{\partial y \partial x}.$$

Использование соотношения взаимности можно показать для внутренней энергии, которую мы рассмотрим относительно ее естественных переменных.

Есть несколько возможных вариантов записи соотношения Максвелла для внутренней энергии (следует помнить, что это соотношение принято записывать для функции, зависящей только от двух переменных).

1. Система имеет постоянный состав (или система закрытая, или в ней нет химического превращения):  $U(S, V); n_k = \text{const}$ .

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_k}}{\partial V} \right]_{S, n_k} = \left[ \frac{\partial \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_k}}{\partial S} \right]_{V, n_k}.$$

Взяв производные, получим  $\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, n_k} = \left( \frac{\partial(-p)}{\partial S} \right)_{V, n_k} = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V, n_k}.$

2. Система находится при постоянном объеме:  $U(S, n_k); V = \text{const}$ .

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{n_k, V}}{\partial n_k} \right]_{S, V} = \left[ \frac{\partial \left( \frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_j}}{\partial S} \right]_{V, n_k}.$$

Запись в формуле, находящейся в числителе справа, встречается первый раз, поэтому стоит пояснить, что появление символа  $n_j$  связано с тем, что при взятии производной по числу молей компонента  $k$  число молей остальных компонентов  $n_j$  должно быть постоянным.

После взятия производных имеем соотношение  $\left( \frac{\partial T}{\partial n_k} \right)_{S, V} = \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial S} \right)_{V, n_k}.$

3. В системе поддерживается постоянство энтропии:  $U(V, n_k); S = \text{const}$ .

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{n_k, S}}{\partial n_k} \right]_{S, V} = \left[ \frac{\partial \left( \frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_j}}{\partial V} \right]_{S, n_k}.$$

В итоге получаем  $\left( \frac{\partial(-p)}{\partial n_k} \right)_{S, V} = \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial V} \right)_{S, n_k}.$

Соотношения взаимности нашли довольно широкое применение при математическом описании различных процессов в физической химии.

### 1.5.3. Фундаментальное уравнение Гиббса

Фундаментальное уравнение Гиббса представляют в виде зависимости бесконечно малого изменения внутренней энергии  $U$  от бесконечно малых изменений ее естественных независимых переменных. По сути, это уравнение состояния термодинамической системы. Его называют фундаментальным (в некоторых учебных изданиях главным, иногда основным) потому, что именно из него можно выразить все остальные уравнения состояния. Это уравнение можно представить не только относительно внутренней энергии и не только в дифференциальной форме. Можно записать фундаментальное уравнение Гиббса относительно бесконечно малых изменений энтальпии, энергии Гельмгольца, энергии Гиббса, ведь между всеми этими термодинамическими функциями имеются строго определенные соотношения. Можно записать его и для полных изменений этих величин.

Согласно первому началу термодинамики, для закрытой системы существует такая функция состояния, как внутренняя энергия. Можно предположить, что такая функция состояния существует и для систем, количества молей компонентов в которых изменяются, т. е. для открытых систем.

Рассмотрим случай, когда в системе находится  $k$  компонентов. За счет каких причин возможно изменение числа молей этих компонентов? Во-первых, из-за каких-либо внешних причин (массообмена)  $d_e n_k$ ; во-вторых, вследствие внутренних причин, а именно химического взаимодействия  $d_i n_k$ .

Опытным путем установлено, что для полного математического описания гомогенной системы из  $k$  компонентов достаточно, если будут учтены какие-либо две физические переменные и столько еще переменных, сколько компонентов находится в системе. Логично выбрать в качестве независимых переменных для внутренней энергии такие переменные, как энтропия и объем. Тогда с учетом числа молей всех компонентов получим

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

Запишем для внутренней энергии полный дифференциал:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_k} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_k} dV + \sum_k \left( \frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{V, S, n_j} dn_k.$$

Частные производные, стоящие перед изменением энтропии ( $dS$ ) и изменением объема ( $dV$ ), характеризуются постоянством состава. Такое бывает и при отсутствии химического превращения в системе, т. е. можно записать

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_k} \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, \xi},$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_k} \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, \xi}.$$

Мы выяснили, чему именно равны эти частные производные (1.5):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, \xi} = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, \xi} = -p.$$

Следовательно, можно записать

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{V, S, n_j} dn_k.$$

Мы получили *фундаментальное уравнение Гиббса* в дифференциальной форме и выразили его относительно изменения внутренней энергии.

Можно также записать фундаментальные уравнения Гиббса относительно изменений энтальпии, свободной энергии Гиббса и Гельмгольца:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial n_k}\right)_{p, S, n_j} dn_k,$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_k \left(\frac{\partial F}{\partial n_k}\right)_{V, T, n_j} dn_k,$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_k \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p, T, n_j} dn_k.$$

Под знаком суммы в конце каждого уравнения стоит частная производная термодинамической функции по числу молей компонента  $k$ , в условиях постоянства соответствующих переменных и остального состава системы. Это обозначается как постоянство числа молей компонентов  $j$ .



Гиббс ввел в математическое описание систем эти частные производные и нашел их физический смысл.

Запишем определительное выражение для энтальпии и продифференцируем его:

$$H = U + pV,$$

$$dH = dU + Vdp + pdV.$$

Заменим в этом уравнении бесконечно малое изменение внутренней энергии на величину, полученную из фундаментального уравнения Гиббса:

$$dH = TdS - pdV + \sum_k \left( \frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{V, S, n_j} dn_k + Vdp + pdV.$$

Сократим одинаковые слагаемые с разными знаками и получим

$$dH = TdS + Vdp + \sum_k \left( \frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{V, S, n_j} dn_k.$$

Однако нам известно фундаментальное уравнение Гиббса, записанное для энтальпии:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_k \left( \frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{p, S, n_j} dn_k.$$

Из сравнения этих двух уравнений можно сделать вывод, что частная производная энтальпии по числу молей компонента  $k$  в условиях постоянства давления, энтропии и остального состава равна частной производной внутренней энергии по числу молей компонента  $k$ , взятой в условиях постоянства объема, энтропии и остального состава:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{p, S, n_j} = \left( \frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{V, S, n_j}.$$

Аналогично проводя сравнение уравнений для других функций, можно получить

$$\left( \frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{p, S, n_j} = \left( \frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{V, S, n_j} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{V, T, n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_j}.$$

Это общее значение частных производных Д. Гиббс назвал *химическим потенциалом* компонента  $k$  и обозначил  $\mu_k$ :

$$\mu_k = \left( \frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{p, S, n_j} = \left( \frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{V, S, n_j} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{V, T, n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_j}.$$

После введения такого обозначения фундаментальные уравнения Гиббса становятся более лаконичны:

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k,$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_k \mu_k dn_k,$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_k \mu_k dn_k,$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_k \mu_k dn_k.$$

В последующих главах учебника будет показано, что введение в физическую химию такого понятия, как химический потенциал, оказало большое влияние на математическое описание химических и фазовых равновесий.

#### 1.5.4. Анализ фундаментального уравнения Гиббса

Если записать фундаментальное уравнение Гиббса в самом общем виде, т. е. для системы, в которой возможны теплообмен, массообмен, совершение механической работы и химическое превращение, то получится уравнение вида

$$dU = Td_e S + Td_i S - pdV + \sum_k \mu_k d_i n_k + \sum_k \mu_k d_e n_k. \quad (1.8)$$

В этом уравнении учтено, что полное изменение энтропии равно ее изменению за счет внешних причин и за счет внутренних причин:  $dS = d_e S + d_i S$ . Изменение числа молей компонентов тоже может происходить и за счет внешних, и за счет внутренних причин:  $dn_k = d_e n_k + d_i n_k$ . А вот изменение объема может происходить только на счет внешних причин:  $dV = d_e V$ .

Чтобы записать это уравнение для изолированной системы, нужно наложить ограничения на некоторые его члены. В изолированной системе справедливы следующие соотношения:

$$dV = 0; \quad d_e S = 0; \quad d_e n_k = 0.$$

Из уравнения (1.8) получим

$$dU_{\text{изол}} = Td_iS + \sum_k \mu_k d_i n_k. \quad (1.9)$$

Но, согласно первому закону термодинамики, в случае изолированной системы ее внутренняя энергия постоянна, т. е. изменение внутренней энергии  $dU_{\text{изол}} = 0$ . Все это в совокупности приводит к очень важному термодинамическому результату, справедливому для любой системы:

$$Td_iS + \sum_k \mu_k d_i n_k = 0. \quad (1.10)$$

Считается, что температура может являться мерой увеличения внутренней энергии системы с ростом энтропии при постоянном объеме и составе. Это можно доказать посредством анализа фундаментального уравнения Гиббса. Известно, что в закрытой системе без химического превращения

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

Если температура системы возрастает, т. е. изменение  $\Delta T > 0$ , то частная производная  $\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$  тоже положительна. По своему геометрическому смыслу

частная производная совпадает с угловым коэффициентом касательной, проведенной к зависимости функции от переменной в определенной точке. Значит, наблюдаемый угловой коэффициент касательной, проведенной к зависимости  $U_V = f(S)$ , будет положительным. А это означает, что на графике  $U_V = f(S)$  кривая зависимости пойдет вверх. Еще нам нужно определить знак второй производной и исходя из этого установить, куда на этой кривой будет направлена выпуклость (вверх или вниз).

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \frac{\partial T}{\partial S}.$$

Как определить знак второй производной? Анализируем, какой будет знак у выражения  $\frac{\partial T}{\partial S}$ , если будет происходить изменение числителя и знаменателя этого выражения. Известно, что с ростом температуры энтропия системы

будет увеличиваться, т. е. вторая производная будет больше нуля. Это означает, что кривая зависимости  $U_V = f(S)$  будет обращена выпуклостью вниз.

Считается, что давление может быть мерой уменьшения внутренней энергии системы при изоэнтропийном увеличении объема. Этот вывод следует из знака первой производной  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$ . Получается, что функция

$U_S = f(V)$  является убывающей. А вот куда будет направлена выпуклость этой функции, можно определить по знаку второй производной.

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\frac{\partial p}{\partial V}.$$

Справа в выражении стоит отрицательная дробь  $-\frac{\partial p}{\partial V}$ . Чтобы определить

знак всей правой части, рассмотрим некий газ. Если к этому газу приложить увеличивающееся давление, то очевидно, что объем газа будет уменьшаться.

Все это позволяет утверждать, то величина  $-\frac{\partial p}{\partial V} > 0$ . Значит, кривая зависимости  $U_S = f(V)$  будет тоже обращена выпуклостью вниз.

### **1.5.5. Фундаментальное уравнение Гиббса для систем с химическим превращением**

История химии показывает, что ученые во все времена пытались понять, почему, за счет каких сил некоторые вещества вступают в реакцию, а некоторые нет? Исторически сложился термин «химическое средство реакции», в разное время ему придавали разное содержание и смысл [3, с. 59].

В 1922 г. Теофил де Донде использовал для объяснения понятия химического средства  $A_r$  величину некомпенсированной теплоты, сформулировав так называемое неравенство де Донде:

$$dQ' = A_r d\xi_r \geq 0. \quad (1.11)$$

По этому неравенству видно, что химическое средство связывает изменение некомпенсированной теплоты и изменение глубины химической реакции. Изменение некомпенсированной теплоты связано с приращением энтропии за счет протекания внутренних процессов:

$$d_i S = \frac{dQ'}{T}. \quad (1.12)$$

Мы рассмотрели фундаментальные уравнения Гиббса для открытой и закрытой систем, в которых не происходит химического превращения. Если в системе будет протекать химическая реакция или несколько химических реакций, фундаментальное уравнение Гиббса будет иметь несколько другой вид. Сразу следует отметить, что мы будем рассматривать закрытую систему с химическим превращением. Запишем выведенное ранее уравнение (1.10) иначе:

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum_k \mu_k d_i n_k. \quad (1.13)$$

Понятно, что если в системе не протекает никаких других процессов, кроме химической реакции, то возрастание энтропии связано именно с химическим превращением. Приращение числа молей компонента  $k$  тоже связано с химическим превращением, а если точнее — с химической переменной, следующим соотношением:  $d_i n_k = \nu_k d\xi$ . После замены в (1.13)  $d_i n_k$  получим

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum_k \mu_k \nu_k d\xi.$$

В полученном уравнении, по мнению авторов (см.: [4, с. 54]), сумма произведений химических потенциалов компонентов на их стехиометрические числа, взятая с минусом ( $-\mu_k \nu_k$ ), играет роль движущей силы химического превращения, т.е. является сродством реакции  $r$  и обозначается  $A_r$ .

Таким образом, получили, что химическое сродство равно:

$$A_r = -\sum_k \nu_k \mu_k$$

Для закрытой системы, в которой протекает одна химическая реакция  $r$  с глубиной реакции  $\xi_r$ , фундаментальное уравнение Гиббса имеет вид:

$$dU_{\text{закр}} = TdS - pdV - A_r d\xi_r.$$

Если в системе одновременно протекает несколько реакций, вид фундаментального уравнения Гиббса станет таким:

$$dU_{\text{закр}} = TdS - pdV - \sum_r A_r d\xi_r.$$

Также можно записать уравнение Гиббса и для других термодинамических функций с химическим превращением:

$$dH_{\text{закр}} = TdS + Vdp - \sum_r A_r d\xi_r,$$

$$dF_{\text{закр}} = -SdT - pdV - \sum_r A_r d\xi_r,$$

$$dG_{\text{закр}} = -SdT + Vdp - \sum_r A_r d\xi_r.$$

Анализ этих уравнений, записанных относительно различных термодинамических функций, приводит к выводу о том, что химическое сродство будет равно частным производным термодинамических функций по глубине химической реакции  $r$ , и в случае, когда в закрытой системе протекает одна химическая реакция, эта связь будет иметь вид:

$$-A_r = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi_r} \right)_{p,S} = \left( \frac{\partial U}{\partial \xi_r} \right)_{V,S} = \left( \frac{\partial F}{\partial \xi_r} \right)_{V,T} = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{p,T}.$$

Очевидно, что если система находится в равновесии и химического превращения не происходит, то сродство каждой протекающей в ней реакции равно нулю. Подробнее об этом будет рассказано в третьей главе.

### 1.5.6. Уравнения Гиббса — Гельмгольца

Если заменить в определительных выражениях функции Гельмгольца и Гиббса энтропию на равные ей соответствующие частные производные указанных функций по температуре, то получим

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p;$$

$$F = U - TS, \quad U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V; \quad (1.14)$$

$$G = H - TS, \quad H = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p. \quad (1.15)$$

Уравнения (1.14) и (1.15) принято называть уравнениями Гиббса — Гельмгольца. Можно использовать более удобную форму этих уравнений. Рассмотрим, как получается эта форма уравнений на примере уравнения (1.15). Энтальпия в этом уравнении зависит от двух величин, связанных с энергией Гиббса, — от непосредственно энергии Гиббса  $G$  и производной энергии Гиббса

по температуре  $\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$ .

Не забывая, что речь идет об изобарном процессе, по-другому перепишем уравнение (1.15):

$$GdT - TdG = HdT.$$

Если теперь разделить почленно уравнение на  $-T^2$ , то получим

$$\frac{TdG - GdT}{T^2} = -\frac{HdT}{T^2},$$

$$d\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{HdT}{T^2}.$$

Сгруппировав величины с дифференциалами в одной части уравнения, получим другую форму уравнение Гиббса — Гельмгольца:

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

Это уравнение позволяет по энергетическим характеристикам (имеется в виду энтальпия, или тепловой эффект какой-либо химической реакции) определить, в каком направлении будет протекать реакция при изменении температуры.

## 1.6. Критерии равновесия и самопроизвольного протекания процесса

Рассмотрим различные критерии равновесия и самопроизвольности процесса.

### 1.6.1. Критерий равновесия в изолированной системе

Самым общим критерием равновесия и самопроизвольности протекающего процесса является энтропия. Второе начало термодинамики постулирует: «...у всякой изолированной системы, находящейся в неравновесном состоянии, энтропия с течением времени возрастает; ее рост продолжается до тех пор, пока система не достигнет равновесного состояния» [2, с. 51]. Следовательно, можно утверждать, что если в рассматриваемой изолированной системе дифференциал энтропии  $dS$  равен нулю, то система, несомненно, на-

ходится в состоянии равновесия. А если в изолированной системе энтропия возрастает из-за протекания какого-либо процесса, это может означать то, что данный процесс протекает самопроизвольно.

Этот общий критерий, к сожалению, можно применять лишь только в случае изолированных систем. Однако если мы будем проводить процесс в закрытой системе, то в качестве возможного критерия равновесия можно использовать не только одну энтропию, но также и другие термодинамические функции при определенных условиях проведения процесса.

### ***1.6.2. Критерии самопроизвольности процесса и равновесия для закрытых систем***

Такие критерии можно вывести для разных термодинамических функций. Каждый раз при выводе критериев нужно использовать уравнения, объединяющее первый и второй законы термодинамики для соответствующей функции. Например, для внутренней энергии

$$dU = TdS - pdV - dQ'.$$

По определению величина некомпенсированной теплоты неотрицательна:

$$dQ' \geq 0.$$

При создании таких условий процесса, при которых исчезнут первые два слагаемых справа, т. е. при  $dS = 0$ ,  $dV = 0$ , получаем следующие неравенства:

$$dQ' = -dU_{s,v} \geq 0,$$

$$dU_{s,v} \leq 0.$$

Анализируя последнее соотношение, можно утверждать, что внутренняя энергия в изохорно-изоэнтропийном процессе вполне может служить критерием необратимости (или самопроизвольности) процессов, протекающих в закрытой системе, и критерием равновесия.

Внутренняя энергия при постоянстве энтропии и объема в закрытой системе в случае самопроизвольного процесса уменьшается, при равновесии она будет иметь минимальное значение.

Проводя аналогичные действия с уравнениями

$$dH = TdS + Vdp - dQ',$$

$$dF = -pdV - SdT - dQ',$$

$$dG = Vdp - SdT - dQ',$$



можно получить еще три критерия самопроизвольности процесса и равновесия в закрытой системе.

При постоянных энтропии и давлении  $dQ' = -dH_{S,p} \geq 0$ , т. е.  $dH_{S,p} \leq 0$ .

При постоянных температуре и объеме  $dQ' = -dF_{T,V} \geq 0$ , т. е.  $dF_{T,V} \leq 0$ .

При постоянных давлении и температуре  $dQ' = -dG_{T,p} \geq 0$ , т. е.  $dG_{T,p} \leq 0$ .

Иногда эти термодинамические функции (внутреннюю энергию, энтальпию, энергию Гельмгольца и энергию Гиббса) при условии поддержания постоянными их естественных переменных в закрытой системе называют термодинамическими потенциалами. Изменения всех этих термодинамических потенциалов в результате протекания процесса при условии поддержания постоянными определенных параметров могут служить критериями необратимости процесса или критериями того, что система находится в состоянии равновесия.

Конечно, наиболее часто применяемым критерием является энергия Гиббса. Энергия Гиббса  $G_{T,p}$  уменьшается при необратимом процессе (при условии постоянства температуры и давления), ее изменение меньше нуля, т. е. отрицательно. При равновесии изменение энергии Гиббса равно нулю, а само значение энергии Гиббса при равновесии минимально и постоянно.

Известно, что если изменение энергии Гиббса, характеризующее какой-либо процесс, отрицательно, то это свидетельствует о том, что существует термодинамическая возможность протекания процесса. При этом термодинамика ничего не говорит о скорости протекания этого процесса.

Если величина изменения энергии Гиббса положительна, то это означает, что термодинамически данный процесс самопроизвольно (без внешнего подвода энергии) невозможен; для его проведения нужно затратить энергию.

Иллюстрацией последнего высказывания является процесс фотосинтеза, который идет в растениях под воздействием солнечной энергии.

Еще одним примером возможности протекания реакции с положительной величиной изменения энергии Гиббса являются сопряженные реакции.

### Вопросы для самоконтроля

1. Выведите уравнение Гиббса — Гельмгольца.
2. Какая функция называется характеристической?
3. Покажите, в каких условиях энтальпия может являться характеристической функцией.

4. Запишите фундаментальное уравнение Гиббса в дифференциальной форме для энергии Гиббса.
5. Покажите, как зависит от своих переменных энергия Гельмгольца.
6. Как будет изменяться энтальпия вещества, если при изоэнтропийном процессе увеличивать давление?
7. Чему равна частная производная внутренней энергии по энтропии при постоянстве объема?
8. Чему равна частная производная по числу молей компонента  $k$  от энергии Гиббса в условиях постоянства температуры и давления?
9. На чем основано разделение свойств веществ на интенсивные и экстенсивные?
10. Что такое глубина химической реакции и зачем было введено это понятие?
11. Запишите первый закон термодинамики для закрытой системы.
12. Какое слагаемое появится в выражении первого закона термодинамики для открытой системы?
13. Запишите математическое выражение второго закона термодинамики.
14. Какой смысл вкладывал Клаузиус в понятие «некомпенсированная теплота»?

## 2. ГОМОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Цель данной главы — применить полученные в первой главе знания для описания гомогенных однокомпонентных и многокомпонентных систем.

### 2.1. Гомогенные однокомпонентные системы

#### *2.1.1. Идеальный газ. Химический потенциал идеального газа*

В физике идеальным газом принято считать газ, размерами молекул которого, равно как и взаимодействием между этими молекулами, можно пренебречь. В физической химии существует иное определение идеального газа. Чтобы понять суть этого определения, рассмотрим зависимость чистого идеального газа от давления и температуры.

Фундаментальное уравнение Гиббса для закрытой системы без химического превращения, в качестве которой будем рассматривать чистый идеальный газ, имеет вид:

$$dG = Vdp - SdT.$$

Можно видеть, что изменение энергии Гиббса будет пропорционально изменениям двух переменных: давления и температуры.

Известны, чему равны для систем постоянного состава частные производные энергии Гиббса по давлению:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V; \quad (2.1)$$

и по температуре:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S. \quad (2.2)$$

Проанализируем уравнение (2.1). Объем является положительной величиной, поэтому можно утверждать, что величина энергии Гиббса будет всегда увеличиваться с изотермическим ростом давления при постоянном составе.

Согласно (2.2), зависимость величины энергии Гиббса любого чистого вещества вида  $k$  от температуры будет определяться энтропией. Энтропия тоже всегда положительна, следовательно, величина энергии Гиббса  $G$  должна будет уменьшаться с изобарическим ростом температуры при неизменном составе системы.

Оценим изменение функции Гиббса в зависимости от изменения давления. После разделения переменных в уравнении (2.1) получим  $dG = Vdp$  ( $T = \text{const}$ ).

$$\int_1^2 dG = \int_1^2 Vdp. \quad (2.3)$$

Для конденсированных фаз (жидкой и твердой) можно утверждать, что объем при изменении давления меняется незначительно. Следовательно, объем можно принять за постоянную величину и при интегрировании вынести его за знак интеграла. В результате получим следующее соотношение:

$$G_2 - G_1 = V(p_2 - p_1).$$

Опыт показывает, что в обычных условиях при не очень больших разницах в давлении величина  $V(p_2 - p_1)$  является довольно маленькой и вполне можно считать, что величина энергии Гиббса конденсированной фазы не зависит от давления.

В случае газов, объемы которых всегда значительны, такое приближение делать нельзя. Кроме того, от давления будет зависеть и сам объем газа, поэтому мы получим другое уравнение при интегрировании (2.3).

Из уравнения состояния для идеального газа можно выразить объем:

$$V = \frac{n_k RT}{p}.$$

Если это выражение затем подставить в (2.3), то разделение переменных приведет к выражению

$$dG_k = n_k RT \frac{dp}{p} \quad (T = \text{const}).$$

При интегрировании возьмем определенный интеграл в пределах от состояния идеального газа, характеризуемого давлением  $p_1$ , до состояния идеального газа с давлением  $p_2$ . При этом энергию Гиббса идеального газа вида  $k$  в первом состоянии обозначим как  $G_{k(p_1)}$ , а во втором — как  $G_{k(p_2)}$ . Получим следующее равенство:

$$G_{k(p_2)} - G_{k(p_1)} = n_k RT \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (2.4)$$

В физической химии давление газа  $p_1$  в уравнении (2.4) в первом состоянии принято считать стандартным, т.е.  $p_1 = p^{\text{ст}}$ . И состояние газа при этом давлении тоже принято называть стандартным: газ находится в стандартном состоянии. Энергия Гиббса, кстати, при этом стандартном давлении (и при любой температуре  $T$ ) будет также называться *стандартной энергией Гиббса* идеального газа вида  $k$ , обозначаться  $G_k^{\text{ст}}$ , если это полная энергия Гиббса, или  $g_k^{\text{ст}}$ , если речь идет о мольной величине. Интересно, что температура при этом может быть любой: все равно будет считаться, что газ находится в стандартном состоянии.

Если принять давление  $p_1$  за стандартное давление, то уравнение (2.4) можно записать так:

$$G_k(p, T) = G_k^{\text{ст}}(p^{\text{ст}}, T) + n_k RT \ln \frac{p}{p^{\text{ст}}}.$$

Конечно, очень важен выбор стандартного давления. Логично выбрать какое-то наиболее общее давление, обычно это 1 атм (или 1 бар). Иногда это давление указывают в тексте, но часто используют такой прием: не указывая стандартное давление словами, просто пишут обозначение размерности  $[p]$ :

$$G_k(p, T) = G_k^{\text{ст}}(T) + n_k RT \ln \frac{p}{[p]}.$$

Часто удобнее использовать не полные энергии Гиббса идеального газа вида  $k$ , а мольные энергии Гиббса. Их можно вычислить по формулам

$$g_k = \frac{G_k}{n_k} \quad \text{или} \quad g_k = \left( \frac{\partial G_k}{\partial n_k} \right)_{p, T}. \quad (2.5)$$

Последняя формула в (2.5) отражает концепцию мольных величин, согласно которой мольная величина — это частная производная любой термодинамической функции по числу молей компонента  $k$  в условиях постоянства температуры и давления.

При выводе фундаментального уравнения Гиббса было получено:

$$\mu_k = \left( \frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{p, S, n_j} = \left( \frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{V, S, n_j} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{V, T, n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_j}.$$

Химический потенциал, как частная производная термодинамической функции по числу молей компонента  $k$ , только в одном случае совпадает с мольной величиной этой функции. А именно химический потенциал, выраженный через энергию Гиббса, совпадает с мольной энергией Гиббса:

$$g_k = \left( \frac{\partial G_k}{\partial n_k} \right)_{p, T} = \mu_k.$$

Надо заметить, что исторически выражение для мольной энергии Гиббса чистого идеального газа вида  $k$  принято записывать следующим образом:

$$g_k^{\text{о, ид}}(p, T) = g_k^x(T) + RT \ln \frac{p}{[p]}, \quad (2.6)$$

где  $g_k^{\text{о, ид}}(p, T)$  — мольная энергия Гиббса чистого идеального газа вида  $k$ , зависящая от давления и температуры;  $g_k^x(T)$  — стандартная мольная энергия Гиббса чистого идеального газа вида  $k$  при выбранном давлении. Если давление уже выбрано, то  $g_k^x(T)$  зависит только от температуры и не зависит от давления в системе.

С учетом вышесказанного уравнение зависимости мольной энергии Гиббса от давления и температуры можно записать и через химический потенциал чистого вещества  $k$ , так как, как было показано ранее, мольная энергия Гиббса и химический потенциал вещества  $k$  совпадают.

$$\mu_k^{\text{о, ид}}(p, T) = \mu_k^x(T) + RT \ln \frac{p}{[p]}, \quad (2.7)$$

где  $\mu_k^{\text{о, ид}}(p, T)$  — химический потенциал чистого идеального газа вида  $k$ ;  $\mu_k^x(T)$  — стандартный химический потенциал чистого идеального газа вида  $k$ .

Уравнение (2.7) — это выражение для химического потенциала чистого идеального газа вида  $k$ . Оно показывает, как химический потенциал чистого идеального газа вида  $k$  зависит от давления и температуры.

Возвращаясь к определению идеального газа в физической химии, отметим, что идеальным называется такой газ, для химического потенциала которого зависимость от давления и температуры выражается уравнением

$$\mu_k^{\text{о, ид}}(p, T) = \mu_k^{\text{x}}(T) + RT \ln \frac{p}{[p]}.$$

### 2.1.2. Соотношения между термодинамическими функциями идеального газа

Для системы, представляющей собой идеальный газ, хорошо известно уравнение состояния:

$$pV = nRT \quad \text{или} \quad pv = RT.$$

В химической термодинамике основное уравнение, используя которое, находят все термодинамические характеристики — это зависимость мольной энергии Гиббса чистого газа вида  $k$  от температуры и давления:

$$g_k^{\text{о, ид}}(p, T) = g_k^{\text{x}}(T) + RT \ln \frac{p}{[p]}.$$

Используя это выражение, можно найти различные термодинамические функции. Найдем изменение мольной энергии Гиббса идеального газа вида  $k$  при переходе газа из состояния 1 ( $p_1, T_1$ ) в состояние 2 ( $p_2, T_2$ ):

$$\Delta g_k^{\text{o}} = (g_k^{\text{o}})_2 - (g_k^{\text{o}})_1.$$

Полное изменение энергии Гиббса идеального газа вида  $k$ :  $\Delta G_k^{\text{o}} = n\Delta g_k^{\text{o}}$ .

Так как мольная энтропия чистого идеального газа через производную по температуре связана с мольной энергией Гиббса:

$$\left( \frac{\partial g_k^{\text{o}}}{\partial T} \right)_p = -s_k^{\text{o}},$$

то, подставив выражение для мольной энергии Гиббса в частную производную, получим

$$s_k^o = - \left[ \frac{\partial \left( g_k^x(T) + RT \ln \frac{p}{[p]} \right)}{\partial T} \right]_p = - \left( \frac{\partial g_k^x(T)}{\partial T} \right) - R \ln \frac{p}{[p]} = s_k^x(T) - R \ln \frac{p}{[p]}.$$

Полученное соотношение свидетельствует о том, что энтропия идеального газа будет зависеть и от температуры и от давления:  $s_k^{o, \text{ид}} = f(p, T)$ .

Как рассчитать это изменение? Изменение мольной энтропии идеального газа вида  $k$  при переходе его из состояния 1 ( $p_1, T_1$ ) в состояние 2 ( $p_2, T_2$ ) вычисляется с использованием интеграла:

$$\begin{aligned} \Delta s_k^o &= \int_1^2 ds_k^o = \int_{T_1}^{T_2} ds_k^o + \int_{p_1}^{p_2} ds_k^o, \\ \Delta s_k^o &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_{p,k}^o(T)}{T} dT + \int_{p_1}^{p_2} \left( -\frac{R}{p} dp \right) = \\ &= a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{c'}{2} \left( \frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right) - R \ln \frac{p_2}{p_1}. \end{aligned}$$

Для нахождения энтальпии идеального газа вида  $k$  применим уравнение Гиббса — Гельмгольца, записав его в терминах мольных характеристик чистого идеального газа вида  $k$ :

$$h_k^o = g_k^o - T \left( \frac{\partial g_k^o}{\partial T} \right)_p.$$

Подставив в выражение для вычисления энтальпии чистого идеального газа вида  $k$  уравнение для мольной энергии Гиббса этого газа, получим

$$\begin{aligned} h_k^o &= g_k^x(T) + RT \ln \frac{p}{[p]} - T \left( \frac{\partial g_k^x(T)}{\partial T} \right)_p - T \left( \frac{\partial RT \ln \frac{p}{[p]}}{\partial T} \right)_p = \\ &= g_k^x(T) - T(-s_k^x(T)) + RT \ln \frac{p}{[p]} - TR \ln \frac{p}{[p]}. \end{aligned}$$



После преобразований и сокращений равных слагаемых с разными знаками приходим к выводу, что энтальпия чистого идеального газа вида  $k$  не зависит от давления и определяется только температурой:

$$h_k^{\text{о,ид}} = g_k^x(T) + Ts_k^x(T) = h_k^x(T) = f(T).$$

Вычисление изменения мольной энтальпии чистого идеального газа вида  $k$  при переходе его из состояния 1 ( $p_1, T_1$ ) в состояние 2 ( $p_2, T_2$ ) можно произвести по формуле

$$\begin{aligned}\Delta h_k^{\text{о}} &= \int_1^2 c_{p,k}^{\text{о}}(T) dT, \\ \Delta h_k^{\text{о}} &= \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2 + c'T^{-2}) dT = \\ &= a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) - c' \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).\end{aligned}$$

Мольный объем чистого идеального газа вида  $k$  тоже можно найти, исходя из термодинамических соотношений:

$$\begin{aligned}\left( \partial g_k^{\text{о}} / \partial p \right)_T &= v_k^{\text{о}}, \\ v_k^{\text{о}} &= v_k^x(T) + RT \frac{1}{p} = f(p, T).\end{aligned}$$

Мольную внутреннюю энергию чистого идеального газа вида  $k$  найдем из определительного выражения для энтальпии, используя ранее найденную зависимость мольного объема от давления и температуры:

$$H = U + pV; \quad u_k^{\text{о}} = h_k^{\text{о}} - pv_k^{\text{о}}; \quad u_k^{\text{о}} = h_k^x - pv_k^x - RT = u_k^x - RT.$$

Получается, что и внутренняя энергия чистого идеального газа вида  $k$  не зависит от давления, а определяется только температурой.

Изменение внутренней энергии определяется по формуле

$$\Delta u_k^{\text{о}} = \Delta h_k^{\text{о}} - p \Delta v_k^{\text{о}} = \Delta h_k^{\text{о}} - R \Delta T.$$

Чтобы данный материал стал более понятным, рассмотрим конкретный пример вычисления изменения различных экстенсивных свойств 1 моля чистого бензола при переводе его из состояния 1 при температуре 600 К и давлении 2,5 атм в состояние 2, при котором температура равна 298 К, а давление

1 атм. Для простоты не будем писать символ чистого вещества — кружочек в верхнем правом индексе.

Получается, что газ, свойства которого можно принять близкими к свойствам идеального газа, охлаждается с понижением давления при этом. Попробуем оценить, как будут изменяться объем, теплоемкость, энтропия, энтальпия, внутренняя энергия и энергия Гиббса при таком переходе.

Величину объема можно найти из уравнения состояния идеального газа.

Мольный объем газа в состоянии 1 равен:  $v_1 = RT_1/p_1$ , мольный объем газа в состоянии 2 равен:  $v_2 = RT_2/p_2$ . Для вычисления изменения объема бензола при переводе его из состояния 1 в состояние 2 используем главное свойство объема как функции состояния: изменение не зависит от пути изменения, а равно разности между объемом в конечном состоянии и объемом в начальном состоянии:

$$\Delta v = v_2 - v_1 = R \left( \frac{T_2}{p_2} - \frac{T_1}{p_1} \right) = 8,314 \left( \frac{600}{2,5 \cdot 10^5} - \frac{298}{10^5} \right) = -4,82 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Мольный объем систем уменьшился.

Справочные данные показывают зависимость теплоемкости бензола от температуры согласно следующему температурному ряду для газового бензола:

$$c_p^g(T) = -21,09 + 0,400T - 0,000169T^2,$$

$$\Delta c_p = c_{p,2} - c_{p,1},$$

$$\begin{aligned} \Delta c_p &= 0,400(T_2 - T_1) - 0,000169(T_2^2 - T_1^2) = \\ &= 0,400(298 - 600) - 0,000169(298^2 - 600^2) = -74,97 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

Мольная изобарная теплоемкость газового бензола при таком переходе тоже уменьшилась.

При вычислении изменения энтропии учтем, что на это изменение оказывает влияние и изменение температуры и изменение давления.

$$\begin{aligned} \Delta s &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T) dT}{T} - \int_{p_1}^{p_2} R \frac{dp}{p} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{(-21,09 + 0,400T - 0,000169T^2) dT}{T} - \int_{p_1}^{p_2} R \frac{dp}{p} = \\ &= -21,09 \ln \frac{T_2}{T_1} + 0,400(T_2 - T_1) - \frac{0,000169}{2} (T_2^2 - T_1^2) - R \ln \frac{p_2}{p_1} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= -21,09 \ln \frac{298}{600} + 0,400(298 - 600) - \frac{0,000169}{2}(298^2 - 600^2) - 8,314 \ln \frac{1}{2,5} = \\
 &= -75,4 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).
 \end{aligned}$$

При таком переходе газообразного бензола, когда система охлаждается, мольная энтропия уменьшается.

Вычислим изменение энтальпии и внутренней энергии при таком переходе:

$$\begin{aligned}
 \Delta h &= \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT = \int_{T_1}^{T_2} (-21,09 + 0,400 T - 0,000169 T^2) dT = \\
 &= -21,09(298 - 600) + \frac{0,400}{2}(298^2 - 600^2) - \frac{0,000169}{3}(298^3 - 600^3) = \\
 &= -37\,146 \text{ Дж/моль};
 \end{aligned}$$

$$\Delta u = \Delta h - p\Delta v = \Delta h - R\Delta T = -37\,146 - 8,314(298 - 600) = -34\,635 \text{ Дж/моль}.$$

Как следует из вычислений, и энтальпия, и внутренняя энергия системы уменьшаются. Такой пример рассмотрен не случайно. В нем конечная температура меньше начальной. Но довольно часто при вычислениях из большей температуры вычитается меньшая, при этом не учитывается, какая именно температура соответствует конечному состоянию системы.

Интересным является вычисление изменения энергии Гиббса. Тут тоже довольно часто встречаются ошибки в вычислении, связанные с недопониманием данного процесса. Так, многие студенты считают, что если по определению энергия Гиббса равна  $G = H - TS$ , то можно воспользоваться этой же формулой, только применить оператор  $\Delta$ :

$$\Delta g = \Delta h - T\Delta s.$$

А как быть при этом с температурой? Какую температуру ставить в формулу? Часто предлагают и такую неверную формулу:  $\Delta g = \Delta h - \Delta T\Delta s$ .

Изменение энергии Гиббса нужно вычислять, исходя из свойства функции состояния, т. е.

$$\begin{aligned}
 \Delta g &= g_2 - g_1 = (h_2 - T_2 s_2) - (h_1 - T_1 s_1) = \\
 &= (h_2 - h_1) - T_2 s_2 + T_1 s_1 = \Delta h - T_2 s_2 + T_1 s_1.
 \end{aligned}$$

А так как известно, что  $\Delta s = s_2 - s_1$ , то, следовательно,  $s_1 = s_2 - \Delta s$ .

Конечная расчетная формула будет иметь вид:

$$\Delta g = \Delta h - T_2 s_2 + T_1 (s_2 - \Delta s).$$

Сюда входит мольная энтропия газового бензола при условиях второго состояния, т. е. температуре 298 К и давлении 1 атм, по сути, это стандартная мольная энтропия газового бензола при 298 К. Эта величина является справочной, она равна 269,2 Дж/(моль · К).

$$\begin{aligned} \Delta g &= \Delta h - T_2 s_2 + T_1 (s_2 - \Delta s) = \\ &= -37\,146 - 298 \cdot 269,2 + 600(269,2 + 75,4) = 89\,392,4 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

На этом этапе у многих студентов возникают вопросы: а почему энтропия уменьшается, ведь она должна возрастать? А почему изменение энергии Гиббса положительно, ведь при протекании процесса эта энергия должна уменьшаться? Их возникновение связано с неполным пониманием сути законов и критериев и неумением правильно оценить условия процесса. Да, энтропия должна возрастать, но это однозначно только в условиях изолированной системы. При рассмотрении других систем ничего нельзя утверждать априори. Да, энергия Гиббса, являясь критерием самопроизвольности протекания процессов в некоторых условиях, будет при самопроизвольном процессе уменьшаться. Но это при условии постоянных переменных — давлении и температуре, что в приведенном примере не соблюдается, потому что изменяется и давление и температура.

### 2.1.3. Реальный газ. Понятие о коэффициенте фугитивности

Известно, что все свойства реальных газов будут близки к свойствам идеальных газов только тогда, когда давление мало или температура велика. Отличие свойств идеальных и реальных газов связано с наличием межмолекулярных взаимодействий в реальном газе.

Наиболее часто используется уравнение состояния реального газа — урав-

нение Ван-дер-Ваальса  $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$ . Если сравнить это уравнение

с уравнением Менделеева — Клапейрона, то становится ясным, что в случае с реальным газом получить такое же удобное уравнение для математического описания системы способом, использованным в случае идеального газа, не удастся. Когда для чистого идеального газа вида  $k$  выводили уравнение

$g_k(p, T) = g_k^x(T) + RT \ln \frac{p}{[p]}$ , использовали термодинамическое соотношение

$\left(\frac{\partial g_k^o}{\partial p}\right)_T = v_k^o$ , в которое подставляли из уравнения состояния идеального газа

выражение мольного объема. Однако выражение объема через остальные свойства системы из уравнения Ван-дер-Ваальса получается настолько сложным, что использовать его при интегрировании аналогично тому, как мы делали для идеального газа, не представляется возможным.

Конечно, при переходе от математического описания свойств идеальных газов к реальным газам хотелось бы сохранить формы выражений, полученных для идеальных систем.

Дж. Льюис предложил решить эту проблему таким способом. Чтобы использовать уравнение (2.6) для описания свойств реального газа, Льюис решил просто заменить в этом уравнении истинное давление газа  $p$  на эффективное давление, которое он назвал фугитивностью  $f$ .

Фугитивность — это, вообще говоря, не давление, а функция, зависящая от давления и температуры. Она обычно определяется таким образом, чтобы во всем исследуемом диапазоне строго выполнялось соотношение

$$g_k(p, T) = g_k^{\text{ст}}([p], T) + RT \ln \frac{f_k}{f^{\text{ст}}},$$

где  $f^{\text{ст}}$  — стандартная фугитивность, совпадающая с  $p^{\text{ст}}$  или  $[p]$ .

Принято считать, что стандартное состояние чистого реального газа вида  $k$  при любой  $T$  — это состояние гипотетического идеального газа при давлении (фугитивности) 1 бар (1 атм). Фугитивность связана с давлением формулой

$$f_k = \gamma_f p,$$

где  $f_k$  — фугитивность (летучесть);  $\gamma_f$  — коэффициент фугитивности.

Уравнение зависимости мольной энергии Гиббса чистого реального газа вида  $k$  имеет следующий вид:

$$g_k(p, T) = g_k^x(T) + RT \ln \frac{\gamma_f p}{[p]}. \quad (2.8)$$

Рассчитать величину коэффициента фугитивности можно по экспериментальным данным. Чтобы вычислить фугитивность какого-либо газа, нужно знать явную зависимость фугитивности от давления при постоянной температуре.

Продифференцируем уравнение (2.8) по давлению при постоянной температуре, опустив для простоты индекс вещества вида  $k$ :

$$g(p, T) = g^x(T) + RT \ln \frac{f}{[p]},$$

$$\left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = RT \left( \frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T.$$

С другой стороны, известно соотношение (2.1), которое в символах мольных величин для реального газа будет выглядеть так:

$$\left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v^p.$$

Следовательно, можно записать  $RT \left( \frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T = v^p$ .  
Разделим переменные:

$$d \ln f = \frac{v^p}{RT} dp. \quad (2.9)$$

При взятии интеграла в правой части уравнения можно определить летучесть газа вида  $k$  при данном давлении. Этот интеграл может быть найден разными способами, например, графически по так называемой объемной поправке  $\alpha$  реального газа. Величина  $\alpha$  равна разности между мольным объемом идеального газа, который вычисляют по уравнению Клапейрона — Менделеева, и мольным объемом реального газа, который измеряют экспериментально, т. е.

$$\alpha = \frac{RT}{p} - v^p. \quad (2.10)$$

Выразив мольный объем реального газа как  $v^p = \frac{RT}{p} - \alpha$  и подставив это выражение в уравнение (2.9), получим

$$d \ln f = \left( \frac{RT}{p} - \alpha \right) \frac{1}{RT} dp = d \ln p - \frac{\alpha}{RT} dp.$$

Проинтегрируем это уравнение в пределах между состоянием 1 и состоянием 2:

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \ln \frac{p_2}{p_1} - \int_{p_1}^{p_2} \frac{\alpha}{RT} dp.$$

Если состояние 1 выбрать таким, когда свойства реального газа будут совпадать со свойствами идеального газа, тогда после интегрирования будем иметь

$$\ln f = \ln p - \frac{1}{RT} \int_{p_0}^p \alpha dp.$$

Этот метод определения фугитивности относят к самым надежным [5, с. 183], потому что величину интеграла находят графически по площади кривой, которая построена на основании экспериментальных данных. Этим же методом можно найти и коэффициент фугитивности, представив последнее уравнение в таком виде:

$$\ln \frac{f}{p} = \ln \gamma = - \frac{1}{RT} \int_{p_0}^p \alpha dp.$$

Покажем, как работает этот теоретический метод, определив фугитивность (летучесть) изобутана при 373 К и давлении 10 атм и 25 атм. Экспериментальные данные были оформлены в виде таблицы, в которой указаны мольные объемы газа при разных давлениях, изменяющихся от 10 до 90 атм. Затем были вычислены те значения мольных объемов, которые должны были бы быть при этих же значениях давления, если бы газ вел себя как идеальный. Определенная вычислением по формуле (2.10) объемная поправка неидеального газа  $\alpha$  затем была изображена графически (рис. 2.1).

Определив размеры областей 1 и 2, т. е. взяв графически соответствующие интегралы, можно затем вычислить фугитивность изобутана и коэффициент фугитивности:

$$\int_{p_0}^{10} \alpha dp = 1598 \text{ мл} \cdot \text{атм/моль}, \quad \int_{p_0}^{25} \alpha dp = 10\,598 \text{ мл} \cdot \text{атм/моль};$$

$$\ln f_{10} = \ln 10 - \frac{1598 \cdot 10^{-3}}{0,082 \cdot 373} = 2,248, \quad f_{10} = 9,49 \text{ атм}, \quad \gamma_f = 0,949;$$

$$\ln f_{25} = \ln 25 - \frac{10598 \cdot 10^{-3}}{0,082 \cdot 373} = 2,872, \quad f_{25} = 17,68 \text{ атм}, \quad \gamma_f = 0,707.$$

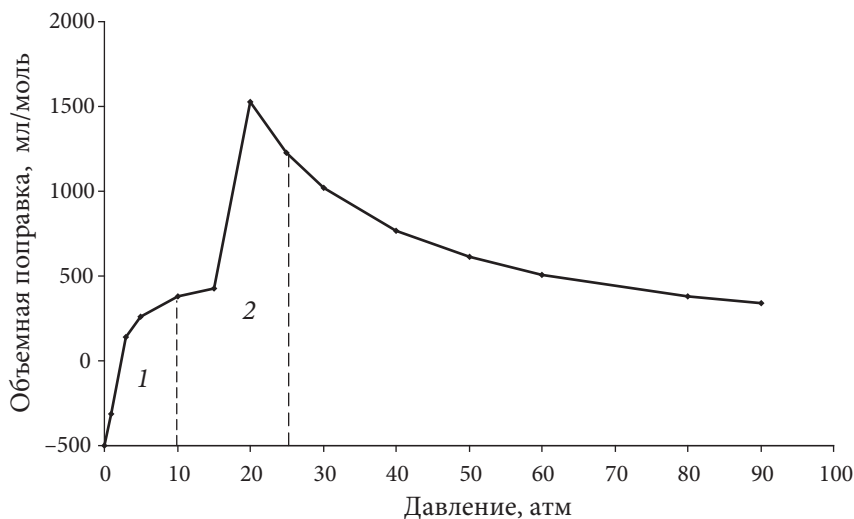


Рис. 2.1. Зависимость объемной поправки неидеального газа от давления:

1 — область, площадь которой соответствует интегралу  $\int_{P_0}^{10} \alpha dp$ ; 2 — область, площадь которой в сумме с площадью области 1 равна интегралу  $\int_{P_0}^{25} \alpha dp$

#### 2.1.4. Расчет изменений термодинамических функций при процессах в чистых конденсированных фазах

Для чистых твердых тел и жидкостей, т. е. для систем, называемых конденсированными фазами, не существует универсальных уравнений состояния, но есть приемы, которые позволяют вычислить изменения свойств таких систем. Принято соотношения между давлением, температурой и объемом конденсированных фаз выражать через коэффициенты изобарической расширяемости:

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

и коэффициенты изотермической сжимаемости:

$$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$



Рассмотрим, например, как можно найти изменение мольной энтропии любой чистой конденсированной фазы при изменении температуры и давления, т. е.  $s_k = f(p, T)$ . Здесь, как и ранее, для простоты опустим символ чистого вещества. Мольное изменение энтропии равно:

$$ds_k = \left( \frac{\partial s_k}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial s_k}{\partial p} \right)_T dp. \quad (2.11)$$

Запишем полученное ранее соотношение (1.2) в символах мольных величин для чистого конденсированного вещества  $k$ :  $\left( \frac{\partial s_k}{\partial T} \right)_p = \frac{c_{p,k}}{T}$ .

Чтобы выразить частную изотермическую производную мольной энтропии по давлению, воспользуемся соотношением Максвелла

$$\left( \frac{\partial s_k}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial v_k}{\partial T} \right)_p.$$

А учитывая, что коэффициент изобарической расширяемости можно выразить и через изменение мольного объема вещества, т. е.  $\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ , получим вместо (2.11) следующее уравнение:

$$ds_k = \frac{c_{p,k}}{T} dT - \alpha_k v_k dp.$$

Интегрирование этого уравнения приводит к соотношению

$$\Delta s = \int_{T_o}^T \frac{c_{p,k}}{T} dT - \int_{p_o}^p \alpha_k v_k(p, T) dp.$$

В полученном уравнении можно предположить, что теплоемкость конденсированной фазы не зависит от температуры и является постоянной величиной. Но зависимость мольного объема от температуры и давления нужно каким-то образом определить. Представим и эту зависимость как функцию температуры и давления:

$$dv_k = \left( \frac{\partial v_k}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial v_k}{\partial p} \right)_T dp;$$

$$\frac{\partial v_k}{v_k} = \alpha_k dT - \beta_k dp.$$

Для твердых веществ и жидкостей величины коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  малы и постоянны, поэтому интегрирование в пределах от некоторого стандартного известного значения с температурой  $T_0$  и давлением  $p_0$  до температуры  $T$  и давления  $p$  приводит к следующему выражению:

$$v_k = v_{k, T_0, p_0} \exp \left[ \int_{T_0}^T \alpha_k dT - \int_{p_0}^p \beta_k dp \right] = v_{k, T_0, p_0} \exp \left[ \alpha_k (T - T_0) - \beta_k (p - p_0) \right].$$

После подстановки выражения молярного объема чистого вещества  $k$  в выражение для вычисления изменения молярной энтропии этого вещества и интегрирования при условии  $c_{p, k} = \text{const}$  получаем

$$\Delta s_k = c_{p, k} \ln \frac{T}{T_0} + \frac{v_{k, T_0, p_0} \alpha_k}{\beta_k} \exp \left[ \alpha_k (T - T_0) \right] \left\{ \exp \left[ -\beta_k (p - p_0) \right] - 1 \right\}.$$

Также последовательно интегрируя зависимости, можно вычислить изменения других термодинамических функций чистой конденсированной фазы.

## 2.2. Гомогенные многокомпонентные системы

### 2.2.1. Способы выражения концентраций растворов

Гомогенная система — это такая система, в которой все образующие ее вещества находятся в одной фазе. Это может быть гомогенная жидкая система, гомогенная газообразная система или гомогенная твердая система.

Примером однокомпонентной гомогенной системы является любое чистое вещество. Если компонентов в гомогенной системе больше одного, то такая система называется раствором. Вещества, которые образуют раствор, принято называть компонентами раствора. Если раствор состоит из двух веществ, то он называется бинарным, или двухкомпонентным. Обычно компоненты раствора делятся на два вида: растворитель и растворенное вещество. Это деление условно, ведь и тот и другой компонент можно рассматривать и в качестве растворителя, и в качестве растворенного вещества. Обычно все свойства компонента, который условно относят к растворителю, обозначают нижним

индексом 1, а свойства компонента, который условно относят к растворенному веществу, обозначают индексом 2.

Качественная характеристика понятия «состав раствора» заключается в указании природы компонентов, а количественная характеристика этого понятия содержит информацию о концентрации компонентов в растворе. Имеются различные способы выражения концентрации.

Наиболее часто в физической химии применяется мольная доля компонента  $k$ , равная отношению числа молей компонента  $k$  в общему числу молей в системе:

$$N_k = \frac{n_k}{\sum_k n_k} = \frac{n_k}{n}.$$

Мольные доли компонентов входят в некоторые физико-химические законы. Чаще всего в физической химии, когда говорят «состав раствора», подразумевают именно мольную долю одного из компонентов. Причем если раствор бинарный, мольную долю другого компонента указывать не нужно, она легко и однозначно определяется, потому что между мольными долями компонентов бинарного раствора существует уравнение связи

$$N_1 + N_2 = 1.$$

Следует отметить, что иногда при изучении некоторых систем удобнее использовать массовую долю компонента  $k$ :

$$\varphi_k = \frac{m_k}{\sum_k m_k} = \frac{m_k}{m}.$$

Если система состоит из двух компонентов, то для нее также справедливо уравнение связи  $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$ , поэтому для указания состава раствора достаточно привести одну массовую долю.

Часто при характеристике растворов применяется такая концентрация, как молярность ( $c$ ), которая находится как отношение числа молей компонента  $k$  к общему объему:

$$c_k = \frac{n_k}{V}.$$

Если взять отношение массы компонента  $k$  к общему объему системы ( $\text{кг/м}^3$ ), то получится концентрация в шкале плотности массы  $\rho_k = \frac{m_k}{V}$ .

Очевидно, что концентрацию одного и того же раствора можно выразить различными способами. Пусть, например, имеется соотношение, в которое нужно подставить массовые доли компонентов раствора, а у нас по условию задачи

имеются мольные доли. Поэтому мольные доли нужно перевести в массовые доли компонентов. В бинарном растворе это сделать довольно просто:

$$\varphi_2 = \frac{m_2}{m} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = \frac{n_2 M_2}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = \frac{N_2 M_2}{N_1 M_1 + N_2 M_2}.$$

Если, наоборот, нужно перевести массовые доли в мольные, то следует воспользоваться формулой

$$N_2 = \frac{n_2}{n} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m_2 / M_2}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2} = \frac{\varphi_2 / M_2}{\varphi_1 / M_1 + \varphi_2 / M_2}.$$

Для количественного описания характеристик растворов можно использовать интенсивные и экстенсивные переменные.

*Интенсивными* свойствами веществ и систем называются такие свойства, значения которых не зависят от массы. Это могут быть температура, давление, все мольные и удельные свойства и т. д. *Экстенсивными* свойствами веществ и систем называются такие свойства, значения которых пропорциональны числу частиц, т. е. зависят от массы и обладают свойством аддитивности. К экстенсивным свойствам относятся:

- объем раствора ( $V$ );
- число молей компонента вида  $k$  ( $n_k$ );
- общее число молей в растворе ( $n$ );
- масса компонента  $k$  и общая масса раствора ( $m_k$  и  $m$ );
- термодинамические функции: энтальпия ( $H$ ), энтропия ( $S$ ), энергия Гиббса ( $G$ ), внутренняя энергия ( $U$ ).

Известно, что при делении одного экстенсивного свойства системы на другое экстенсивное свойство частное от деления становится интенсивным свойством, не зависящим от массы. Если разделить, например, объем чистого вещества  $k$  на число молей этого вещества, то получится мольный объем чистого вещества  $k$ :

$$v_k^o = \frac{V_k^o}{n_k^o},$$

где  $n_k^o$  — число молей чистого вещества  $k$ ;  $V_k^o$  — объем чистого вещества  $k$ .

Если разделить массу чистого вещества  $k$  на число молей чистого вещества  $k$ , то получится молярная масса чистого вещества  $k$ :

$$M_k = \frac{m_k^o}{n_k^o},$$

где  $m_k^o$  — масса чистого вещества  $k$ .

И мольный объем, и мольная масса относятся к интенсивным величинам. Понятие мольного объема существует не только для чистого вещества, но и для раствора. Следует отметить, что когда речь идет о свойстве всего раствора, то никаких индексов писать не принято. Так, мольный объем раствора равен отношению полного объема раствора к числу молей всего раствора:

$$v = \frac{V}{n},$$

где  $n$  — общее число молей в растворе;  $V$  — объем раствора. Мольный объем раствора относится к интенсивным свойствам.

Общее число молей в растворе является экстенсивным свойством и будет равно сумме всех чисел молей компонентов раствора:  $n = \sum_k n_k$  ( $k = 1, 2, \dots, K$ ).

Мольная масса раствора равна отношению массы раствора к числу молей:

$$M = \frac{m}{n},$$

где  $m$  — масса раствора. Это тоже интенсивная величина.

Если мы находимся на стадии приготовления бинарного раствора, то мы, естественно, знаем массы чистых веществ, которые использовали при приготовлении раствора: масса первого чистого вещества  $m_1$ , масса второго чистого вещества  $m_2$ . Масса системы, состоящей из нескольких частей, будет равна сумме масс каждой из этих частей:

$$m = \sum_k m_k \quad (k = 1, 2, \dots, K),$$

$$m = m_1 + m_2.$$

Располагая данными о массе каждого компонента раствора и о его мольной массе, нетрудно найти число молей каждого компонента. Число молей — это экстенсивная величина, и общее число молей в бинарном растворе будет равно:

$$n = n_1 + n_2.$$

Мольную массу двухкомпонентного раствора найдем следующим образом:

$$M = \frac{m}{n} = \frac{m_1 + m_2}{n_1 + n_2}.$$

Но если нам неизвестна масса чистых веществ, взятых для создания раствора, зато известна массовая или мольная доля одного из компонентов рас-

твора, то вычисление молярной массы раствора нужно производить по следующим соотношениям:

$$M = \frac{m_1 + m_2}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{1}{\frac{m_1}{M_1(m_1 + m_2)} + \frac{m_2}{M_2(m_1 + m_2)}} = \frac{1}{\frac{\varphi_1}{M_1} + \frac{\varphi_2}{M_2}} = \frac{1}{\frac{1 - \varphi_2}{M_1} + \frac{\varphi_2}{M_2}},$$

$$M = \frac{m}{n} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 + n_2} = N_1 M_1 + N_2 M_2 = (1 - N_2) M_1 + N_2 M_2.$$

Если какое-либо экстенсивное свойство системы мы разделим на массу системы, то получим удельное свойство системы. Пусть рассматриваемая система является чистым веществом вида  $k$ , а рассматриваемое свойство — объем этого чистого вещества. Тогда при делении получается удельный объем чистого вещества вида  $k$ :

$$v_{\text{уд}, k}^{\circ} = \frac{V_k^{\circ}}{m_k^{\circ}}.$$

Величина, обратная удельному объему, называется плотностью массы чистого вещества  $k$ :

$$v_{k, \text{уд}}^{\circ} = \frac{1}{\rho_k^{\circ}}; \quad \rho_k^{\circ} = \frac{m_k^{\circ}}{V_k^{\circ}}.$$

Между удельным и молярным объемами чистого вещества вида  $k$  существует такое соотношение:

$$v_k^{\circ} = M_k v_{k, \text{уд}}^{\circ}.$$

Такие же соотношения будут справедливыми, если рассматривать свойства не какого-либо чистого вещества, а раствора. Так, удельный объем раствора, с одной стороны, равен полному объему раствора, деленному на массу раствора, а с другой стороны, это величина, обратно пропорциональная плотности массы раствора:

$$v_{\text{уд}} = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho},$$

где  $\rho$  — плотность массы раствора. Между молярным и удельным объемами раствора существует следующая зависимость:  $v = M v_{\text{уд}}$ . Однако свойства вещества в растворе, т. е. свойства каждого компонента в растворе, будут описываться иными соотношениями.

### 2.2.2. Свойства компонентов в растворах

Для описания свойств компонентов в растворе используется концепция парциальных мольных свойств. Чтобы понять, что же такое парциальное мольное свойство компонента раствора, рассмотрим ситуацию, когда из двух чистых веществ 1 и 2 был приготовлен двухкомпонентный раствор. Число молей первого вещества  $n_1$ , второго  $n_2$ . Условимся, что оба вещества имеют одно агрегатное состояние — жидкое, у них одна температура и в системе одинаковое давление.

Каждое из этих чистых веществ характеризуется своими интенсивными и экстенсивными свойствами. Рассмотрим некое обобщенное экстенсивное свойство  $E$  (это может быть объем, теплоемкость, энтальпия, энтропия и т. д.). Полное экстенсивное свойство чистого вещества 1 равно  $E_1^o$ , мольное свойство чистого вещества 1 равно  $e_1^o$ , и между ними справедливо соотношение

$$e_1^o = \frac{E_1^o}{n_1}.$$

Полное экстенсивное свойство чистого вещества 2 равно  $E_2^o$ , мольное свойство чистого вещества 2 равно  $e_2^o$ , и между ними тоже справедливо соотношение

$$e_2^o = \frac{E_2^o}{n_2}.$$

Когда чистые вещества 1 и 2 образуют раствор, то они уже являются компонентами раствора — компонентом 1 и компонентом 2.

Свойства чистого вещества в основном определяется силами взаимодействия между этими частицами вещества.

Обозначим силы взаимодействия в чистом веществе 1 в общем виде  $F_{1-1}$ , а силы межмолекулярного взаимодействия в чистом веществе 2 —  $F_{2-2}$ . Отметим, что в рассматриваемом растворе не протекает химическая реакция, компоненты просто смешиваются. Но при этом обязательно появляются иные, новые силы межмолекулярного взаимодействия. Обозначим их  $F_{1-2}$ . Следовательно, можно ожидать, что свойства каждого вещества, когда оно становится компонентом раствора, будут другими, чем они были, когда этот компонент был чистым веществом.

Получается, что состояние любого компонента  $k$  в растворе нельзя описать свойствами и функциями, присущими чистому компоненту  $k$ . Именно поэтому для описания свойств компонентов в растворе вводится понятие *парциальных мольных свойств компонента*.

Парциальное мольное свойство компонента  $k$  в растворе — это частная производная полного свойства по числу молей этого компонента при постоянных значениях давления, температуры и числа молей других компонентов. Индекс  $n_j$  относится ко всем компонентам, кроме  $k$ :

$$e_k = \left( \frac{\partial E}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_j}. \quad (2.12)$$

Поддерживать постоянство температуры можно, проводя измерения парциальной мольной величины в термостатируемой системе. В качестве давления удобно рассматривать атмосферное давление, поэтому оно будет постоянным. А постоянство состава можно поддержать двумя способами:

- 1) прибавить 1 моль компонента к бесконечно большому количеству раствора данного состава;
- 2) прибавить к конечному количеству раствора бесконечно малое количество компонента и пересчитать полученное изменение свойств на 1 моль прибавленного вещества.

Важно понимать, что парциальная мольная величина характеризует изменение какого-либо свойства, наблюдаемое при образовании раствора, по сравнению со свойством в чистом виде. Парциальный мольный объем — это изменение объема, парциальная мольная энтальпия — изменение энтальпии и т. д. Так как парциальные мольные величины равны изменению свойств, то неудивительно, что эти величины, могут принимать необычные значения. Так, величина парциального мольного объема может быть отрицательной, тогда как величина мольного объема отрицательной быть не может. Иногда считают, что парциальный мольный объем компонента  $k$  представляет собой некий «кажущийся» объем, который данный компонент занимает в растворе при постоянных  $T$  и  $p$ . Понятно, что этот объем в общем случае отличается от истинного объема этого компонента в чистом виде при тех же условиях.

Нужно понимать еще одно важное отличие парциального мольного свойства от просто мольного свойства. Для иллюстрации этого отличия проанализируем рис. 2.2, на котором изображена зависимость общего свойства, в данном случае объема раствора, от числа молей второго компонента.

В точке  $A$  полный объем раствора равен  $V_{(A)}$ . Величину мольного объема раствора найдем как частное от деления полного объема на общее число молей:

$$v_{(A)} = \frac{V_{(A)}}{n_{2(A)} + n_1}.$$



А вот парциальный мольный объем нужно находить по-другому. По определению парциальное мольное свойство — это частная производная от рассматриваемой функции в определенной точке по числу молей второго (в данном случае) компонента. А частная производная по своему геометрическому смыслу есть угловой коэффициент касательной, проведенной в этой точке. Очевидно, что угловые коэффициенты касательных, проведенных к разным составам раствора, будут разными.

Этот факт оказывает влияние на расчетные соотношения между свойствами раствора. Если обозначить в самом общем виде полное экстенсивное свойство некоторого раствора  $E$ , а мольное экстенсивное свойство раствора — строчной буквой этого же символа, т. е.  $e$ , то между этими свойствами справедливо соотношение

$$e = \frac{E}{n}$$

Но мольный объем раствора нельзя вычислить просто суммированием мольных объемов чистых веществ, потому что свойства каждого компонента в растворе не такие, как у чистого вещества. А поскольку парциальные мольные свойства компонентов будут разными в зависимости от состава раствора, то при вычислении мольного объема раствора тоже нужно учитывать этот состав, а не просто суммировать парциальные мольные свойства компонентов.

Формула (2.12) может быть применена к любому экстенсивному свойству  $E$ . Это экстенсивное свойство однородной системы, которая в общем виде может содержать  $k$  компонентов. Выберем в качестве переменных состояния температуру, давление и числа молей всех компонентов:  $E = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_k)$ . Если давление и температура постоянны, то экстенсивное свойство будет зависеть только от состава:  $E_{p,T} = f(n_1, n_2, \dots, n_k)$ .

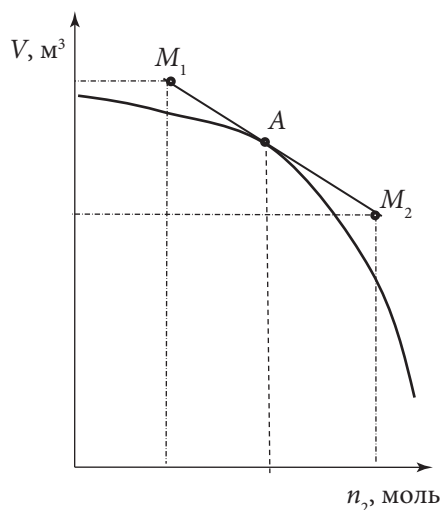


Рис. 2.2. Зависимость полного объема раствора от числа молей второго компонента ( $p, T, n_1 = \text{const}$ )

Запишем выражение полного дифференциала для этого случая:

$$dE_{p,T} = \left( \frac{\partial E}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_j} dn_1 + \left( \frac{\partial E}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_j} dn_2 + \dots + \left( \frac{\partial E}{\partial n_k} \right)_{p,T,n_j} dn_k.$$

Но коэффициенты, стоящие перед дифференциалами чисел молей каждого компонента, — это парциальные мольные экстенсивные свойства этих компонентов, т. е. можно записать

$$dE_{p,T} = e_1 dn_1 + e_2 dn_2 + \dots + e_k dn_k,$$

или 
$$dE_{p,T} = \sum_k e_k dn_k.$$

Интегрирование приводит к очень важному соотношению

$$E_{p,T} = \sum_k e_k n_k, \quad (2.13)$$

которое свидетельствует о том, что любая экстенсивная величина является величиной аддитивной. Она равна сумме вкладов  $E_k$ , каждый из которых представляет собой произведение парциального мольного свойства компонента  $k$  на число молей этого компонента, и полное свойство раствора можно представить как

$$E_{p,T} = \sum_k E_k.$$

Проводить вычисления с парциальными мольными величинами, характеризующими свойства компонентов в растворе, можно, используя все полученные в термодинамике уравнения, потому что термодинамические уравнения, справедливые для чистых веществ, также справедливы и для парциальных мольных свойств.

Наиболее простые соотношения получаются, если раствор содержит два компонента. Тогда полное свойство равно:

$$E = e_1 n_1 + e_2 n_2. \quad (2.14)$$

Разделив это выражение почленно на общее число молей ( $n$ ), получим

$$\frac{E}{n} = e_1 \frac{n_1}{n} + e_2 \frac{n_2}{n}.$$

Анализ полученного соотношения показывает, что в левой части расположено мольное свойство всего раствора  $e$ , а в правой части отношение чисел молей каждого компонента на общее число молей дает нам мольные доли компонентов, т. е.

$$e = e_1 N_1 + e_2 N_2. \quad (2.15)$$

Выражения (2.14) и (2.15) являются основными расчетными формулами для математического описания свойств раствора. Запишем их для некоторых экстенсивных свойств в бинарном растворе.

Объем раствора  $V = v_1 n_1 + v_2 n_2$ ; энтропия раствора  $S = s_1 n_1 + s_2 n_2$ ; энтальпия раствора  $H = h_1 n_1 + h_2 n_2$ .

Мольный объем раствора  $v = v_1 N_1 + v_2 N_2$ ; мольная энтропия раствора  $s = s_1 N_1 + s_2 N_2$ ; мольная энтальпия раствора  $h = h_1 N_1 + h_2 N_2$ ; мольная масса раствора  $M = M_1 N_1 + M_2 N_2$ .

Для концепции парциальных мольных величин большое значение имеет уравнение Гиббса — Дюгема. Если продифференцировать уравнение (2.13), то получим следующую сумму:

$$dE_{p,T} = \sum_k e_k dn_k + \sum_k n_k de_k. \quad (2.16)$$

Сопоставляя выражение (2.16) с уравнением (2.13), можно сделать вывод, что одно из слагаемых этой суммы должно быть равно нулю:

$$\sum_k n_k de_k = 0. \quad (2.17)$$

Разделив все члены соотношения (2.17) на сумму чисел молей ( $\sum_k n_k = n$ ), получим

$$\sum_k N_k de_k = 0. \quad (2.18)$$

Уравнения (2.17) и (2.18) называются уравнениями Гиббса — Дюгема. Они показывают, что при постоянных давлении и температуре и произвольном изменении состава парциальные мольные величины не являются полностью независимыми.

Запишем уравнение Гиббса — Дюгема (2.18) для бинарного раствора в следующем виде:

$$N_1 de_1 = -N_2 de_2.$$

Продифференцируем полученное соотношение по мольной доле второго компонента:

$$\frac{de_1/dN_2}{de_2/dN_2} = -\frac{N_2}{N_1}.$$

Из этого уравнения видно, что если на кривой зависимости парциального мольного свойства одного компонента от мольной доли второго компонента наблюдается максимум, то при этой же мольной доле на кривой для второго компонента будет минимум; с изменением состава интенсивнее меняются свойства того компонента, которого в растворе меньше.

В первой главе было рассмотрено понятие характеристических функций и в самом общем виде приведены примеры их использования. В данной главе мы повторим эту сложную тему, тем самым закрепив и расширив употребление понятия характеристических функций, используя их для парциальных мольных свойств компонентов системы, а именно получим выражения для парциальных мольных величин следующих свойств: энергии Гиббса  $g_k$ , энтропии  $s_k$ , объема  $v_k$ , энтальпии  $h_k$ , изобарной теплоемкости  $c_{p,k}$ .

В качестве характеристической функции будем использовать химический потенциал данного компонента  $\mu_k$  и частные производные химического по-

тенциала компонента вида  $\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T}\right)_{p, n_j}$  и  $\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial p}\right)_{T, n_j}$ .

Парциальная мольная энергия Гиббса по определению равна частной производной энергии Гиббса по числу молей компонента  $k$  при постоянных

давлении, температуре и остальном (кроме  $k$ ) составе:  $g_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p, T, n_j}$ .

При выводе фундаментального уравнения Гиббса эта же частная производная была названа химическим потенциалом компонента  $k$ , т. е.

$\left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p, T, n_j} = \mu_k$ , следовательно, получаем  $g_k = \mu_k$ .

Парциальная мольная энтропия компонента  $k$  может быть выражена как

$$s_k = \left(\frac{\partial S}{\partial n_k}\right)_{p, T, n_j}.$$

Если привлечь сюда соотношение Максвелла (соотношение взаимности), то видно, что  $\left(\frac{\partial S}{\partial n_k}\right)_{p,T,n_j} = -\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T}\right)_{p,n_j}$ , а это означает, что  $s_k = -\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T}\right)_{p,n_j}$ .

Для выражения парциального мольного объема компонента  $k$  поступим аналогичным образом: сравним выражение этого объема по концепции пар-

циальных мольных величин, т. е.  $v_k = \left(\frac{\partial V}{\partial n_k}\right)_{p,T,n_j}$ , и то, что получается при ис-

пользовании соотношения взаимности:  $\left(\frac{\partial V}{\partial n_k}\right)_{p,T,n_j} = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial p}\right)_{T,n_j}$ .

В результате получаем, что парциальный мольный объем компонента  $k$  равен:  $v_k = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial p}\right)_{T,n_j}$ .

Определительное соотношение для энергии Гиббса  $G = H - TS$ , если его записать в терминах мольных величин и выразить в явном виде энтальпию, приводит к выражению  $h_k = g_k + Ts_k$ . Привлекая ранее выведенные соотношения, получаем выражение для парциальной мольной энтальпии компонента  $k$ :

$$h_k = \mu_k - T \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{p,n_j}.$$

А если учесть одно из определительных выражений для мольной изобарной теплоемкости  $c_{p,k} = T \left( \frac{\partial s_k}{\partial T} \right)_{p,n_j}$  и располагая уже полученной ранее пар-

циальной мольной энтропией  $s_k = \left( \frac{\partial S}{\partial n_k} \right)_{p,T,n_j}$ , можно мольную изобарную

теплоемкость тоже выразить через химический потенциал компонента  $k$ :

$$c_{p,k} = -T \left( \frac{\partial^2 \mu_k}{\partial T^2} \right)_{p,n_j}.$$

В физической химии понятие химического потенциала играет очень важную роль. Именно через химический потенциал, а также частные производные

химического потенциала по его естественным переменным можно выразить все необходимые парциальные мольные свойства компонента  $k$  какой-либо системы.

### 2.2.3. Определение парциальных мольных величин

Взаимосвязи между соотношениями, характеризующими свойства компонентов раствора, были приведены в п. 2.2.2. Следует отметить, что нужно уметь находить эти свойства экспериментально, так как их невозможно свести в таблицы из-за очень большого объема данных, ведь парциальные мольные свойства зависят от составов растворов. Этот вопрос важен еще и потому, что парциальными мольными бывают не только такие свойства, как объем, энтропия, энтальпия или теплоемкость. Далее будут рассмотрены функции смешения и избыточные функции. Эти функции тоже характеризуются понятием «парциальные мольные функции смешения» и «парциальные мольные избыточные функции», поэтому методы определения парциальных мольных величин имеют большое значение [6, с. 61–64].

1. *Определение парциальных мольных величин по зависимости полного свойства раствора от числа молей одного из компонентов в условиях постоянства остального состава*

Рассмотрим эти методы на примере определения парциальных мольных объемов бинарного раствора. Другие парциальные мольные свойства (парциальные мольные теплоемкости, энтальпии, энтропии и т. д.) будут находиться аналогично. Пусть экспериментально получена зависимость полного объема бинарного раствора от числа молей одного из компонентов (например, второго). Понятно, что эта зависимость получена в серии опытов, в которых постоянны давление, температура и число молей другого компонента. Обычно эта серия готовится таким образом: в несколько мерных стаканов добавляется одно и то же количество первого компонента. В эти же стаканы вводится определенное количество второго компонента: в каждый стакан разное. Измеряется полный объем. Числа молей первого и второго компонента нетрудно вычислить. Таким образом, можно получить зависимость полного объема от числа молей второго компонента. Согласно определительному выражению для парциальной мольной величины, парциальный мольный объем второго компонента определяется как частная производная зависимости  $V = f(n_2)$  в том составе раствора, в котором нам нужно определить парциальное мольное свойство:

$$v_2 = \left( \frac{dV}{dn_2} \right)_{p, T, n_1}.$$

Если зависимость полного экстенсивного свойства от числа молей одного компонента (например, второго) дана в виде таблицы, то нужно представить табличные данные в виде графика и определить угловой коэффициент касательной к кривой зависимости  $V = f(n_2)$  в интересующей нас по составу раствора точке. Такой график изображен на рис. 2.2. Парциальный мольный объем определяется в точке А. Для этого к зависимости в этой точке проведена касательная. Затем на касательной взяты две произвольные точки  $M_1$  и  $M_2$  и определены их координаты. Угловой коэффициент касательной численно равен тангенсу угла наклона этой касательной к положительному направлению оси, т. е. он может быть найден как

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{V_{(M_1)} - V_{(M_2)}}{n_{2(M_1)} - n_{2(M_2)}}.$$

Но, с другой стороны, угловой коэффициент касательной равен частной производной функции  $V = f(n_2)$  в той точке, к которой проведена касательная:

$$\left( \frac{dV}{dn_2} \right)_{p, T, n_1} = \operatorname{tg} \alpha.$$

Получается, определив тангенс угла наклона касательной к зависимости полного объема раствора от числа молей второго компонента, мы определим парциальный мольный объем второго компонента. Парциальный мольный объем первого компонента по данному графику найти нельзя, он находится расчетным путем. Для этого используется следующая зависимость полного свойства от суммы произведений парциальных мольных свойств на числа молей компонентов:

$$V = v_1 n_1 + v_2 n_2.$$

По этому соотношению получаем, что парциальный мольный объем первого компонента равен:

$$v_1 = \frac{V - v_2 n_2}{n_1}.$$

## 2. Определение парциальных мольных величин по зависимости мольного свойства раствора от состава

С помощью данного метода определяется зависимость мольного объема раствора от состава, т. е. от мольной доли, например, второго компонента, это

выражается формулой  $v = f(N_2)$ . На рис. 2.3 изображена некоторая условная зависимость мольного объема от мольной доли второго компонента раствора: это линия  $EAF$ . Каждая точка этой кривой линии показывает, чему равен мольный объем раствора в данном составе. Если значение мольной доли второго компонента равно нулю (в точке  $E$ ), раствор представляет собой чистый первый компонент, поэтому в точке  $E$  мы имеем мольный объем чистого первого компонента. В точке  $F$  мольная доля второго компонента равна единице, значит, в растворе отсутствует первый компонент, и точка  $F$  показывает величину мольного объема чистого второго компонента. Во всех других точках кривой  $EAF$  мы имеем мольный объем раствора того состава, на который указывает мольная доля второго компонента.

Зависимость мольного объема какого-либо раствора от его состава довольно легко получить экспериментально. Для этого обычно приготавливают серию растворов с разным составом. Например, готовят растворы, мольные доли второго компонента в которых составляют 0,2; 0,4; 0,6; 0,8. Вместе с чистым первым и чистым вторым компонентами получается шесть растворов, в которых нужно найти мольный объем. Мольный объем раствора экспериментально определить

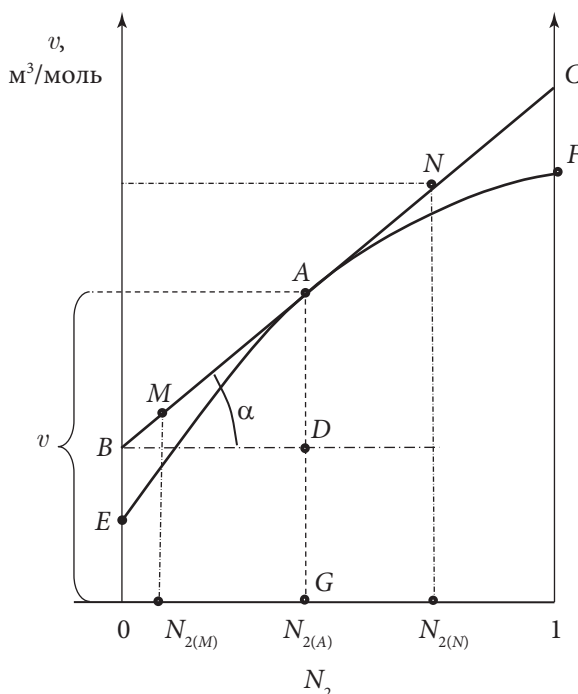


Рис. 2.3. Зависимость мольного объема раствора от состава раствора



нельзя, его можно вычислить по данным удельного объема. Формула для этого определения содержит мольную массу раствора определенного состава, ее нужно вычислять именно для данного состава:  $v = Mv_{\text{уд}}$ .

Удельный объем раствора определяют через плотность массы  $v_{\text{уд}} = \frac{1}{\rho}$ , которую измеряют экспериментально. Выведем основные формулы этого метода. Продифференцировав уравнение (2.19), связывающее мольный объем системы с суммой произведений парциальных мольных объемов на мольные доли компонентов:

$$v = v_1(1 - N_2) + v_2N_2, \quad (2.19)$$

по мольной доле второго компонента, получим

$$\frac{dv}{dN_2} = \frac{(1 - N_2)dv_1}{dN_2} + \frac{v_1d(1 - N_2)}{dN_2} + \frac{v_2dN_2}{dN_2} + \frac{N_2dv_2}{dN_2}. \quad (2.20)$$

Уравнение Гиббса — Дюгема, записанное для парциальных мольных объемов, будет иметь вид:

$$(1 - N_2)dv_1 = -N_2dv_2. \quad (2.21)$$

Теперь, подставив в числитель последнего слагаемого уравнения (2.20) вместо произведения мольной доли второго компонента на дифференциал парциального мольного объема второго компонента то, чему равно это произведение по уравнению (2.21), получим следующее соотношение:

$$\frac{dv}{dN_2} = v_2 - v_1. \quad (2.22)$$

Решая данное уравнение совместно с (2.19), получим выражения, связывающие парциальные мольные объемы компонентов бинарной смеси с мольным объемом раствора данного состава:

$$v_1 = v - N_2 \left( \frac{dv}{dN_2} \right)_{p,T}; \quad v_2 = v + (1 - N_2) \left( \frac{dv}{dN_2} \right)_{p,T}. \quad (2.23)$$

В эти выражения входит частная производная мольного объема по мольной доле второго компонента. Эта производная находится как угловой коэффициент касательной, проведенной к зависимости мольного объема от мольной доли второго компонента в определенной точке. Производная не равна

парциальному мольному объему второго компонента, она лишь позволяет его вычислить по формулам (2.23).

Парциальные мольные объемы первого и второго компонентов определяются в растворе, состав которого соответствует точке А. К зависимости мольного объема в точке А проводится касательная, затем на ней произвольно выбираются две точки ( $M$  и  $N$ ) и определяются их координаты. По этим данным вычисляется тангенс угла наклона касательной:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{v_{(M)} - v_{(N)}}{N_{2(M)} - N_{2(N)}}.$$

Этот тангенс численно равен угловому коэффициенту касательной, что дает нам возможность определить величину  $\left( \frac{dv}{dN_2} \right)_{p,T}$ , а затем по (2.23) вычислить парциальные мольные объемы. Методом мольного объема можно вычислить парциальные мольные объемы обоих компонентов.

### 3. Метод Розебома (или метод отрезков)

Из анализа рис. 2.3 и уравнений (2.23) видно, что касательная к зависимости  $v = f(N_2)$  отсекает на левой оси ординат отрезок, равный парциальному мольному объему первого компонента в растворе концентрации  $N_2$ , а на правой оси — отрезок, равный парциальному мольному объему второго компонента в растворе той же концентрации.

Из построений на рис. 2.3 видно, что  $AG = AD + DG$ ;  $DG = EO$ ;

$$v = N_2 \operatorname{tg} \alpha + EO = N_2 \left( \frac{\partial v}{\partial N_2} \right)_{p,T} + EO;$$

$$EO = v - N_2 \left( \frac{\partial v}{\partial N_2} \right)_{p,T}.$$

Значит,  $EO = v_1$ .

$$F1 = AG + G1 \operatorname{tg} \alpha; \quad F1 = v + (1 - N_2) \left( \frac{\partial v}{\partial N_2} \right)_{p,T}.$$

Следовательно,  $F1 = v_2$ .

Парциальные мольные объемы компонентов равны отрезкам, которые касательная, проведенная в точке интересующего нас состава раствора, отсекает на осях координат.

### 2.2.4. Химический потенциал компонента раствора.

#### Идеальные и реальные растворы

Основой для математического описания любых систем является химический потенциал, зная который, можно выразить и вычислить все остальные свойства системы. Химический потенциал чистого вещества вида  $k$  равен частным производным термодинамических функций  $U$ ,  $H$ ,  $G$ ,  $F$  по числу молей вещества  $k$  в условиях постоянства естественных для этих функций переменных:

$$\mu_k = \left( \frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{V,S} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{p,S} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{p,T} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{V,T},$$

где  $U$ ,  $H$ ,  $G$ ,  $F$  — соответственно внутренняя энергия, энтальпия, энергии Гиббса и Гельмгольца.

Известно, что выражение для химического потенциала идеального газа имеет следующий вид:

$$\mu_k^{\text{о, ид}} = \mu_k^x + RT \ln \frac{p}{[p]}.$$

А уравнение для химического потенциала реального газа будет отличаться только выражением, стоящим под логарифмом (добавится коэффициент фугитивности  $\gamma_f$ ):

$$\mu_k^{\text{о, реал}} = \mu_k^x + RT \ln \frac{p\gamma_f}{[p]}.$$

Когда речь идет о растворах, то тоже используется понятие «идеальный раствор». Определение идеального раствора в физической химии связывают с соответствием химического потенциала компонента этого раствора определенным требованиям. Идеальным принято считать такой раствор, в котором для каждого компонента при всех значениях давления ( $p$ ), температуры ( $T$ ) и мольной доли ( $N_k$ ) справедливо выражение зависимости химического потенциала компонента от состава в этом растворе  $\mu_k^{\text{ид}}$  следующего вида:

$$\mu_k^{\text{ид}} = \mu_k^{\text{ст}} + RT \ln N_k, \quad (2.24)$$

где  $\mu_k^{\text{ст}}$  — стандартный химический потенциал компонента  $k$  раствора.

Стандартный химический потенциал компонента  $k$  будет зависеть от давления и температуры.

В зависимости от того, что принимается за стандартное состояние, различают три модели идеальных растворов [2, с. 131–133]:

- идеальный газовый раствор;
- идеальный совершенный раствор;
- идеальный предельно разбавленный раствор.

В первом модельном идеальном растворе — *идеальном газовом растворе* за стандартное состояние принято состояние компонента  $k$  в виде чистого идеального газа:

$$\mu_k^{\text{ст}} = \mu_k^{\text{о, ид}}.$$

Подстановка этого выражения в соотношение (2.24) приводит к выражению химического потенциала компонента  $k$  в идеальном газовом растворе следующего вида:

$$\mu_k^{\text{ид}} = \mu_k^{\text{о, ид}} + RT \ln N_k,$$

где  $\mu_k^{\text{о, ид}}$  — стандартный химический потенциал компонента  $k$  в идеальном газовом растворе, зависящий от температуры и давления;  $N_k$  — мольная доля компонента  $k$  идеального газового раствора.

Но зависимость стандартного химического потенциала от давления и температуры для идеального газа нам известна: это уравнение (2.7), и если подставить уравнение (2.7) в соотношение (2.24) и преобразовать, то получим

$$\mu_k^{\text{ид}} = \mu_k^x + RT \ln \frac{N_k p}{[p]}. \quad (2.25)$$

Обращает на себя внимание величина, стоящая в числителе уравнения (2.25) под логарифмом — это, согласно закону Дальтона, парциальное давление газа вида  $k$ , и теперь из уравнения (2.25) получим

$$\mu_k^{\text{ид}} = \mu_k^x + RT \ln \frac{p_k}{[p]}.$$

В *идеальном совершенном растворе* за стандартное состояние любого компонента  $k$  раствора принимают его состояние в виде чистого вещества:

$$\mu_k^{\text{ст}} = \mu_k^{\text{о}}.$$

Такой выбор стандартного состояния оправдан только для растворов, в которых и растворитель и растворенные вещества имеют близкие свойства, например, растворы оптических изомеров или растворы изотопов.

Выражение для химического потенциала любого компонента  $k$  в этом растворе будет иметь следующий вид:

$$\mu_k^{\text{ид}} = \mu_k^{\circ} + RT \ln N_k,$$

здесь  $\mu_k^{\circ}$  — стандартный химический потенциал компонента  $k$  идеального совершенного раствора, причем в отличие от газового раствора зависимость этого стандартного потенциала от давления и температуры неизвестна.

*Идеальный предельно разбавленный раствор* — это раствор, в котором стандартные состояния для растворителя и растворенных веществ различны. Для растворителя за стандартное состояние здесь тоже принимают состояние в виде чистого вещества, а для растворенных веществ за стандартное состояние принимают их состояние в предельно разбавленном растворе:

$$\mu_2^{\text{ст}} = \mu_2^{\theta}.$$

Это состояние гипотетическое, причем  $\mu_2^{\theta} \neq \mu_2^{\circ}$ .

Такую модель идеального раствора используют, когда концентрации растворителя и растворенного вещества сильно различаются. Очевидно, что зависимость стандартных потенциалов компонентов  $k$  от давления и температуры для такой модели идеальных растворов тоже неизвестна.

Можно ожидать, что свойства реальных растворов будут в большинстве случаев отличаться от свойств идеальных растворов. Тут также используется прием, предложенный Дж. Льюисом для идеальных и реальных газов, только его применяют для идеальных и реальных растворов. При этом зависимость химического потенциала компонента  $k$  реального раствора ( $\mu_k$ ) от концентрации давления и температуры обычно записывают в виде, очень похожем на подобный вид зависимости для компонента идеального раствора:

$$\mu_k = \mu_k^{\text{ст}} + RT \ln a_k, \quad (2.26)$$

где  $\mu_k^{\text{ст}}$  — стандартный химический потенциал компонента  $k$  раствора;  $a_k$  — активность компонента  $k$  в растворе.

Следует отметить, что в уравнении (2.26) стандартный химический потенциал в реальном растворе такой же, как в соответствующей модели идеального раствора. Вместо мольной доли компонента  $k$  используют новую функцию — активность, равную  $a_k = N_k \gamma_k$  ( $\gamma_k$  — коэффициент активности). Принято указывать в верхнем правом индексе у коэффициента активности, какую именно модель идеального раствора использовали при записи уравнения (2.26). Использование коэффициентов активности и активностей в уравнениях зависимости химического потенциала компонентов реального раствора

от концентрации и температуры позволяет сохранить простое формальное сходство с подобными уравнениями для идеальных растворов.

Выразим соотношения для парциальных мольных энергии Гиббса ( $g_k$ ), энтропии ( $s_k$ ) и энтальпии ( $h_k$ ) компонента  $k$  реального раствора:

$$\begin{aligned} g_k &= \mu_k^o + RT \ln(N_k \gamma_k^o); \\ s_k &= s_k^o - R \ln(N_k \gamma_k^o) - RT \left( \frac{\partial \ln \gamma_k^o}{\partial T} \right)_{p, n_k}; \\ h_k &= h_k^o - RT^2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_k^o}{\partial T} \right)_{p, n_k}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Из анализа этих уравнений видно, что для полной характеристики реального раствора необходимо располагать сведениями не только о составе раствора, но и о коэффициентах активности и зависимостях этих коэффициентов активности компонентов от температуры.

Джилберт Льюис предложил использовать коэффициенты активности для того, чтобы и для реальных растворов можно было применять те математические уравнения, которые были выведены для идеальных растворов. Однако анализ полученных соотношений показывает, что искусственно введенные коэффициенты действительно характеризуют отклонение свойств компонентов в реальном растворе от свойств компонентов в идеальном растворе при таких же условиях: температуре и составе раствора. Запишем выражение для химического потенциала компонента реального раствора (2.26) иначе, отметив для удобства характеристики реального раствора верхним индексом  $\mu_k^{\text{реал}}$ , а выражение для химического потенциала компонента в идеальном растворе запишем как  $\mu_k^{\text{ид}}$ , в итоге получим

$$\mu_k^{\text{реал}} = \mu_k^o + RT \ln(N_k \gamma_k) = \mu_k^{\text{ид}} + RT \ln \gamma_k. \quad (2.28)$$

Теперь возьмем производную функции (2.28) по температуре и, с учетом уравнения Гиббса — Гельмгольца, получим

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial (\mu_k^{\text{реал}}/T)}{\partial T} \right)_p &= \left( \frac{\partial (\mu_k^{\text{ид}}/T)}{\partial T} \right)_p + R \left( \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial T} \right)_p; \\ \frac{h_k^{\text{реал}}}{RT^2} &= \frac{h_k^{\text{ид}}}{RT^2} - \left( \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial T} \right)_p. \end{aligned}$$

Выразив в явном виде зависимость коэффициента активности от температуры, получим

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial T} \right)_p = - \frac{h_k^{\text{реал}} - h_k^{\text{ид}}}{RT^2}. \quad (2.29)$$

Если мы возьмем частную производную выражения (2.28) по давлению, то получим

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial p} \right)_T = \frac{v_k^{\text{реал}} - v_k^{\text{ид}}}{RT}. \quad (2.30)$$

Анализ выражений (2.29) и (2.30) позволяет сделать вывод о том, что коэффициенты активности являются мерой отклонения свойств компонентов в реальном растворе от таких же свойств компонентов идеального раствора.

### 2.2.5. Понятие о функциях смешения

При образовании раствора из индивидуальных чистых веществ происходит изменение экстенсивных свойств. Если рассматривать случай, когда все вещества, которые потом образуют раствор, находятся в одинаковом агрегатном состоянии, при одной и той же температуре и одинаковом давлении, то для вычисления изменений экстенсивных свойств можно использовать специальные термодинамические функции — функции смешения [3, с. 103].

*Функция смешения* — это изменение термодинамических функций  $E$  при образовании раствора из чистых компонентов. Это могут быть внутренняя энергия смешения, энтропия смешения, энтальпия смешения, объем смешения и т. д. Чтобы отличить эти функции от других, для их обозначения используются оператор  $\Delta$  и верхний индекс  $m$  (от англ. *mix*). Например, энтропия смешения обозначается как  $\Delta S^m$ .

Функции смешения могут быть:

- парциальными мольными ( $\Delta e_k^m$ );
- мольными ( $\Delta e^m$ );
- полными (или интегральными) ( $\Delta E^m$ ).

Понятно, что между ними будут справедливы те же соотношения, что и между парциальными мольными свойствами компонентов, мольными и полными свойствами раствора.

Определительное соотношение для парциальной мольной функции смешения, записанное для любого экстенсивного свойства  $E$ , имеет следующий вид:

$$\Delta e_k^m = e_k - e_k^o, \quad (2.31)$$

где  $\Delta e_k^m$  — парциальная мольная функция смешения компонента  $k$ ;  $e_k$  — парциальное мольное свойство компонента  $k$  в растворе;  $e_k^o$  — мольное свойство чистого вещества  $k$ .

Мольную функцию смешения можно найти аналогично вычислению любой мольной величины, характеризующей раствор: это сумма вкладов по всем компонентам только в терминах функций смешения, т. е.

$$\Delta e^m = \sum_k N_k \Delta e_k^m.$$

Полная функция смешения находится из соотношения

$$\Delta E^m = n \Delta e^m = \sum_k n_k \Delta e_k^m.$$

Понятия функций смешения можно использовать для любой термодинамической функции и для любого раствора (идеального или реального).

#### *Функции смешения при образовании идеального раствора*

Найдем математическое выражение для некоторых функций смешения. Будем рассматривать идеальный газовый раствор. С учетом того, что энергия Гиббса является характеристической в данных условиях (постоянны давление и температура) и что химический потенциал компонента  $k$  совпадает с парциальной мольной энергией Гиббса этого компонента, получим следующую формулу для парциального мольного химического потенциала смешения:

$$\Delta \mu_k^m = \Delta g_k^m = \mu_k - \mu_k^o = \mu_k^o + RT \ln N_k - \mu_k^o = RT \ln N_k. \quad (2.32)$$

Теперь, используя известные термодинамические соотношения, выразим другие парциальные мольные функции смешения компонентов идеального раствора.

Парциальный мольный объем смешения компонента  $k$ :

$$\Delta v_k^m = \left( \frac{\partial \Delta g_k^m}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial RT \ln N_k}{\partial p} \right)_T = 0.$$



Парциальная мольная энтропия смешения компонента  $k$ :

$$\Delta s_k^m = - \left( \frac{\partial \Delta \mu_k^m}{\partial T} \right)_p = -R \ln N_k.$$

Парциальная мольная энтальпия смешения компонента  $k$ :

$$\Delta h_k^m = \Delta g_k^m + T \Delta s_k^m = 0.$$

Анализ полученных соотношений позволяет сделать вывод о том, что образование идеальных газовых растворов при постоянных  $T$  и  $p$  происходит без тепловых эффектов и без изменения объема (расширения или сжатия).

Также можно отметить, что процесс образования раствора является самопроизвольным, так как изменение энергии Гиббса при образовании идеального раствора отрицательно. Действительно, согласно (2.32) парциальная мольная энергия Гиббса смешения будет отрицательной величиной, так как под логарифмом будет расположена мольная доля компонента  $k$ , а она меньше единицы. Понятно, что полученные соотношения можно распространить на мольные и полные функции смешения. Так, например, мольная энтальпия смешения идеального раствора тоже будет равна нулю:

$$\Delta h^m = \sum_k N_k \Delta h_k^m = 0.$$

А мольная энтропия смешения идеального раствора будет равна:

$$\Delta s^m = \sum_k N_k \Delta s_k^m = - \sum_k N_k R \ln N_k. \quad (2.33)$$

Согласно этому уравнению, энтропия одного моля идеального раствора не зависит от химической природы компонентов и представляет собой универсальную функцию состава раствора. Подтверждение независимости возрастания энтропии при смешении двух газов от их природы привело к так называемому парадоксу Гиббса (по имени ученого, впервые это заметившего). Получается, что при смешении разных порций одного и того же газа, согласно (2.33), энтропия должна изменяться.

Объяснить парадокс Гиббса можно статистическими методами. Известно, что энтропия связана с термодинамической вероятностью формулой

$$S = k \ln W,$$

где  $W$  — термодинамическая вероятность или число микросостояний, соответствующих тому макросостоянию, энтропия которого равна  $S$ .

Число микросостояний рассчитывается по формуле

$$W = \frac{(n_1 N_A + n_2 N_A)!}{n_1 N_A! n_2 N_A!}.$$

Пусть в двух разделенных перегородкой частях камеры содержатся две порции ( $n_1$  и  $n_2$ ) одного газа. При их смешивании получается следующее число молекул:  $(n_1 + n_2) N_A$ . Поскольку газ один и тот же, нельзя отделить молекулы  $n_1 N_A$  от  $n_2 N_A$ , и поэтому число микросостояний (а следовательно, и термодинамическая вероятность) будет одинаковым до смешения газов и после смешения.

Если же одну порцию газа заменить на газ другой природы, то возможен переход молекул газа после смешения в другое микросостояние. Следовательно, газовая смесь различных по природе газов может иметь дополнительные микросостояния по сравнению со смесью разных порций одного и того же газа, а дополнительное микросостояние порождает рост энтропии. Мольная энергия Гиббса смешения равна:

$$\Delta g^m = \sum_k N_k \Delta g_k^m = \sum_k N_k RT \ln N_k.$$

Получается, что так же как и энтропия смешения, мольная энергия Гиббса смешения не зависит от химической природы компонентов и представляет собой универсальную функцию состава раствора.

#### *Функции смешения при образовании реального раствора*

Если рассмотреть аналогичные соотношения для парциальных мольных функций смешения реального раствора, то в них появится коэффициент активности компонента  $k$ . Следует отметить, что принято указывать в верхнем индексе у коэффициента активности символ, каким был отмечен стандартный химический потенциал модели идеального раствора, с которым сравнивают реальный раствор. Так, из приведенных ниже формул видно, что реальный раствор сравнивался с идеальным совершенным раствором:

$$\Delta g_k^m = \Delta \mu_k^m = RT \ln(N_k \gamma_k^o); \quad \Delta h_k^m = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_k^o}{\partial T} \right)_{p, n_k};$$

$$\Delta s_k^m = -R \ln(N_k \gamma_k^o) - RT \left( \frac{\partial \ln \gamma_k^o}{\partial T} \right)_{p, n_k}.$$

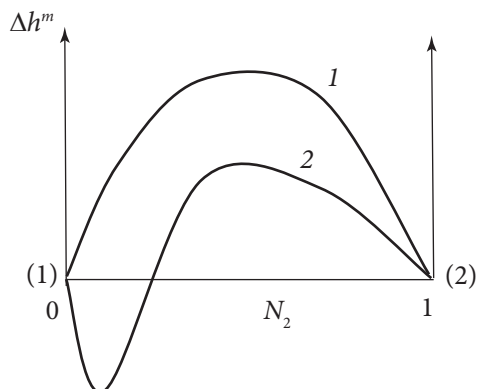


Рис. 2.4. Зависимость мольной энтальпии смешения от состава:  
1 — система «четырёххлористый углерод — циклогексан»;  
2 — система «вода — пропанол»

Математическое описание в случае реальных растворов усложняется, ведь нужно знать коэффициенты активности и их температурные производные. Но и без знания этих величин можно сделать вывод: энтальпия смешения реального раствора, в отличие от энтальпии смешения идеального раствора, не будет равна нулю. Вид зависимости мольной энтальпии смешения от концентрации обусловлен природой и величиной межмолекулярного взаимодействия в растворе. В связи с этим наблюдаются как простые (рис. 2.4, линия 1), так и сложные (рис. 2.4, линия 2) зависимости энтальпий смешения реального рас-

творя от состава. Простые, практически симметричные зависимости характеризуют теплоты смешения в системах, когда оба компонента неполярны, в растворе не обнаруживается водородных связей ни в чистых веществах, ни при образовании раствора: например, система, состоящая из четыреххлористого углерода и циклогексана (рис. 2.4, линия 1). Здесь смешение происходит с поглощением тепла, т. е.  $\Delta h^m > 0$ . Сложные зависимости мольных теплот смешения от состава наблюдаются в системах, в которых водородные связи могут образовываться между молекулами всех типов, например, в системе «вода — пропиловый спирт» (рис. 2.4, линия 2).

Вид зависимости энтальпии смешения от состава раствора для системы «вода — пропанол» свидетельствует о сложности межмолекулярных взаимодействий в этой системе. При образовании раствора разрыв водородных связей между молекулами одного из компонентов может частично компенсироваться образованием новых связей между молекулами разных сортов. При этом свой вклад могут внести также ориентационный и индукционный эффекты. Наблюдается и несимметричность кривых, и изменение знака величины теплоты смешения в зависимости от состава. Считается, что область экзотермического эффекта смешения будет смещена в сторону компонента, молекулы которого обладают большей способностью к образованию водородных связей.

### 2.2.6. Понятие об избыточных функциях

#### Необходимость в избыточных функциях

Мы отметили ранее, что изменение экстенсивных свойств при образовании реального раствора будет иным, чем при образовании идеального раствора этого же состава. Эту разницу принято характеризовать еще одним типом функций — избыточными функциями.

По определению избыточной функцией называется разность между экстенсивным свойством реального раствора и таким же свойством идеального раствора, например, для парциальных мольных величин в общем виде можно записать эту разность как  $e_k^{\text{реал}} - e_k^{\text{ид}}$ . Далее опустим верхний индекс у свойства реального раствора. Избыточную функцию принято обозначать соответствующим символом экстенсивного свойства с верхним индексом  $E$  (от англ. *excess* — избыток). Например, избыточная изобарная теплоемкость раствора обозначается  $c_p^E$ , избыточная мольная энтальпия раствора  $h^E$ .

Если рассмотреть избыточные функции в самом общем виде, то можно выделить парциальную мольную избыточную термодинамическую функцию ( $e_k^E$ ), мольную избыточную функцию ( $e^E$ ), полную избыточную функцию ( $E^E$ ). Соотношения между ними аналогичны соотношениям между обычными термодинамическими функциями. Выразим некоторые парциальные мольные избыточные функции. Так, выражение парциальной мольной избыточной энергии Гиббса компонента  $k$  имеет следующий вид:

$$g_k^E = g_k - g_k^{\text{ид}} = \mu_k - \mu_k^{\text{ид}} = RT \ln \gamma_k^o.$$

Тогда мольная избыточная энергия Гиббса раствора будет равна:

$$g^E = \frac{G^E}{n} = \sum_k N_k g_k^E = RT \sum_k N_k \ln \gamma_k^o,$$

А полная избыточная энергия Гиббса раствора найдется из соотношения

$$G^E = n g^E = \sum_k n_k g_k^E = RT \sum_k n_k \ln \gamma_k^o.$$

В зависимости от знака функции  $g^E$  говорят о положительном или отрицательном отклонении реального раствора от идеального поведения. Используя общие термодинамические соотношения, легко получить выражения для вычисления других избыточных функций.

Парциальная мольная избыточная энтропия равна:

$$s_k^E = - \left( \frac{\partial g_k^E}{\partial T} \right)_{p, n_k} = -R \ln \gamma_k^o - RT \left( \frac{\partial \ln \gamma_k^o}{\partial T} \right)_{p, n_k}.$$

Соответственно парциальный мольный избыточный объем будет равен:

$$v_k^E = RT \left( \frac{\partial \ln \gamma_k^o}{\partial p} \right)_T.$$

Выражение парциальной мольной избыточной энтальпии имеет вид:

$$h_k^E = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_k^o}{\partial T} \right)_{p, n_k}.$$

С введением избыточных функций можно преобразовать выражения (2.29) и (2.30):

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial T} \right)_p = -\frac{h_k^E}{RT^2},$$

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial p} \right)_T = \frac{v_k^E}{RT},$$

где  $h_k^E, v_k^E$  — избыточная парциальная мольная энтальпия и избыточный парциальный мольный объем компонента  $k$  раствора.

Избыточные термодинамические функции введены в теории растворов потому, что они связаны с экспериментально измеряемыми на опыте величинами и расчеты с такими функциями можно всегда экспериментально проверить.

Избыточная мольная энтальпия — это, по сути, мольная энтальпия смешения реального раствора. Действительно, при записи выражения для вычисления избыточной мольной энтальпии имеем

$$h^E = \Delta h^m - \Delta h^{m, \text{ид}},$$

где  $\Delta h^m$  — мольная энтальпия смешения реального раствора;  $\Delta h^{m, \text{ид}}$  — мольная энтальпия смешения идеального раствора.

Но мольная энтальпия смешения идеального раствора равна нулю,  $\Delta h^{m, \text{ид}} = 0$ , поэтому  $h^E = \Delta h^m$ , т. е. избыточная мольная энтальпия численно совпадает с мольной энтальпией смешения реального раствора, а это экспериментально определяемая величина.

Избыточная функция Гиббса связана с давлением пара над раствором. Избыточная мольная изобарная теплоемкость связана с температурной зависимостью избыточной мольной энтальпии:

$$c_p^E = \left( \frac{\partial h^E}{\partial T} \right)_{p, n_k}.$$

### Использование избыточных функций

Существует несколько классификаций растворов на основе представлений об избыточных термодинамических функциях. Так, авторы в работе [5, с. 178] приводят следующую классификацию:

Тип раствора	Термодинамические свойства		
Идеальные растворы	$h^E = 0$	$s^E = 0$	$v^E = 0$
Регулярные растворы	$h^E \neq 0$	$s^E = 0$	$v^E = 0$
Атермальные растворы	$h^E = 0$	$s^E \neq 0$	$v^E \neq 0$
Реальные растворы	$h^E \neq 0$	$s^E \neq 0$	$v^E \neq 0$

На основе анализа соотношений между избыточными термодинамическими функциями удобно рассматривать реальные растворы и оценивать характер межмолекулярного взаимодействия в них.

Среди реальных растворов обычно выделяют два предельных случая: *регулярные* растворы и *атермальные* растворы.

В основу такого деления положен анализ величин избыточных функций. Величина мольной избыточной энергии Гиббса реального раствора, исходя из общих термодинамических положений, может быть найдена таким образом:

$$g^E = h^E - Ts^E. \quad (2.34)$$

Можно сказать, что она определяется двумя вкладами: энергетическим (мольной избыточной энтальпией) и энтропийным (произведением абсолютной температуры на мольную избыточную энтропию). В зависимости от того, какой вклад в (2.34) преобладает, реальные растворы делят на два больших класса.

Регулярные растворы — это растворы, при смешении компонентов которых, взятых в одинаковых агрегатных состояниях, изменение энтальпии не равно нулю, изменение энтропии такое же, как при смешении идеального раствора.

Значит, справедливы следующие соотношения:

$$h^E \gg T|s^E|; \quad g^E = h^E - Ts^E \cong h^E.$$

Считается, что в этом случае отклонение от идеальности будет обусловлено энтальпией смешения или теплотой смешения.

Можно предположить, что величина мольной избыточной энтропии пренебрежимо мала или равна нулю. К этой группе растворов относятся растворы, которые образованы близкими по размерам неполярными молекулами. Различия в интенсивности сил межмолекулярного притяжения для взаимодействий

разного типа оказывают влияние именно на энтальпию, не затрагивая при этом изменение энтропии. Эта модель основана на представлении о независимости энергии системы от характера распределения молекул в растворе.

Среди свойств регулярных растворов можно отметить то, что наблюдается обратно пропорциональная зависимость логарифма коэффициентов активности от температуры. Поскольку в этой группе растворов мольная избыточная энтропия равна нулю при любом числе молей компонентов, то можно записать:

$$\frac{\partial s^E}{\partial n_1} = 0; \quad \frac{\partial s^E}{\partial n_2} = 0. \quad (2.35)$$

Запишем выражения для смешанных производных второго порядка мольной избыточной энергии Гиббса, рассматривая ее как  $g^E = f(N, n_k)$ , т. е. проводя опыты при постоянном давлении:

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\partial g^E}{\partial T} \right)_{n_k}}{\partial n_k} \right]_{T, p} = \left[ \frac{\partial \left( \frac{\partial g^E}{\partial n_k} \right)_T}{\partial T} \right]_{n_k, p}.$$

Взяв производные, получим

$$\frac{\partial(-s^E)}{\partial n_k} = \frac{\partial \mu_k^E}{\partial T}. \quad (2.36)$$

Но левая часть этого равенства, согласно (2.35), равна нулю. Значит, будет равна нулю и правая часть равенства (2.36), т. е.  $\frac{\partial \mu_k^E}{\partial T} = 0$ .

При этом  $\frac{\partial \mu_k^E}{\partial T} = \frac{\partial RT \ln \gamma_k^o}{\partial T}.$

Следовательно,  $\frac{\partial RT \ln \gamma_k^o}{\partial T} = 0$ , а это возможно только в том случае, когда логарифм коэффициента активности обратно пропорционален температуре, т. е.  $\ln \gamma_k \sim \frac{1}{T}$ .

Растворы, для которых большой вклад в избыточную энергию Гиббса вносит произведение температуры на избыточную энтропию, т. е.

$$h^E \ll T|s^E|,$$

называются атермальными растворами. Для них

$$g^E = h^E - Ts^E \cong T|s^E|.$$

Атермальные растворы — это реальные растворы, энтальпия образования которых равна нулю. Отклонение их от идеальности обусловлено энтропийным вкладом.

Для анализа таких растворов рассмотрим приведенную избыточную энергию Гиббса ( $g^E/T$ ) как функцию температуры и состава при постоянном давлении.

По уравнению Гиббса — Гельмгольца

$$\left( \frac{\partial (g_k^E / T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{h_k^E}{T^2}.$$

Запишем соотношение Максвелла, т. е. равенство смешанных производных:

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\partial (g_k^E / T)}{\partial T} \right)_{n_k, p}}{\partial n_k} \right]_T = \left[ \frac{\partial \left( \frac{1}{T} \frac{\partial g_k^E}{\partial n_k} \right)_{T, p}}{\partial T} \right]_{n_k}$$

Работа с левой частью соотношения Максвелла с привлечением уравнения Гиббса — Гельмгольца и учетом того, что избыточная энтальпия равна нулю, приводит к следующему результату:

$$\frac{\partial \left( \frac{\partial (g_k^E / T)}{\partial T} \right)_p}{\partial n_k} = \frac{\partial \left( \frac{-h_k^E}{T^2} \right)_p}{\partial n_k} = 0.$$



Работа с правой частью соотношения с учетом только что полученного равенства показывает, что

$$\frac{\partial(g_k^E/T)_p}{\partial T} = 0 = \frac{1}{T} \frac{\partial RT \ln \gamma_k^\circ}{\partial T},$$

а это означает, что коэффициент активности в этих растворах не зависит от температуры.

Обычно атермальные растворы — это растворы, включающие молекулы близкой молекулярной природы, но разного размера. Именно различие в размерах молекул оказывает большее влияние на энтропийный фактор, чем на энтальпию раствора. Избыточная энтропия атермальных растворов обычно положительна (избыточная энергия Гиббса отрицательна). Особенно важно учитывать фактор размера молекул в случае растворов полимеров, где молярные объемы растворенного вещества и растворителя различаются в тысячи раз.

Однако следует отметить, что часто приходится учитывать оба вклада: энергетический и энтропийный, за исключением описанных двух предельных случаев, когда один вклад гораздо больше второго. Поведение реальных растворов более сложное в системах с полярными компонентами, где обязательно нужно учитывать ориентационные эффекты. В ассоциированных растворах наряду с вандерваальсовым взаимодействием существует еще и специфическое взаимодействие — водородная связь.

Сложность и многообразие межмолекулярных взаимодействий не позволяет решить проблему термодинамического описания любого реального раствора через нахождение избыточных термодинамических функций. Однако рассмотренные выше две модели растворов (регулярные и атермальные растворы), основанные на определенных функциональных зависимостях избыточных термодинамических функций, охватывают большое количество существующих реальных растворов и являются довольно полезными для практики.

### Вопросы для самоконтроля

1. Что такое раствор? Какие виды растворов бывают?
2. Как можно охарактеризовать раствор качественно и количественно?
3. Покажите, что все концентрационные шкалы связаны между собой.
4. Зачем введено понятие «парциальное молярное свойство»?

5. Приведите основные соотношения, характеризующие парциальные мольные свойства.
6. Приведите уравнение Дюгема и поясните его физический смысл.
7. Как можно экспериментально определить парциальное мольное свойство компонента раствора?
8. Что такое идеальный раствор? Какие виды идеальных растворов бывают?
9. Какие соотношения наблюдаются между полной, мольной и парциальной мольной функциями смешения?
10. Как можно рассчитать функции смешения при образовании идеального газового раствора?
11. Как можно рассчитать функции смешения при образовании реального газового раствора?
12. Что такое избыточные функции?
13. Что является основой классификации реальных растворов? Дайте определение регулярных и атермальных растворов.

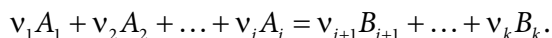
### 3. РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЙ ЭКСТЕНСИВНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ ЗА СЧЕТ ПРОТЕКАНИЯ В НЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Целью этой главы является рассмотрение довольно сложного теоретического материала, касающегося химического превращения веществ в результате химической реакции.

#### 3.1. Зависимость экстенсивных свойств, характеризующих химическую реакцию, от глубины протекания реакции

##### 3.1.1. Общие сведения

Если в гомогенной системе возможно протекание химической реакции, то при математическом описании необходимо учесть изменение свойств этой системы при образовании раствора из чистых веществ и изменение в системе за счет протекания самой химической реакции. Пусть в закрытой системе с постоянным объемом несколько компонентов являются участниками одной химической реакции. Стехиометрическое уравнение этой реакции имеет вид:



Множители  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k$  перед символами химических элементов или соединений в уравнении реакции называются стехиометрическими коэффициентами компонентов 1, 2, ...,  $k$ . Те компоненты, которые стоят в уравнении реакции слева, называются исходными веществами. Те компоненты, которые расположены в уравнении реакции справа, называются продуктами реакции.

Вместо стехиометрических коэффициентов в уравнениях термодинамики по рекомендации ИЮПАК принято учитывать *стехиометрические числа*, которые для продуктов реакции равны стехиометрическому коэффициенту с положительным знаком, а для исходных веществ — стехиометрическому коэффициенту с отрицательным знаком. Стехиометрические коэффициенты всегда положительны, а стехиометрические числа различаются по знаку, в зависимости от того, исходным веществом или продуктом является компонент в рассматриваемой реакции.

Чтобы рассчитать, как изменяются экстенсивные свойства системы при протекании в ней химической реакции  $r$ , представим, что в общем виде экстенсивное свойство  $E$  системы зависит от температуры, давления и чисел молей всех участников реакции. В качестве экстенсивного свойства могут рассматриваться энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, объем, внутренняя энергия и т. д.

Запишем выражение полного дифференциала  $E$  с учетом выбранных переменных, т. е. с учетом  $E = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_k)$ :

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial p} \right)_{T, n_k} dp + \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p, n_k} dT + \sum_k \left( \frac{\partial E}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_j} dn_k. \quad (3.1)$$

В уравнении (3.1) будет  $n_k + 2$  слагаемых. Сократим число переменных, влияющих на процесс, проводя реакцию при постоянных давлении и температуре:

$$dE_{p, T} = \sum_k \left( \frac{\partial E}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_j} dn_k. \quad (3.2)$$

Теперь состояние системы может быть описано с использованием  $n_k$  переменных. Повторим, что символ  $n_j$  в нижнем индексе при частной производной указывает на постоянство всех остальных чисел молей, кроме  $n_k$ . Число молей каждого компонента по мере протекания реакции изменяется: у исходных веществ уменьшается, у продуктов реакции увеличивается. Но каждую переменную  $n_k$  можно выразить через химическую переменную или, как ее еще называют, глубину химической реакции  $\xi$ :

$$\xi = \frac{\Delta n_k}{\nu_k},$$

где  $\Delta n_k$  — изменение числа молей компонента  $k$  в результате химического превращения:  $\Delta n_k = n_k - n_{k,0} = \nu_k \xi$ , где  $n_k$  — число молей компонента  $k$  в лю-

бой момент времени, кроме начального;  $n_{k,0}$  — число молей компонента  $k$  в начальный момент времени;  $\nu_k$  — стехиометрическое число компонента  $k$ .

В физической химии, чтобы определить, как меняется какое-либо свойство при изменении какой-либо переменной, обычно анализируют частную производную этого свойства по данной переменной. Чтобы найти, как меняется экстенсивное свойство по ходу протекания химической реакции, найдем частную производную этого экстенсивного свойства  $E$  по глубине химической реакции  $\xi$ . Продифференцируем соотношение (3.2) по глубине химической реакции при постоянстве давления и температуры:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum_k \left(\frac{\partial E}{\partial n_k}\right)_{p,T,n_j} \frac{dn_k}{d\xi}. \quad (3.3)$$

В правой части соотношения (3.3) стоит произведение двух сомножителей. Первый из них — это *парциальная мольная величина экстенсивного свойства  $E$* . Действительно, по определению

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n_k}\right)_{p,T,n_j} = e_k.$$

Чтобы определить, чему равен второй сомножитель, нужно вспомнить определительное соотношение для глубины химической реакции:

$$\xi = \frac{n_k - n_{k,0}}{\nu_k}.$$

Преобразование этого выражения и дифференцирование приводит к выводу, что второй сомножитель в (3.3) равен стехиометрическому числу вещества  $k$  в реакции  $r$ :

$$\frac{dn_k}{d\xi} = \nu_k.$$

Получается, что выражение (3.3) теперь стало иметь следующий вид:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum_k \nu_k e_k. \quad (3.4)$$

Для того чтобы вычислить интегральное изменение экстенсивного свойства  $E$ , которое произошло в результате химической реакции ( $\Delta E_{p,T}$ ), надо проинтегрировать (3.4):

$$\Delta E_{p,T} = E_{\xi} - E_{\xi=0} = \int_{\xi=0}^{\xi} \sum_k \nu_k e_k d\xi. \quad (3.5)$$

При интегрировании уравнения (3.5) нужно учесть, что парциальные мольные величины  $e_k$  зависят от состава раствора, в котором они определяются. Поскольку при изменении глубины химической реакции состав реакционного раствора постоянно меняется, то необходимо найти зависимость парциального мольного свойства компонента  $k$  от изменяющегося состава или, точнее, от глубины химической реакции, т. е.  $e_k(\xi)$ . Теоретически эту зависимость найти невозможно, экспериментально — очень трудоемко. Поэтому для решения этой проблемы принято использовать следующий подход.

Представляют любое парциальное мольное свойство вещества  $k$  в виде суммы двух слагаемых. Одно считают стандартным мольным свойством, оно не зависит от изменяющегося состава реакционного раствора, а зависит только от давления и температуры. Обозначим это свойство  $e_k^{\text{ст}}$ . Второе слагаемое считают отклонением от стандарта, оно зависит от концентрации реакционного раствора, которая изменяется по ходу реакции. Это свойство обозначим  $\Delta e_k$ . По сути, это изменение в свойстве чистого вещества  $k$ , когда оно стало компонентом реакционного раствора.

При таком подходе парциальное мольное свойство компонента раствора  $k$  равно:

$$e_k = e_k^{\text{ст}} + \Delta e_k, \quad (3.6)$$

где  $e_k^{\text{ст}}$  — стандартное мольное свойство вещества  $k$ ;  $\Delta e_k$  — отклонение парциального мольного свойства вещества  $k$  от стандартного значения при образовании раствора.

При рассмотрении различных моделей идеальных растворов было показано, что за стандартное состояние можно принять разные состояния. Если принять за стандартное мольное свойство вещества  $k$  в растворе его мольное свойство в виде чистого вещества ( $e_k^{\circ}$ ), то можно полагать, что парциальное мольное свойство компонента  $k$  в растворе осталось таким же, каким было мольное свойство чистого компонента  $k$ . Такой выбор стандартного состояния для свойств компонента  $k$  раствора позволяет вычислить второе слагаемое в (3.6). Если стандартное состояние — это состояние в виде чистых веществ, то отклонение

от стандарта можно рассматривать как функцию смешения. Следовательно, слагаемое  $\Delta e_k$  в соотношении (3.6) является парциальной мольной функцией смешения  $\Delta e_k^m$ . Теперь вместо (3.6) получим следующее уравнение:

$$e_k(\xi) = e_k^o + \Delta e_k^m.$$

Для точных расчетов всегда можно вычислить функцию смешения для любого экстенсивного свойства, однако замечено, что функция смешения обычно гораздо меньше по величине, чем сами функции. И если справедливо неравенство  $\Delta e_k^m \ll e_k^o$ , то в уравнении (3.6) обычно учитывают только стандартную часть, т. е.  $e_k(\xi) \cong e_k^o$ . Тогда уравнение (3.5) будет выглядеть следующим образом:

$$\left( \frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_k \nu_k e_k(\xi) = \sum_k \nu_k e_k^o. \quad (3.7)$$

Сумму произведений стехиометрических чисел на мольные свойства чистого вещества  $k$  принято обозначать  $\Delta_r e^{\text{ст}}$  и называть изменением стандартного мольного свойства  $E$  за счет протекания реакции (оператор  $\Delta_r$ ) или более кратко — *стандартным мольным свойством  $E$  реакции*. В общем виде эта величина равна:  $\Delta_r e^{\text{ст}} = \sum_k \nu_k e_k^o$ . Это могут быть: стандартная мольная энергия Гиббса реакции  $\Delta_r g^{\text{ст}}$ ; стандартная мольная энтальпия реакции  $\Delta_r h^{\text{ст}}$ ; стандартная мольная энтропия реакции  $\Delta_r s^{\text{ст}}$ .

Важно, что термин «стандартная» в характеристике любого из вышеперечисленных свойств не связан ни с определенным давлением, ни с определенной температурой. Мы рассматриваем только стандартную часть формулы (3.6), не учитывая отклонения от этого стандартного состояния при образовании раствора.

Существуют рекомендации ИЮПАК по выбору стандартного состояния. Так, температура вещества в стандартном состоянии должна быть равна температуре системы. И это может быть любая температура, а не только 298 К. Давление над веществом или давление газообразного вещества в стандартном состоянии может быть равно 1 бар (1 бар =  $10^5$  Па), но на практике можно использовать иные значения давления, а не только давление, равное 1 бар. Иногда в качестве стандартного состояния выбирают такое состояние, при котором температура равна температуре системы, а объем равен 1 м<sup>3</sup>. Для газообразных веществ принято выбирать в качестве стандартного состояния некоторое особое гипотетическое состояние, когда газ ведет себя как идеальный.

Принято обозначать свойства системы в стандартном состоянии, используя верхний индекс «ст» (от слова «стандартный») или «о». Верхний индекс «о» символизирует чистое вещество. Получается, что в этом случае за стандартное состояние принято состояние компонента раствора, когда он был чистым веществом и при образовании раствора его свойства не изменились. Формально для растворов в качестве стандартного состояния выбирают состояние идеального раствора с концентрацией, равной единице.

Рассмотрим расчет стандартных мольных изменений некоторых экстенсивных свойств — изобарной теплоемкости, энтропии, энтальпии и энергии Гиббса за счет протекания химической реакции в идеальной газовой системе. Главной характеристикой реакционного раствора является то, что за счет протекающей в этом растворе химической реакции его состав постоянно меняется: уменьшаются количества исходных веществ, возрастают количества продуктов.

### 3.1.2. Вычисление изменения энтропии за счет протекания реакции

Расчет изменений экстенсивных свойств будет несколько отличаться в зависимости от функции, изменение которой нужно найти.

Энтропия — это термодинамическая функция, у которой возможно определить абсолютное значение, поэтому стандартное мольное изменение энтропии за счет протекания реакции нетрудно вычислить по формуле

$$\Delta_r s^{\text{ст}} = \sum_k \nu_k s_k^{\text{о}},$$

где  $s_k^{\text{о}}$  — мольная энтропия чистого вещества  $k$ .

В зависимости от температуры она будет разной. В справочниках приводятся значения мольных энтальпий веществ при 298 К. Значит, стандартную мольную энтропию реакции при 298 К можно найти практически сразу:

$\Delta_r s_{(298)}^{\text{ст}} = \sum_k \nu_k s_{k, 298}^{\text{о}}$ . Если нужно вычислить изменение стандартной мольной

энтропии за счет протекания реакции при другой температуре, то нужно знать зависимость  $\Delta_r s^{\text{ст}} = f(T)$ , а для этого нужно проанализировать частную производную  $\Delta_r s^{\text{ст}}$  по температуре при постоянном давлении:

$$\left( \frac{\partial \Delta_r s^{\text{ст}}}{\partial T} \right)_p = \sum_k \nu_k \left( \frac{\partial s_k^{\text{о}}}{\partial T} \right)_p = \sum_k \nu_k \left( \frac{c_{p,k}^{\text{о}}(T)}{T} \right)_p = \frac{\Delta_r c_p^{\text{ст}}(T)}{T},$$

где  $\Delta_r c_p^{\text{ст}}(T)$  — стандартная мольная изобарная теплоемкость реакции, зависящая от температуры.



После разделения переменных и интегрирования получим

$$\int_{298}^T \Delta_r s^{\text{ct}}(T) = \int_{298}^T \frac{\Delta_r c_p^{\text{ct}}(T)}{T} dT.$$

При интегрировании в качестве верхнего предела обычно берут ту температуру, при которой нужно вычислить изменение мольной энтропии за счет протекания реакции, а в качестве нижнего предела — температуру 298 К, потому что стандартные мольные энтропии веществ при этой температуре указаны в справочниках. Но нужно знать, как именно стандартная мольная изобарная теплоемкость реакции зависит от температуры. Запишем общую расчетную формулу для вычисления изменения экстенсивного свойства за счет протекания реакции применительно к изобарной теплоемкости:

$$\Delta_r c_p^{\text{ct}}(T) = \sum_k \nu_k c_{p,k}^{\circ}(T),$$

где  $c_{p,k}^{\circ}$  — мольная изобарная теплоемкость чистого вещества  $k$ , которая тоже зависит от температуры, и эту зависимость принято определять по так называемому температурному ряду теплоемкости, т. е. по уравнению вида

$$c_{p,k}^{\circ}(T) = a_k + b_k T + c_k T^2 + c'_k T^{-2}.$$

Здесь  $a_k, b_k, c_k, c'_k$  — эмпирические коэффициенты температурного ряда теплоемкости чистого вещества  $k$ . Раньше мы учитывали в температурном ряду три слагаемых: один из коэффициентов  $c$  или  $c'$  в зависимости от природы вещества был равен нулю. Но химическая реакция может протекать между веществами разных классов, поэтому в температурном ряду изобарной теплоемкости реакции нужно учитывать четыре слагаемых. Рассмотрим пример химической реакции, в которой принимают участие и органические и неорганические вещества:  $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Зависимость стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции от температуры имеет вид:

$$\Delta_r c_p^{\text{ct}}(T) = \sum_k \nu_k c_{p,k}^{\circ}(T) = \Delta_r a + \Delta_r b T + \Delta_r c T^2 + \Delta_r c' T^{-2},$$

где  $\Delta_r a = \sum_k \nu_k a_k$ ;  $\Delta_r b = \sum_k \nu_k b_k$ ;  $\Delta_r c = \sum_k \nu_k c_k$ ;  $\Delta_r c' = \sum_k \nu_k c'_k$ .

Справочные данные для вычисления сумм коэффициентов реакции:

Вещество	Коэффициенты уравнения $c_p^o(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$			
	$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
CH <sub>3</sub> OH	15,28	105,2	-31,04	—
O <sub>2</sub>	31,46	3,39	—	-3,77
CO <sub>2</sub>	44,14	9,04	—	-8,54
H <sub>2</sub> O	30	10,71	—	0,33

$$\Delta_r a = \sum_k \nu_k a_k = (-1) \cdot 15,28 + (-1,5) \cdot 31,36 + 44,14 + 2 \cdot 30 = 41,67 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

$$\begin{aligned} \Delta_r b &= \sum_k \nu_k b_k = (-1) \cdot 105,2 \cdot 10^{-3} + (-1,5) \cdot 3,39 \cdot 10^{-3} + 9,04 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10,71 \cdot 10^{-3} = \\ &= -0,0798 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К}^2). \end{aligned}$$

$$\Delta_r c = \sum_k \nu_k c_k = (-1) \cdot (-31,04 \cdot 10^{-6}) + (-1,5) \cdot 0 + 0 + 2 \cdot 0 = 3,104 \cdot 10^{-5} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К}^3).$$

$$\begin{aligned} \Delta_r c' &= \sum_k \nu_k c'_k = (-1) \cdot 0 + (-1,5) \cdot (-3,77) \cdot 10^5 + (-8,54 \cdot 10^5) + 2 \cdot 0,33 \cdot 10^5 = \\ &= -2,225 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{К/моль}. \end{aligned}$$

Для рассмотренной реакции

$$\Delta_r c_p^o = 41,67 - 0,0798T + 3,104 \cdot 10^{-5}T^2 - 2,225 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Переходим снова к общему виду уравнений. Интегрирование выражения (3.8) в пределах от 298 К до температуры  $T$  приводит к выражению

$$\Delta_r s_{(T)}^{\text{CT}} - \Delta_r s_{(298)}^{\text{CT}} = \int_{298}^T \frac{(\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r c'T^{-2})}{T} dT,$$

а это означает, что стандартная мольная энтропия реакции при температуре  $T$  будет равна:

$$\Delta_r s_{(T)}^{\text{CT}} = \Delta_r s_{(298)}^{\text{CT}} + \Delta_r a \ln \frac{T}{298} + \Delta_r b(T - 298) + \frac{\Delta_r c}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta_r c'}{2} \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right).$$

### 3.1.3. Теплота химической реакции. Закон Гесса

Абсолютные значения энтальпии и функции Гиббса найти нельзя. Поэтому невозможно в формулу (3.7) подставить  $h_k^\circ$  или  $g_k^\circ$ . Для вычисления стандартных мольных энтальпий и энергии Гиббса реакции применяют такой прием. Находят эмпирически свойства, характеризующие реакции образования химического соединения  $k$  из простых веществ: энтальпию образования соединения  $k$  из простых веществ  $\Delta h_{k, \text{обр}}^\circ$  или энергию Гиббса образования соединения  $k$  из простых веществ  $\Delta g_{k, \text{обр}}^{\text{ст}}$ .

Затем, используя линейную комбинацию реакций образования всех участников исследуемой реакции, вычисляют стандартную мольную характеристику реакции ( $\Delta_r h^{\text{ст}}$  или  $\Delta_r g^{\text{ст}}$ ) по формулам

$$\Delta_r h^{\text{ст}} = \sum_k \nu_k \Delta h_{k, \text{обр}}^\circ; \quad \Delta_r g^{\text{ст}} = \sum_k \nu_k \Delta g_{k, \text{обр}}^{\text{ст}}.$$

В химии исторически сложилось понятие «теплота химической реакции» или «тепловой эффект химической реакции». Так называется теплота, которой некоторая закрытая система с имеющимся в ней химическим превращением обменивается с окружающей средой.

Но известно, что теплота в самом общем случае является функцией перехода. Это означает, что теплота зависит от пути перехода системы из своего начального состояния в конечное. В некоторых условиях проведения эксперимента теплота может приобретать свойства так называемой функции состояния. Следовательно, чтобы корректно вычислять тепловой эффект реакции или учитывать его при вычислении других характеристик системы, нужно использовать в опытах такие условия, когда величина  $dQ$  становится полным или точным дифференциалом.

Из фундаментальных уравнений Гиббса, выраженных через энтальпию и внутреннюю энергию для закрытой системы с химическим превращением, можно получить после преобразования соотношения, показывающие, что при постоянных температуре и давлении бесконечно малое количество теплоты становится равным дифференциалу энтальпии.

$$dH_{\text{закр}} = Vdp + Td_i S + Td_e S + \sum_k \mu_k d_i n_k;$$

$$Td_i S + \sum_k \mu_k d_i n_k = 0;$$

$$dH_{\text{закр}} = Vdp + Td_e S = Vdp + dQ_{p, T};$$

$$dH_{p, T} = dQ_{p, T}.$$

При экспериментах в условиях постоянного объема и температуры можно получить, что бесконечно малое количество теплоты окажется равным дифференциалу внутренней энергии:  $dU_{V,T} = dQ_{V,T}$ . И в том и в другом случае теплота приобретает свойства функции состояния. Это еще в 1836 г. экспериментально доказал Герман Гесс. Он установил, что при проведении опытов (температура и давление постоянны или температура и объем постоянны) выделяемое или поглощаемое количество теплоты при реакции, идущей по какому-либо одному пути, равно количеству теплоты при химической реакции, протекающей по другому пути, в случае если из одних и тех же начальных веществ в результате получают одни и те же продукты.

Следствия из закона Гесса:

1. Количество теплоты при образовании соединения из каких-либо исходных веществ никак не зависит от способа, каким это соединение получено;
2. Количество теплоты, наблюдаемое при разложении соединения до каких-либо исходных веществ, равно по величине и противоположно по знаку количеству теплоты, фиксируемой при образовании соединения из этих веществ;
3. В случае, когда из двух различных систем при протекании различных реакций образуются одинаковые продукты, то разность между величинами тепловых эффектов этих реакций будет равна теплоте процесса перехода первой системы во вторую.

Очевидно, что изменение теплоты реакции происходит в результате изменения глубины химической реакции, т. е. химической переменной. Поэтому тепловой эффект реакции можно записать следующим образом:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} \text{ и } \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p}.$$

Чаще всего при рассмотрении протекания химических реакций используют изменение энтальпии за счет протекания реакции.

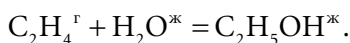
Закон Гесса позволяет рассчитать теплоту большого количества различных реакций, располагая небольшим количеством измеренных экспериментально или точно вычисленных теплот некоторых реакций. В качестве таких теплот в настоящее время в основном выбирают *теплоты образования различных химических соединений из простых веществ*. В качестве основы для определения теплот образования берут химические элементы в виде простых веществ при 298 К. Элементы либо должны находиться в своей устойчивой форме (так, углерод берут в виде графита, бром — в виде жидкости), либо являться более

доступными (так, берут белый фосфор  $P_4$  и белое олово —  $\beta$ -олово). Иногда эту совокупность простых веществ называют базисом для проведения термодинамических расчетов, поэтому и каждое простое вещество можно назвать базисным веществом.

Подчеркнем, что изменение энтропии за счет протекания химической реакции можно вычислить без использования закона Гесса, так как у энтропии известен начальный уровень отсчета, т. е. можно вычислить именно абсолютное значение энтропии каждого вещества. А вот в случае энтальпии или энергии Гиббса начальный уровень неизвестен и можно вычислить только изменение этих функций в результате протекания какого-либо процесса. Рассмотрим, как можно вычислить величину  $\Delta_r h^{\text{ct}}$  — изменение энтальпии за счет протекания химической реакции.

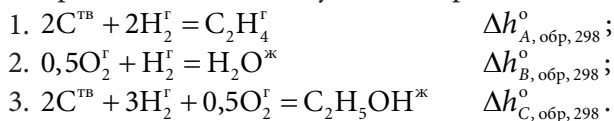
Для вычисления будем использовать так называемую линейную комбинацию реакций. Это будут реакции образования веществ — участников реакции. Причем эти реакции образования всегда записываются только из простых веществ таким образом, чтобы стехиометрический коэффициент того вещества, которое образуется, был равен единице.

Например, рассмотрим реакцию синтеза этанола:



Для простоты запишем ее в символьном виде как  $A + B = C$  и обозначим как реакцию  $r$ .

Запишем уравнения реакций образования всех участников реакции синтеза этанола из простых веществ и обозначим тепловые эффекты каждой из этих реакций соответствующим образом:



Вообще, существует несколько типов обозначения этих величин. Так, стандартная мольная энтальпия образования вещества  $k$  обозначается  $\Delta h_{k, \text{обр}}^{\circ}$  или  $\Delta_f h_k^{\circ}$  ( $f$  — от англ. *formation*). Для основных (базисных) веществ при любых их стандартных состояниях считают, что  $\Delta h_{k, \text{обр}}^{\circ} = 0$  и  $\Delta g_{k, \text{обр}}^{\circ} = 0$ .

Итак, мы располагаем тремя уравнениями, характеризующими образование участников реакции синтеза этанола, и уравнением непосредственно исследуемой реакции. Комбинируя эти уравнения, а именно взяв алгебраическую сумму уравнений (1) и (2) с минусом, а уравнение (3) — с плюсом, можно получить уравнение рассматриваемой реакции  $r$ . А так как энтальпия является функцией состояния, то энтальпия исследуемой реакции может

быть рассчитана через алгебраическую сумму энтальпий образования всех участников этой реакции. Следует заметить, что с минусом берутся реакции образования исходных веществ в рассматриваемой реакции, а с плюсом — реакции образования продуктов. Естественно, нужно учесть и стехиометрический коэффициент. Раньше в учебных пособиях это выражалось в формуле расчета теплового эффекта:

$$\Delta_r h = \sum_{\text{прод}} \nu_k \Delta h_{k, \text{обр}}^{\circ} - \sum_{\text{исх в-в}} \nu'_k \Delta h_{k, \text{обр}}^{\circ},$$

где  $\Delta_r h$  — тепловой эффект реакции;  $\sum_{\text{прод}} \nu_k \Delta h_{k, \text{обр}}^{\circ}$  — сумма произведений

теплот образования продуктов реакции на стехиометрические коэффициенты продуктов;  $\sum_{\text{исх в-в}} \nu'_k \Delta h_{k, \text{обр}}^{\circ}$  — сумма произведений теплот образования

исходных веществ на стехиометрические коэффициенты исходных веществ.

Для рассматриваемого примера синтеза этанола в этом случае нужно записать:

$$\Delta_r h = \Delta_r h_{C, \text{обр}}^{\circ} - (\Delta_r h_{A, \text{обр}}^{\circ} + \Delta_r h_{B, \text{обр}}^{\circ}).$$

Сейчас эту формулу принято записывать в более кратком виде:

$$\Delta_r h = \sum_k \nu_k \Delta h_{k, \text{обр}}^{\circ},$$

так как мы рассматриваем именно алгебраическую сумму, учитывая стехиометрические коэффициенты у продуктов реакции с плюсом, а у исходных веществ с минусом.

Для нашего примера синтеза этанола имеем

$$\nu_A \Delta h_{A, \text{обр}}^{\circ} + \nu_B \Delta h_{B, \text{обр}}^{\circ} + \nu_C \Delta h_{C, \text{обр}}^{\circ} = -\Delta h_{A, \text{обр}}^{\circ} - \Delta h_{B, \text{обр}}^{\circ} + \Delta h_{C, \text{обр}}^{\circ}.$$

Полученный результат позволяет перейти к выражениям в самом общем виде. Стандартное мольное изменение любого экстенсивного свойства системы за счет протекания химической реакции  $\Delta_r e^{\text{ст}}$  может быть найдено как алгебраическая сумма произведений стехиометрических чисел участников реакции  $\nu_{kr}$  на стандартные мольные свойства реакций образования участников реакции из простых веществ  $\Delta e_{k, \text{обр}}^{\circ}$ :

$$\Delta_r e^{\text{ст}} = \sum_k \nu_{kr} \Delta e_{k, \text{обр}}^{\circ}.$$

Указанные в справочниках данные о стандартных мольных энтальпиях образования вещества  $k$  и стандартных мольных энергиях Гиббса образования вещества  $k$ , как правило, приводятся при температуре 298 К. Этот выбор температуры не связан со стандартным состоянием, он обусловлен единообразием представления данных в справочной литературе. Располагая данными о стандартных мольных энтальпиях образования веществ  $k$  участников реакции  $r$  при 298 К ( $\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\circ}$ ), можно рассчитать стандартную мольную энтальпию реакции при 298 К:

$$\Delta_r h_{(298)}^{\text{CT}} = \sum_k \nu_k \Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\circ}.$$

Чтобы найти стандартную мольную энтальпию реакции при другой температуре, нужно использовать уравнение Кирхгофа, которое выводится интегрированием соотношения, получаемого при анализе частной производной стандартной мольной энтальпии реакции по температуре:

$$\left( \frac{\partial \Delta_r h^{\text{CT}}}{\partial T} \right)_p = \sum_k \nu_k \left( \frac{\partial h_k^{\circ}}{\partial T} \right)_p = \sum_k \nu_k c_{p,k}^{\circ}(T) = \Delta_r c_p^{\text{CT}}(T).$$

Разделение переменных и интегрирование этого уравнения с учетом выражения для стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции приводит к следующим уравнениям:

$$\int_{298}^T \Delta_r h^{\text{CT}}(T) = \int_{298}^T \Delta_r c_p^{\text{CT}}(T) dT;$$

$$\Delta_r h_{(T)}^{\text{CT}} - \Delta_r h_{(298)}^{\text{CT}} = \int_{298}^T (\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r c'T^{-2}) dT.$$

Следовательно, стандартное мольное изменение энтальпии реакции при температуре  $T$  равно:

$$\Delta_r h_{(T)}^{\text{CT}} = \Delta_r h_{(298)}^{\text{CT}} + \Delta_r a(T - 298) + \frac{\Delta_r b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta_r c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta_r c' \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right).$$

Следует отметить, что для введенных характеристик (стандартное мольное свойство реакции) справедливы выведенные ранее термодинамические соотношения. Так, частная производная стандартной мольной энтальпии реакции по температуре равна стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции. Частная производная какой-либо функции совпадает по числовому значению

и по своему геометрическому смыслу с угловым коэффициентом касательной, проведенной к графической зависимости этой функции. Значит, если мы будем располагать графической зависимостью, например, теплового эффекта реакции от температуры, то проведя к некоторой точке этой зависимости касательную, определив ее угловой коэффициент, мы графически определим стандартную мольную изобарную теплоемкость реакции. Кстати, можно определить стандартную мольную изобарную теплоемкость и по температурной зависимости стандартной мольной энтропии реакции. Только в этом случае угловой коэффициент касательной будет равен частной производной

$\left( \frac{\partial \Delta_r s^{\text{ст}}}{\partial T} \right)_p$ , а для вычисления стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции нужно его еще умножить на температуру, так как  $\Delta_r c_p^{\text{ст}} = T \left( \frac{\partial \Delta_r s^{\text{ст}}}{\partial T} \right)_p$ .

При расчете стандартного мольного изменения энергии Гиббса реакции можно использовать формулу

$$\Delta_r g^{\text{ст}} = \sum_k \nu_k \Delta g_{k, \text{обр}}^{\circ},$$

где  $\Delta g_{k, \text{обр}}^{\circ}$  — стандартная мольная энергия Гиббса образования чистого вещества  $k$  (справочная величина, 298 К). Найти эту величину при 298 К можно по формуле

$$\Delta_r g_{(298)}^{\text{ст}} = \sum_k \nu_k \Delta g_{k, \text{обр}, 298}^{\circ}.$$

Для расчета  $\Delta_r g^{\text{ст}}$  при другой, отличной от 298 К температуре  $T$  можно использовать соотношение следующего вида:

$$\Delta_r g_{(T)}^{\text{ст}} = \Delta_r h_{(T)}^{\text{ст}} - T \Delta_r s_{(T)}^{\text{ст}}.$$

При этом значения  $\Delta_r s_{(T)}^{\text{ст}}$  и  $\Delta_r h_{(T)}^{\text{ст}}$  должны быть известны.

Имеется и другой способ расчета стандартной мольной энергии Гиббса реакции  $\Delta_r g^{\text{ст}}$ . Он основан на частной производной стандартной мольной энергии Гиббса реакции по температуре, которая равна отрицательному значению стандартной мольной энтропии реакции:

$$\left( \frac{\partial \Delta_r g^{\text{ст}}}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r s^{\text{ст}},$$

здесь зависимость стандартной мольной энтропии реакции от температуры должна быть известна.



Интегрирование этого уравнения приводит к уравнению вида

$$\Delta_r g_{(T)}^{\text{CT}} = \Delta_r g_{(298)}^{\text{CT}} - \int_{298}^T \left[ \Delta_r s_{(298)}^{\text{CT}} + \int_{298}^T \frac{\sum_k v_{kr} \Delta_r c_p^{\text{CT}}(T)}{T} dT \right] dT.$$

После интегрирования и преобразования выражения путем объединения числовых слагаемых, включающих температуру в определенной степени в коэффициенты, получим

$$\Delta_r g^{\text{CT}}(T) = \Delta_r h_{298}^{\text{CT}} - T \Delta_r s_{298}^{\text{CT}} - T \left[ \Delta_r a M_0 + \Delta_r b M_1 + \Delta_r c M_2 + \Delta_r c' M_{-2} \right],$$

где  $\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 = M_0$ ;  $\frac{T}{2} - 298 + \frac{298^2}{2T} = M_1$ ;  $\frac{T^2}{6} - \frac{298^2}{2} + \frac{298^3}{3T} = M_2$ ;

$$\frac{1}{2T} + \frac{1}{2 \cdot 298^2} - \frac{1}{298T} = M_{-2}.$$

Коэффициенты  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_{-2}$ , рассчитанные для разных температур, сведены в справочные таблицы. Этот метод расчета стандартной мольной энергии Гиббса реакции называется методом Темкина — Шварцмана.

### 3.2. Условия химического равновесия.

#### Запись закона химического равновесия для различных систем

##### 3.2.1. Условия химического равновесия

Учеными-химиками было давно отмечено, что до конца, к сожалению, протекают далеко не все реакции. В конце XVIII в. Клод Бертолле, наблюдая за реакциями с солями в растворах, заметил, что в случае, когда ни один из участников химической реакции не выходит из системы, в которой протекает реакция, в системе возможно установление некоторого равновесия.

Химическое равновесие — это состояние термодинамической системы, в которое она может приходить в случае протекающей в ней химической реакции. Химическое равновесие характеризуется тем, что в системе одновременно присутствуют все компоненты: и реагенты, т. е. исходные вещества, и образовавшиеся продукты реакции. При установлении химического равновесия в системе наблюдается постоянное число молей и исходных веществ, и продуктов.

Химическое равновесие, как было установлено Ле Шателье, является динамичным и подвижным: при каком-либо изменении внешних условий

химическое равновесие сдвигается в сторону исходных веществ или в сторону продуктов реакции.

К состоянию химического равновесия можно приблизиться, проводя или прямую, или обратную реакцию. Интересно, что при равновесии скорости прямой и обратной реакций будут равны.

Принято свойства системы в момент равновесия называть равновесными. Это могут быть равновесные мольные доли компонентов реакционной смеси, равновесные мольно-объемные концентрации участников реакции, равновесные парциальные давления газов (если рассматривается газовая реакция).

Ранее при анализе фундаментального уравнения Гиббса нами было получено соотношение (1.10):

$$Td_iS + \sum_k \mu_k d_i n_k = 0.$$

Приращение числа молей компонента  $k$  за счет химического превращения  $d_i n_k$  связано с химической переменной, ведь  $d_i n_k = \nu_k d\xi_r$ . Поэтому из (1.10) для систем, в которых протекает химическое превращение с глубиной химической реакции  $\xi_r$ , можно записать

$$Td_iS + \sum_k \nu_k \mu_k d\xi_r = 0. \quad (3.8)$$

Преобразуем это выражение таким образом, чтобы все дифференциалы были сгруппированы в одной стороне равенства:

$$\frac{d_i S}{d\xi_r} = - \frac{\sum_k \nu_k \mu_k}{T}. \quad (3.9)$$

Ранее были выведены критерии самопроизвольности процессов в изолированных и закрытых системах без химического превращения. Равенство (3.9) позволяет вывести критерии самопроизвольного протекания химических реакций и условие равновесия в системе, в которой возможно химическое превращение. Химическое превращение характеризуется ростом энтропии за счет внутренних причин, т.е. всегда в любой системе при протекании химической реакции соблюдается неравенство  $d_i S > 0$ .

Глубина химической реакции не может быть отрицательной, значит,

$\frac{d_i S}{d\xi_r} > 0$ . Если левая часть равенства (3.9) положительна, то будет положитель-

ной и правая часть,  $-\frac{\sum_k \nu_k \mu_k}{T} > 0$ , следовательно,  $\frac{\sum_k \nu_k \mu_k}{T} < 0$ . Но абсолютная

температура никогда не может быть отрицательной, значит, условие самопроизвольного протекания химической реакции можно связать с суммой произведений стехиометрических чисел на химический потенциал компонентов — участников реакции,  $\sum_k \nu_k \mu_k < 0$ . А условием химического равновесия будет

следующее выражение:  $\sum_k \nu_k \mu_k = 0$ .

Это произведение связано с химическим сродством реакции ( $A_r$ ):

$$A_r = -\sum_k \nu_k \mu_k. \quad (3.10)$$

Именно через химическое сродство реакции можно записать и условие самопроизвольности, и условие равновесия:

- условие самопроизвольного протекания химической реакции  $A_r > 0$ ;
- условие химического равновесия  $A_r = 0$ .

Но условие самопроизвольного протекания химического процесса и условие равновесия в системе с химическим превращением можно выразить и через энергию Гиббса. Если записать фундаментальное уравнение Гиббса, выразив его через энергию Гиббса для какой-либо закрытой системы с протекающей в ней химической реакцией  $r$ , то получим выражение

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_k \nu_k \mu_k d\xi_r.$$

Однако при постоянных давлении и температуре это уравнение переходит к виду  $dG_{p,T} = \sum_k \nu_k \mu_k d\xi_r$ . Далее его можно преобразовать, сгруппировав все дифференциалы в одной стороне:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{p,T} = \sum_k \nu_k \mu_k. \quad (3.11)$$

Частная производная энергии Гиббса по глубине химической реакции характеризует изменение энергии Гиббса при протекании реакции в условиях постоянства давления и температуры. Связав правую часть этого равенства с химическим сродством, мы, с одной стороны, связываем химическое срод-

ство реакции с изменением энергии Гиббса при протекании химической реакции

акции  $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r}\right)_{p,T} = -A_r$ , а с другой стороны, получаем возможность выразить

условия самопроизвольности химической реакции и равновесия в системе с химическим превращением через термодинамическую функцию — энергию Гиббса:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r}\right)_{p,T} < 0 \text{ при самопроизвольном протекании химической реакции } r;$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r}\right)_{p,T} = 0 \text{ при химическом равновесии в системе, наступающем при}$$

протекании реакции  $r$ .

### 3.2.2. Закон химического равновесия для газовых реакций

В 1864 г. норвежские физикохимики Като Гульдберг и Петерс Вааге на основе своих наблюдений за некоторыми простыми газовыми реакциями вывели закон. Этот закон был ими назван «закон действующих масс». Ими было отмечено, что для любой реакции, проводимой изотермически до установления равновесия, независимо от того, какие количества веществ брались в начале процесса, отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ — величина постоянная для данной температуры.

Во время формулировки закона еще не было принято использовать понятие «концентрация», поэтому возникло словосочетание «действующие массы», по сути, концентрации (или, точнее, активности). При современной форме записи, например, через мольно-объемные концентрации участников реакции, этот закон математически будет записан так:

$$\frac{\prod_k (c_k^{\text{прод}})^{\nu_k}}{\prod_k (c_k^{\text{исх}})^{\nu_k}} = \text{const.}$$

Часто этот закон по-прежнему называют «закон действующих масс», хотя понятие «действующие массы» уже давно не используется, и закон, строго говоря, должен называться *законом химического равновесия*.

Сейчас закон легко выводится теоретически, причем мы получаем гораздо более точную формулировку, которая справедлива практически для всех реакций, а не только для простых газовых реакций.

Выведем этот закон сначала для газовых систем, т. е. систем, в которых и реагенты и продукты являются газами.

Рассматриваемая нами реакционная система гомогенная и закрытая, без массообмена с окружающей средой, но с протекающим в системе химическим превращением. Это превращение осуществляется при постоянных давлении и температуре. Понятно, что критерием равновесия в рассматриваемой системе будет равенство нулю изменения энергии Гиббса за счет протекания реакции:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{p,T} = 0.$$

Как показано ранее, изменение энергии Гиббса за счет протекания химической реакции равно (3.11):

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{p,T} = \sum_k v_{kr} \mu_k.$$

Здесь  $v_{kr}$  — стехиометрическое число участника реакции  $k$  в реакции  $r$ . Ведь одно и то же вещество  $k$  может участвовать одновременно сразу в нескольких реакциях. В данный момент мы рассматриваем одну реакцию, поэтому вместо  $v_{kr}$  можно использовать просто  $v_k$ .

Подставим в (3.11) выражение, характеризующее химический потенциал компонента  $k$  реакционного раствора, выразив концентрацию через активности, т. е. в самом общем случае для реального раствора

$$\mu_k = \mu_k^{\text{ct}}(p, T) + RT \ln \frac{a_k}{[a]}.$$

Речь идет о равновесии, следовательно, входящие в уравнение активности участников реакции будут равновесными:

$$\sum_k v_k \mu_k^{\text{ct}}(p, T) + RT \sum_k v_k \ln \frac{a_k^{\text{равн}}}{[a]} = 0.$$

Постепенно преобразуя это равенство, получим

$$\sum_k v_k \mu_k^{\text{ct}}(p, T) + RT \ln \prod_k \left( \frac{a_k^{\text{равн}}}{[a]} \right)^{v_k} = 0,$$

$$\ln \prod_k \left( \frac{a_k^{\text{равн}}}{[a]} \right)^{v_k} = \left( - \frac{\sum_k v_k \mu_k^{\text{ст}}(p, T)}{RT} \right). \quad (3.12)$$

Проанализируем полученное соотношение. Слева расположен натуральный логарифм произведения активностей компонентов реакционного раствора в степенях, равных их стехиометрическим числам. Из вывода этого соотношения видно, что логарифм берется от безразмерной величины. Активность подставляется в уравнение (3.12) в виде относительной величины, в безразмерном виде: она делится на свою размерность. Справа в уравнении (3.12) находятся величины, которые при постоянном давлении и температуре тоже являются постоянными. Когда температура изменится, правая часть тоже изменится. Но если при постоянной температуре будут изменены количества веществ, взятых для реакции, правая часть (3.12) не изменится. При данной температуре и давлении это будет постоянная величина, константа. В связи с этим была введена такая характеристика реакции, которая называется *константой химического равновесия реакции*  $r$  и обозначается  $K_r$ .

Получим определительное математическое выражение для константы химического равновесия:

$$\prod_k \left( \frac{a_k^{\text{равн}}}{[a]} \right)^{v_k} = \text{const} = K_r, \quad (3.13)$$

$$\exp \left( - \frac{\sum_k v_k \mu_k^{\text{ст}}}{RT} \right) = \exp \left( - \frac{\Delta_r g^{\text{ст}}}{RT} \right) = \text{const} = K_r. \quad (3.14)$$

Уравнение (3.14) называется теперь определительным уравнением для константы химического равновесия. Если константа химического равновесия выражается через экспоненту отрицательного отношения стандартной мольной энергии Гиббса реакции к произведению универсальной газовой постоянной на температуру, то она — константа равновесия химической реакции — безразмерна. Принято указывать верхним индексом, в каких именно концентрациях записывается закон химического равновесия. Так, в уравнении (3.13) было бы более корректно обозначить константу равновесия  $K_r^a$ , что указывает на выражение закона химического равновесия через активности. Такая константа равновесия называется термодинамической.

В настоящее время закон химического равновесия (или закон действующих масс) можно сформулировать следующим образом: в любой равновесной системе для каждой химической реакции произведение активностей участников реакции в степенях, соответствующих их стехиометрическим числам в данной реакции, является постоянной величиной, зависящей от давления и температуры и не зависящей от начальных концентраций компонентов — участников реакции.

Математически это можно записать в виде следующего выражения:

$$K_r^a = \prod_k \left( \frac{a_k}{[a]} \right)^{v_k}.$$

Константа равновесия является очень важной характеристикой химической реакции: она как бы связывает активности всех участников реакции между собой. Не изменяя температуру и давление, нельзя изменить активность ни одного из участников реакции таким образом, чтобы это не привело к изменению активностей всех остальных веществ, участвующих в реакции. При этом численное значение константы равновесия остается неизменным.

Активность можно выразить по-разному. Выведем соотношение между константами равновесия одной и той же газовой реакции при выражении активности участников реакции в различных видах концентраций.

Обычно концентрационную шкалу указывают в виде верхнего индекса:

$K_r^p$  — константа равновесия реакции  $r$  в  $p$ -шкале;

$K_r^c$  — константа равновесия реакции  $r$  в  $c$ -шкале;

$K_r^N$  — константа равновесия реакции  $r$  в  $N$ -шкале.

Связь между этими константами равновесия основана на уравнении Менделеева — Клапейрона и законе Дальтона:

$$p_k = c_k RT = p N_k.$$

Для идеальных газов эта связь имеет вид:

$$K_r^p = p^{\sum v_k} K_r^N;$$

$$K_r^p = (RT)^{\sum v_k} K_r^c.$$

Следует уточнить, что в приведенных формулах используются стехиометрические числа (а не стехиометрические коэффициенты), т. е. для продуктов они совпадают, а для исходных веществ стехиометрический коэффициент берется с минусом. Выражение для химического потенциала компонента  $k$

идеального газового раствора тоже можно записать по-разному в зависимости от используемой концентрации. Рассмотрим три концентрационные газовые шкалы: шкалу мольных долей ( $N$ -шкала); шкалу парциальных давлений ( $p$ -шкала) и шкалу мольно-объемных концентраций ( $c$ -шкала).

Если используется шкала мольных долей, то выражение для химического потенциала компонента  $k$  реакционной смеси будет иметь вид:

$$\mu_k = \mu_k^{\text{о, ид}}(p, T) + RT \ln N_k.$$

Определительное выражение константы химического равновесия в этом случае можно представить как

$$K_r^N = \exp \left[ - \frac{\sum_k \nu_k \mu_k^{\text{о, ид}}(p, T)}{RT} \right]. \quad (3.15)$$

Из соотношения (3.15) явно следует, что константа химического равновесия будет зависеть и от давления и от температуры, потому что именно от этих факторов зависит стандартный химический потенциал каждого компонента реакционного раствора (смеси). Если взять, к примеру, какую-нибудь реакцию в общем виде, например,  $2A + B = C + D$ , то закон химического равновесия для нее будет записан следующим образом:

$$K_r^N = \frac{N_C N_D}{N_A^2 N_B}.$$

При использовании шкалы парциальных давлений логично применить другое выражение для химического потенциала компонента  $k$ :

$$\mu_k = \mu_k^x(T) + RT \ln \frac{p_k}{[p]}.$$

Тогда константа химического равновесия тоже будет другой:

$$K_r^p = \exp \left[ - \frac{\sum_k \nu_k \mu_k^x(T)}{RT} \right], \quad (3.16)$$

причем в этом случае константа химического равновесия не будет зависеть от давления, а будет определяться только температурой.



Для уже рассмотренной реакции  $2A + B = C + D$  закон химического равновесия при выражении концентрации через парциальные давления будет иметь вид:

$$K_r^p = \frac{p_C p_D [p]}{p_A^2 p_B}.$$

Для лучшего понимания того, откуда в этом выражении в числителе появилась размерность давления, и почему именно в числителе, а не в знаменателе, имеет смысл записать закон химического равновесия в общем виде:

$$K_r^p = \prod_k \left( \frac{p_k}{[p]} \right)^{v_k} = \left( \frac{p_A}{[p]} \right)^{-2} \left( \frac{p_B}{[p]} \right)^{-1} \left( \frac{p_C}{[p]} \right)^1 \left( \frac{p_D}{[p]} \right)^1.$$

При такой записи отчетливо видно, что использование под логарифмом безразмерного (относительного) давления в случае реакции с разным числом участников в начале и в конце реакции обязательно приведет к появлению в законе химического равновесия размерности  $[p]$  в определенной степени или в числителе или в знаменателе (в зависимости от типа реакции). Это лишний раз подчеркивает то, что константа равновесия безразмерна.

Иногда используется константа химического равновесия  $K_r^c$ , при которой выражение для химического потенциала компонента  $k$  будет таким:

$$\mu_k = \mu_k^{xx}(T) + RT \ln \frac{c_k}{[c]},$$

а для константы химического равновесия — таким:

$$K_r^c = \exp \left[ - \frac{\sum_k v_k \mu_k^{xx}(T)}{RT} \right]. \quad (3.17)$$

Эта константа равновесия тоже не зависит от давления, потому что от давления не зависит стандартный химический потенциал, ее определяющий. Закон химического равновесия в этом случае для той же самой рассматриваемой реакции  $2A + B = C + D$  запишется следующим образом:

$$K_r^c = \frac{c_C c_D [c]}{c_A^2 c_B}.$$

Как и в случае с записью закона химического равновесия через парциальные давления газов, местоположение размерности концентрации  $[c]$  в записи закона в  $c$ -шкале определяется типом реакции. Для реакции другого типа, например  $A = 2B + C$ , закон химического равновесия будет иметь такой вид:

$$K_r^c = \frac{c_C c_B^2}{c_A [c]^2}.$$

### 3.2.3. Химическое равновесие в реальных газовых системах

Известны способы определения фугитивности чистого реального (неидеального) газа. Но при протекании химической реакции газы всегда находятся в смеси друг с другом. Естественно, фугитивность каждого газа будет зависеть и от его концентрации и от концентрации других газов и их природы.

Существуют методы учета всех этих влияний и математического описания способов нахождения химического потенциала реального (неидеального) газа в реакционной смеси. Чаще всего коэффициенты фугитивности газов в смесях определяют по приближенному правилу Льюиса и Ренделла, согласно которому фугитивность газа в смеси  $f_k$  равна:

$$f_k = f'_k N_k = p \gamma_f N_k,$$

где  $f'_k$  — фугитивность (летучесть) чистого газа вида  $k$  при давлении, равном полному давлению  $p$  в системе;  $\gamma_f$  — коэффициент фугитивности (летучести);  $N_k$  — мольная доля газа вида  $k$  в реакционной смеси.

Метод Льюиса и Ренделла соответствует допущению, что молекулы различной природы взаимодействуют при протекании химической реакции так же, как они взаимодействуют между собой в чистых веществах. Методика определения коэффициентов фугитивности заключается в том, что сначала вычисляют приведенное давление  $\pi$  и приведенную температуру  $\tau$  по формулам  $\pi = p/p_{кр}$ ;  $\tau = T/T_{кр}$ , где критическое давление  $p_{кр}$  и критическая температура  $T_{кр}$  известны. Далее по существующим справочным таблицам и графическим зависимостям (например, приведенным на рис. 3.1) находят значения коэффициентов фугитивности.

После определения коэффициентов фугитивности каждого реального (неидеального) газа можно записать следующие соотношения:

$$K_r^f = \exp \left[ -\frac{\Delta_r g^{ct}(T)}{RT} \right] = \prod_k \left( \frac{f_k}{[p]} \right)^{\nu_k} = \prod_k \left( \frac{p_k}{[p]} \right)^{\nu_k} \prod_k \gamma_f^{\nu_k}.$$

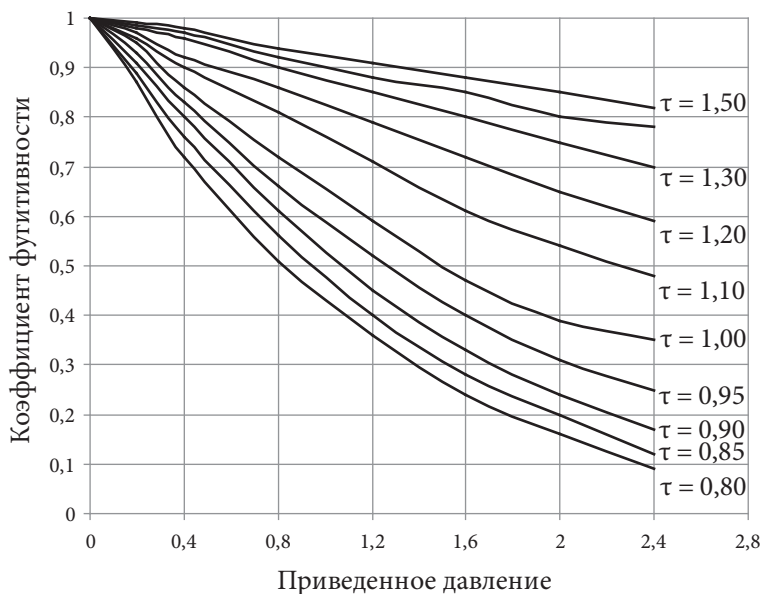


Рис. 3.1. Зависимость коэффициентов фугитивности от приведенного давления при разных значениях приведенной температуры

Далее аналогично обозначению, введенному ранее:  $K_r^p = \prod_k \left( \frac{p_k}{[p]} \right)^{v_k}$ , можно ввести обозначение  $K_r^v = \prod_k \gamma_f^{v_k}$  и получить  $K_r^f = K_r^p K_r^v$ .

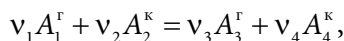
Зная  $K_r^f$  при температуре исследования, можно затем рассчитать и состав реакционной смеси. Величину  $\Delta_r g^{\text{ст}}$ , необходимую для вычисления константы равновесия, определяют экспериментально, исследуя зависимость константы равновесия от давления и экстраполируя эту зависимость на нулевое полное давление.

### 3.2.4. Закон химического равновесия для гетерогенных реакций с участием газообразных веществ

Несколько по-иному будет выглядеть закон химического равновесия в случае, когда среди компонентов — участников химической реакции кроме газов есть еще и конденсированные фазы, т. е. твердые или жидкие вещества. Следует отметить, что для записи закона химического равновесия гетерогенной реакции не имеет никакого значения, где именно протекает эта реакция: в объеме газовой фазы или на границе раздела фаз. Ведь химическая термодинамика рассматривает равновесие процесса, оперируя изменениями состояния системы.

Выведем закон химического равновесия для гетерогенной реакции.

Пусть рассматриваемая реакция может быть описана следующим стехиометрическим уравнением:



где  $A_1^r, A_3^r$  — идеальные газы;  $A_2^k, A_4^k$  — вещества в конденсированном состоянии (жидком или твердом);  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$  — стехиометрические коэффициенты в уравнении.

Условие химического равновесия любой реакции будет иметь вид уравнения (3.11), которое в данном конкретном случае можно записать как

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{p, T} = \sum_k \nu_k \mu_k = -\nu_1 \mu_1 - \nu_2 \mu_2 + \nu_3 \mu_3 + \nu_4 \mu_4 = 0.$$

Уравнение для вычисления химического потенциала компонента  $k$  реакционной смеси (идеального газа) в общем случае имеет вид:

$$\mu_k = \mu_k^x(T) + RT \ln \frac{p_k}{[p]}.$$

Химический потенциал конденсированных веществ  $A_2^k, A_4^k$  можно записать через активности этих веществ, и если они не образуют каких-либо растворов в реакционной смеси, то активность можно приравнять к мольной доле каждого компонента:

$$\mu_k = \mu_k^{\text{ct}}(p, T) + RT \ln \frac{a_k}{[a]} = \mu_k^{\text{ct}}(p, T) + RT \ln N_k.$$

Но мольная доля чистого вещества (а конденсированные фазы не образуют никаких растворов, т. е. они остаются чистыми веществами) равна единице. Поэтому получается следующее выражение:

$$\mu_k = \mu_k^{\text{ct}}(p, T).$$

Если теперь подставить выражения для химических потенциалов всех участников гетерогенной реакции в условие химического равновесия и преобразовать полученное равенство, то получим

$$\underbrace{-\frac{\nu_1 \mu_1^x - \nu_2 \mu_2^{\text{ct}} + \nu_3 \mu_3^x + \nu_4 \mu_4^{\text{ct}}}{RT}}_{\text{const}} = \ln \frac{(p_3)^{\nu_3}}{(p_1)^{\nu_1}}.$$

Константа химического равновесия гетерогенной реакции имеет вид:

$$K_r^{\text{гет}} = \exp \left[ - \frac{\sum_k \nu_k \mu_k^{\text{ст}}}{RT} \right],$$

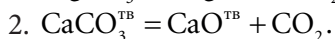
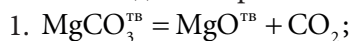
$$K_r^{\text{гет}} = \frac{(p_3)^{\nu_3}}{(p_1)^{\nu_1}} = \prod_{k^r} \left( \frac{p_k}{[p]} \right)^{\nu_k},$$

$$K_r^{\text{гет}} = \prod_{k^r} \left( \frac{p_k}{[p]} \right)^{\nu_k}.$$

где  $K_r^{\text{гет}}$  — константа равновесия гетерогенной реакции.

Формально получается, что в законе химического равновесия гетерогенных реакций с участием газов фигурируют только парциальные давления газообразных участников реакции. В связи с этим рассмотрим такой пример.

Имеются две гетерогенные реакции:

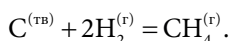


Константа равновесия первой реакции  $K_1^p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{[p]}$ , константа равновесия

второй реакции  $K_2^p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{[p]}$ . Будут ли одинаковы константы равновесия этих

разных реакций при одной и той же температуре? Для ответа на этот вопрос нужно проанализировать определительные выражения констант равновесия рассматриваемых реакций. Записав их в логарифмической форме, получим для первой реакции  $RT \ln K_1^p = -(\mu_{\text{MgO}}^{\text{ст}} + \mu_{\text{CO}_2}^{\text{ст}} - \mu_{\text{MgCO}_3}^{\text{ст}})$ , для второй реакции  $RT \ln K_2^p = -(\mu_{\text{CaO}}^{\text{ст}} + \mu_{\text{CO}_2}^{\text{ст}} - \mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{ст}})$ . Отсюда видно, что  $K_1^p \neq K_2^p$ .

Как отмечается в работе [7, с. 669], состояние конденсированной фазы влияет на запись закона химического равновесия. Рассмотрим гетерогенную реакцию гидрирования углерода, считая, что общее давление имеет большое значение и газовую фазу нельзя отнести к идеальному раствору:



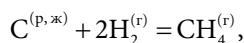
Закон равновесия в этом случае нужно записать через фугитивности участников. При записи выполняется общее правило, согласно которому константа равновесия газовых химических реакций с участием чистых конденсирован-

ных веществ записывается таким образом, будто бы эти участники (чистые твердые или жидкие вещества) в реакции вообще отсутствуют.

$$K^f = \frac{f_{\text{CH}_4} [p]}{f_{\text{H}_2}^2}.$$

Участие чистых конденсированных веществ в реакции будет влиять на зависимость константы химического равновесия от температуры и давления, потому что они вносят вклад в величину стандартной мольной энергии Гиббса реакции через величины стандартных химических потенциалов.

Интересно, что если углерод в рассматриваемой реакции будет являться не чистым твердым веществом, а компонентом раствора (например, будет находиться в расплаве на основе железа), то и реакция и выражение закона химического равновесия будут другими:



$$K^f = \frac{f_{\text{CH}_4} [p][a]}{a_{\text{C}} f_{\text{H}_2}^2}.$$

Из этой записи видно, что в законе химического равновесия в этом случае нужно учитывать активность углерода.

### 3.2.5. Закон химического равновесия для реакций в растворах

При описании химического превращения в растворах нужно учитывать, что все участники реакции чаще всего в растворе сольватированы. Происходящее при этом перераспределение электронной плотности приводит к ослаблению (или упрочнению) химических связей. Л. Писаржевским было установлено, что смена растворителя в реакционной смеси может привести в результате даже к перемене знака мольной энергии Гиббса реакции, что означает перемену направления химической реакции.

Можно судить о влиянии растворителя на кислотно-основное равновесие по силе кислоты. В водных растворах соляная кислота — сильная кислота, в бензоле — слабая. Если растворитель является более сильным акцептором протонов, чем вода (например, аммиак), то в нем сила кислот (величина константы равновесия) возрастает. В этом случае ряд кислот, являющихся слабыми в водных растворах, могут стать сильными.

При переходе от более к менее основному растворителю происходит обратное явление: сильные кислоты могут стать слабыми. Например, в воде  $\text{HCl}$  и  $\text{HClO}_4$  — сильные кислоты, а в ледяной уксусной кислоте они становятся слабыми.

Для расчета химического равновесия в так называемых конденсированных системах (например, в растворах) концентрацию веществ выражают или через мольные доли, или через мольно-объемные концентрации.

Если свойства рассматриваемой системы не соответствуют такому поведению компонентов раствора, которое наблюдалось бы в идеальном растворе, то в этом случае в качестве концентрации используют активности компонентов. Между активностью компонента  $k$  и его концентрацией  $c_k$  существует соотношение

$$a_k = c_k \gamma_k,$$

где  $\gamma_k$  — коэффициент активности компонента  $k$  реакционной смеси. Вообще, при строгой записи необходимо указать, что этот коэффициент активности был определен при выражении концентрации по  $c$ -шкале, т. е. обозначение в строгой записи должно быть  $\gamma_k^c$ . Однако для простоты мы не будем указывать шкалу концентраций.

При этом формально выражение для закона химического равновесия будет похожим на закон действующих масс для газовых систем.

Если реакция протекает в жидком растворе, причем этот раствор неидеальный, то коэффициенты активности компонентов не будут равны единице,  $\gamma_k \neq 1$ , а активности компонентов будут отличаться от мольно-объемных концентраций,  $a_k \neq c_k$ .

Поэтому можно записать

$$K_r^a = \prod_k \left( \frac{a_k}{[a]} \right)^{v_k} = \prod_k \left( \frac{c_k}{[c]} \right)^{v_k} \prod_k (\gamma_k)^{v_k} = K_r^c \prod_k (\gamma_k)^{v_k}.$$

В растворах электролитов тоже устанавливается химическое равновесие, причем устанавливается практически мгновенно. Исторически сложился особый стиль записи концентраций ионов и молекул в растворах электролитов. Он до сих пор часто используется в аналитической химии и является довольно удобным, когда нужно указать информацию и в верхнем, и в нижнем индексе символа иона. Так, равновесные концентрации ионов принято указывать в квадратных скобках: например,  $[\text{Ca}^{2+}]$  — равновесная концентрация ионов кальция;  $[\text{SO}_4^{2-}]$  — равновесная концентрация сульфатных ионов. До сих пор в литературе встречается понятие, характеризующее равновесие в растворе

электролита, — *константа диссоциации* слабого электролита. Это понятие устарело и не соответствует нашим знаниям об ионных равновесиях. Правильно использовать понятие *константа ионизации* слабого электролита.

Например, процесс ионизации слабой кислоты  $\text{HA}$  соответствует следующему уравнению:  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ . Тут учтено и то, что «голового» протона в водном растворе быть просто не может — он обязательно будет гидратирован, и то, что ионизация кислоты происходит именно при взаимодействии с растворителем, в данном случае с водой.

Константа равновесия для этой реакции будет иметь следующий вид:

$$K^a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}} a_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Обычно ионные равновесия рассматриваются в разбавленных растворах, когда активность воды является практически постоянной величиной, которую можно внести в константу равновесия, т.е. получить особые константы равновесия.

Для реакции ионизации слабой кислоты  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$  принято использовать константу ионизации кислоты:

$$K_{\text{ион}}^a = K^a a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}} [a]}.$$

Для реакции автопротолиза воды  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  используют ионное произведение воды

$$K_{\text{w}}^a = K^a a_{\text{H}_2\text{O}}^2 = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{[a]^2}.$$

Так как равновесия в растворах электролитов рассматривают в разбавленных растворах, можно без ущерба для точности расчетов перейти от активностей к концентрациям, что часто при расчете ионных равновесий и делают.

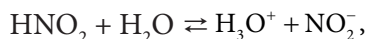
Но иногда значения коэффициентов активности все-таки нужно учитывать. Особые константы химического равновесия (называемые по-разному в разных учебных пособиях) встречаются в аналитической химии: там есть термодинамические, концентрационные константы (так же как и в физической химии), но есть и условные, и реальные константы равновесия.

Не останавливаясь на названиях констант, рассмотрим пример из аналитической химии: известно, что термодинамическая константа кислотности азотистой кислоты при 298 К равна  $6,2 \cdot 10^{-4}$ . Нужно найти реальную константу в растворе с ионной силой, равной 0,01 [8, с. 20].



Ионная сила — это величина, равная  $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c$ . Она используется для характеристики растворов электролитов. По величине ионной силы рассчитываются по уравнениям или находятся по таблицам справочных величин значения коэффициентов активности.

Запишем уравнения ионных равновесий и закон химического равновесия для этой реакции:



$$K_{\text{ион}}^a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{NO}_2^-}}{a_{\text{HNO}_2} [a]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-] \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{NO}_2^-}}{[\text{HNO}_2][a] \gamma_{\text{HNO}_2}}.$$

Коэффициент активности нейтральной молекулы можно принять равным единице, коэффициенты активности ионов гидроксония и нитритного аниона экспериментально найти нельзя, можно найти только средний ионный коэффициент активности. Авторы примера берут из справочных таблиц значения коэффициентов активности при указанной в условии ионной силе  $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = \gamma_{\text{NO}_2^-} = 0,89$ .

Затем находится константа равновесия, которая в этом примере названа реальной, хотя если разобраться в обозначениях с точки зрения физической химии, это концентрационная константа.

$$K_{\text{ион}}^a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2][a]} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{NO}_2^-},$$

$$K_{\text{ион}}^c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2][a]} = \frac{K_{\text{ион}}^a}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{NO}_2^-}} = \frac{6,2 \cdot 10^{-4}}{0,89^2} = 7,8 \cdot 10^{-4}.$$

Ионизация азотистой кислоты при изменении ионной силы раствора электролита несколько усилилась.

Еще одним примером важности учета коэффициентов активности служит кажущаяся «зависимость» константы ионизации слабой кислоты от концентрации растворов кислоты, что невозможно по определению константы равновесия. Тем не менее критики теории электролитической диссоциации заметили, что константа диссоциации слабой кислоты изменяется при изменении концентрации раствора.

Запишем реакцию протолитического взаимодействия слабой кислоты НА с водой:  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ . Константу равновесия реакции ионизации электролита НА можно выразить следующим образом:

$$K^a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} \frac{\gamma_+^c \gamma_-^c}{\gamma_{\text{HA}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

По теории Дебая — Хюккеля незаряженные частицы имеют средний ионный коэффициент активности, равный единице. Поэтому  $K^a = K^c (\gamma_{\pm}^c)^2$ .

Прологарифмируем это соотношение:

$$\lg K^a = \lg K^c - 2h\sqrt{I};$$

$$\lg K^c = \lg K^a + 2h\sqrt{I},$$

где  $h$  — константа теории Дебая — Хюккеля. Из полученного уравнения следует, что десятичный логарифм концентрационной константы ионизации слабого электролита будет линейно зависеть от корня квадратного ионной силы раствора, т. е. от концентрации электролита (рис. 3.2).

Кстати, располагая данными о величине концентрационной константы ионизации при разных значениях ионной силы растворов, можно экстраполяцией зависимости на ось ординат по отрезку, отсекаемому на этой оси, найти величину термодинамической константы ионизации электролита.

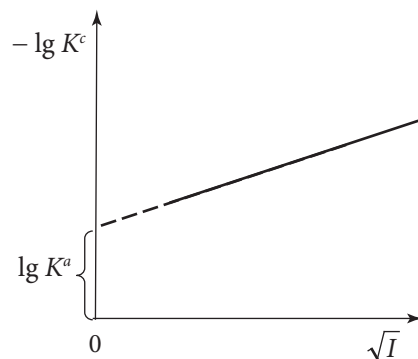


Рис. 3.2. Зависимость отрицательного десятичного логарифма концентрационной константы ионизации слабой кислоты от корня квадратного ионной силы раствора

### 3.3. Влияние различных факторов на химическое равновесие

#### 3.3.1. Уравнение изотермы химической реакции

Ранее было получено соотношение (3.10), показывающее, что химическое сродство реакции равно отрицательной сумме произведений стехиометрических чисел на химический потенциал каждого участника реакции, т. е.

$$A_r = -\sum_k \nu_k \mu_k.$$

Выразим химический потенциал каждого участника реакции в самом общем виде, используя активность этого вещества:

$$\mu_k = \mu_k^{\text{CT}}(p, T) + RT \ln \frac{a_k}{[a]}.$$

Теперь можно получить уравнение для расчета химического сродства, подставив в (3.10) выражение химического потенциала:

$$A_r = -\sum_k \nu_k \left( \mu_k^{\text{CT}}(p, T) + RT \ln \frac{a_k}{[a]} \right) = -\sum_k \nu_k \mu_k^{\text{CT}}(p, T) - \sum_k \nu_k RT \ln \frac{a_k}{[a]}.$$

Проанализируем каждое из слагаемых, расположенных в полученном уравнении справа. Первое слагаемое можно выразить как

$$-\sum_k \nu_k \mu_k^{\text{CT}}(p, T) = -\Delta_r g^{\text{CT}}.$$

Другой вариант записи первого слагаемого справа связан с константой химического равновесия, которая в рассматриваемом случае соответствует записи закона химического равновесия через активности:

$$-\sum_k \nu_k \mu_k^{\text{CT}}(p, T) = -\Delta_r g^{\text{CT}} = RT \ln K_r^a.$$

Второе слагаемое очень легко можно преобразовать, получив

$$-\sum_k \nu_k RT \ln \frac{a_k}{[a]} = -RT \ln \prod_k \left( \frac{a_k}{[a]} \right)^{\nu_k}.$$

Следовательно, уравнение для расчета химического сродства реакции или, как его принято называть, уравнение изотермы Вант-Гоффа имеет вид:

$$A_r = RT \ln K_r^a - RT \ln \prod_k \left( \frac{a_k}{[a]} \right)^{\nu_k}.$$

Если реакция протекает в газовой идеальной системе, то уравнение изотермы Вант-Гоффа удобнее записать так:

$$A_r = \underbrace{RT \ln K_r^p}_{-\Delta_r g^x} - RT \ln \prod_k \left( \frac{p_k}{[p]} \right)^{\nu_k}.$$

Для реакции в растворе, который близок по свойствам к идеальному совершенному раствору:

$$A_r = \underbrace{RT \ln K_r^N}_{-\Delta_r g^o} - RT \ln \prod_k (N_k)^{v_k}.$$

Если раствор неидеальный, то уравнение изотермы реакции будет выглядеть следующим образом:

$$A_r = RT \ln K_r^N - RT \ln \prod_k (N_k)^{v_k} - RT \ln \prod_k (\gamma_k^N)^{v_k}.$$

Очевидно, величина химического сродства любой реакции зависит не только от температуры, но и от состава реакционной смеси. Для того чтобы иметь возможность сравнивать химическое сродство различных реакций, было введено понятие стандартного химического сродства:

$$A_r^o = -\sum_k \nu_k \mu_k^{\text{ст}}.$$

С помощью уравнения изотермы реакции определяют возможность или невозможность реакции при данных условиях. Для того чтобы реакция могла протекать, величина химического сродства должна быть положительной, а величина мольного изменения энергии Гиббса за счет протекания реакции должна быть отрицательной.

Рассмотрим пример на определение термодинамической возможности протекания реакции. Из опыта известно, что графит (например, из карандаша) при 298 К и 1 атм никогда самопроизвольно в алмаз не переходит. Представляет интерес узнать, как влияют давление в изотермическом процессе и температура в изобарическом процессе на химическое сродство реакции перехода графита в алмаз по реакции  $C_{\text{граф}} = C_{\text{алм}}$ . Возможен ли такой процесс? Существуют ли такие минимальные значения давления (например, при температуре  $T_0 = 298$  К) и температуры (например, при  $p_0 = 1$  атм), при которых значение химического сродства реакции становится положительным и процесс начинает протекать? Чтобы ответить на все эти вопросы, необходимо собрать подходящую справочную информацию. Данные о графите и алмазе при 298 К и 1 атм представлены в таблице.

Величина	Графит	Алмаз
Плотность, $\rho_k^o$ , кг/м <sup>3</sup>	2250	3510
Стандартная мольная энтропия, $s_k^o$ , Дж/(моль · К)	5,74	2,37
Стандартная мольная энтальпия образования, $\Delta h_{k, \text{обр}}^o$ , Дж/моль	0	1830

Примем, что в процессе перехода графита в алмаз стандартная молярная энтропия реакции постоянна.

Рассчитать химическое сродство реакции перехода  $C_{\text{граф}} = C_{\text{алм}}$  можно по уравнению

$$A_r = A_r^\circ(p, T) - RT \ln \frac{a_{\text{алм}}}{a_{\text{граф}}},$$

но активности чистого алмаза и чистого графита будут равны:  $a_{\text{алм}} = 1$  и  $a_{\text{граф}} = 1$ , поэтому можно будет судить о сродстве вообще по величине стандартного сродства реакции, т. е.  $A_r = A_r^\circ(p, T)$ . Как будет изменяться химическое сродство этого процесса при увеличении давления, можно судить, проанализировав знак частной производной сродства реакции по давлению. Имеем

$$\left( \frac{\partial A_r}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial A_r^\circ}{\partial p} \right)_T = -\Delta_r v^\circ = -(v_{\text{алм}}^\circ - v_{\text{граф}}^\circ).$$

Молярный объем равен молярной массе, деленной на плотность массы, т. е.

$$\left( \frac{\partial A_r}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{M}{\rho_{\text{алм}}^\circ} - \frac{M}{\rho_{\text{граф}}^\circ} \right).$$

Анализ правой части полученного выражения показывает, что раз плотность алмаза выше плотности графита, то разность в скобке будет отрицательной, а производная в левой части выражения будет положительной. Следовательно, повышение давления будет способствовать увеличению сродства  $A_r$ .

Частная производная сродства реакции по температуре в условиях постоянства давления, напротив, будет отрицательной:

$$\left( \frac{\partial A_r}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial A_r^\circ}{\partial T} \right)_p = \Delta_r s^\circ = (s_{\text{алм}}^\circ - s_{\text{граф}}^\circ) < 0.$$

Отсюда ясно, что повышение температуры ведет к уменьшению химического сродства  $A_r$ . Чему равно химическое сродство реакции  $C_{\text{граф}} = C_{\text{алм}}$  при температуре 298 К и давлении 1 атм?

$$\begin{aligned} A_r^\circ &= -\Delta_r h^\circ + T_0 \Delta_r s^\circ = - \left( \Delta h_{\text{алм, обр}}^\circ - \Delta h_{\text{граф, обр}}^\circ \right) + 298 \left( \Delta s_{\text{алм}}^\circ - \Delta s_{\text{граф}}^\circ \right) = \\ &= -(1830 - 0) + 298(2,37 - 5,74) = -2834 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Отрицательное значение сродства  $A_r$  говорит о том, что при  $T_0 = 298 \text{ К}$  и  $p_0 = 1 \text{ атм}$  протекание реакции  $C_{\text{граф}} = C_{\text{алм}}$  возможно только лишь справа

налево. Разделим переменные и проинтегрируем уравнение с частной производной химического сродства по давлению. Получим

$$A_r^\circ(T_0, p) = A_r^\circ(T_0, p_0) - M \left( \frac{1}{\rho_{\text{алм}}^\circ} - \frac{1}{\rho_{\text{граф}}^\circ} \right) (p - p_0).$$

Подстановка численных значений приводит к следующему результату: химическое сродство будет положительным,  $A_r^\circ(T_0, p) > 0$ , если  $p > 1,5 \cdot 10^4$  атм (при температуре 298 К).

Если проинтегрировать уравнение с частной производной химического сродства по температуре, то получим

$$A_r^\circ(T, p_0) = A_r^\circ(T_0, p_0) + (s_{\text{алм}}^\circ - s_{\text{граф}}^\circ)(T - T_0).$$

Подстановка численных значений в это уравнение показывает, что химическое сродство может быть положительным,  $A_r^\circ(T_0, p) > 0$ , только если температура  $T < -543$  К (при  $p = 1$  атм). Это означает, что условие  $A_r^\circ(T, p_0) > 0$  не выполняется никогда при атмосферном давлении  $p = 1$  атм, так как температура всегда положительна.

Принципиальная возможность осуществления какой-либо химической реакции в определенном направлении при постоянных значениях температуры и давления будет определяться знаком функции Гиббса реакции  $\Delta_r g$ . Если изменение энергии Гиббса за счет протекания реакции отрицательно, т. е.  $\Delta_r g < 0$ , то реакция с точки зрения химической термодинамики вполне возможна. При энергии Гиббса реакции, равной нулю ( $\Delta_r g = 0$ ), система находится в равновесии. Понятно, что чем более отрицательна величина  $\Delta_r g$ , тем дальше изучаемая реакция находится от состояния равновесия. Известно также, что если изменение энергии Гиббса за счет протекания реакции положительно,  $\Delta_r g > 0$ , то такая реакция маловероятна и даже невозможна.

Иногда если значение  $\Delta_r g$  много меньше нуля, термодинамически возможная реакция не идет. В этом случае просто нужно каким-либо образом увеличить скорость реакции, вывести ее из состояния с крайне низкой скоростью протекания процесса.

Часто о возможности протекания той или иной реакции судят по величине стандартной энергии Гиббса реакции. В некоторых случаях можно использовать именно величину стандартной энергии Гиббса реакции, но нужно понимать, что это является довольно грубым приближением, которое может привести к неверным выводам. Нужно стараться вычислить химическое сродство реакции с учетом всех условий, а не только стандартного состояния.

Автор [9, с. 367] приводит интересный пример, иллюстрирующий сказанное. Для идеальной газовой реакции  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  известно, что при 298 К и общем давлении 1 атм глубина химической реакции равна 0,185.

В общем виде уравнение изотермы будет таким:

$$A_r = -\Delta_r g = -\Delta_r g^x - RT \ln \prod_k \left( \frac{p_k}{[p]} \right)^{\nu_k}.$$

Оценим возможность протекания этой реакции по значению стандартной мольной энергии Гиббса.

$$\Delta_r g^x = \sum_k \nu_k \Delta g_{k, \text{обр}, 298}^{\circ} = (-1) \cdot 99,68 + (2) \cdot 52,29 = 4,9 \text{ кДж/моль}.$$

Мы получили положительную величину стандартной мольной энергии Гиббса! Но глубина реакции равна 0,185 моль. Очевидно, что это может быть при положительном значении химического сродства и отрицательном значении энергии Гиббса реакции (не стандартного значения, а именно всего значения энергии Гиббса реакции). Вычислим его, исходя из общих рассуждений. Если энергия Гиббса — функция состояния, то ее изменение можно вычислить как разность значения этой функции в конечный момент (а это момент равновесия) и в начальный момент реакции:

$$\Delta_r g = \Delta g^{\text{равн}} - \Delta g^{\text{нач}}.$$

С учетом того, что мольная энергия Гиббса совпадает с химическим потенциалом, и оценивая вклад каждого компонента через глубину химической реакции, получим следующие уравнения для расчета энергии Гиббса в равновесный и начальный моменты реакции:

$$\Delta g^{\text{равн}} = 2\xi \mu_{\text{NO}_2}^{\text{равн}} + (1-\xi) \mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{равн}}; \quad \Delta g^{\text{нач}} = \mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{нач}}.$$

Далее выразим химический потенциал каждого компонента реакции с помощью известных уравнений:

$$\mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{нач}} = \mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^x + RT \ln \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{нач}}}{[p]};$$

$$\mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{равн}} = \mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^x + RT \ln \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{равн}}}{[p]};$$

$$\mu_{\text{NO}_2}^{\text{равн}} = \mu_{\text{NO}_2}^x + RT \ln \frac{p_{\text{NO}_2}^{\text{равн}}}{[p]}.$$

Последовательная подстановка этих выражений в соотношения для вычисления энергий Гиббса в равновесном и в начальном состоянии и использование соотношения для расчета мольной энергии Гиббса реакции приводит к следующему уравнению:

$$\Delta_r g = \xi \left[ \left( 2\mu_{\text{NO}_2}^x - \mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^x \right) + RT \ln \frac{\left( p_{\text{NO}_2}^{\text{равн}} \right)^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{равн}}} \right] + RT \ln \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{равн}}}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{нач}}}.$$

При анализе этого уравнения получаем в квадратной скобке ноль, так как

$$\left( 2\mu_{\text{NO}_2}^x - \mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^x \right) = \Delta_r g^x, \text{ с одной стороны, и } RT \ln \frac{\left( p_{\text{NO}_2}^{\text{равн}} \right)^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{равн}}} = -\Delta_r g^x \text{ — с другой.}$$

Значит, изменение энергии Гиббса за счет протекания этой реакции равно:

$$\Delta_r g = RT \ln \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{равн}}}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{нач}}}. \text{ В момент равновесия этой химической реакции балансовые}$$

соотношения, общее число молей и мольную долю исходного вещества можно выразить следующими уравнениями:

$$n_{\text{N}_2\text{O}_4} = n_{\text{N}_2\text{O}_4, 0} + \nu_{\text{N}_2\text{O}_4} \xi = 1 - \xi; \quad n_{\text{NO}_2} = n_{\text{NO}_2, 0} + \nu_{\text{NO}_2} \xi = 2\xi; \quad \Sigma n = 1 + \xi;$$

$$N_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{равн}} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{равн}}}{\Sigma n} = \frac{1 - \xi}{1 + \xi}.$$

В начальный момент, когда продукта реакции еще нет, мольная доля исходного вещества равна 1, а давление — 1 атм. Теперь можно вычислить изменение мольной энергии Гиббса реакции:

$$\Delta_r g = RT \ln \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{равн}}}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{нач}}} = 8,314 \cdot 298 \ln \frac{1 \cdot \frac{1-0,185}{1+0,185}}{1} = -927,4 \text{ Дж/моль}.$$

Отрицательное значение мольной энергии Гиббса реакции свидетельствует о принципиальной возможности протекания этой реакции, хотя стандартное значение энергии Гиббса было положительным. Очевидно, что стандартное мольное изменение энергии Гиббса за счет протекания реакции вычислить легче, чем полное, это можно сделать по справочным данным, не прибегая к эксперименту. В связи с этим нужно отметить следующее. Если стандартная энергия Гиббса имеет очень большое отрицательное значение и в соответствии с этим константа химического равновесия также имеет большее значение,



то можно утверждать, что реакция осуществима практически в любых условиях, а не только в стандартных.

Например, рассмотрим реакции окисления некоторых веществ кислородом при 298 К и сопоставим с уравнениями реакции значения стандартных мольных энергий Гиббса:

$\text{Sn} + \text{O}_2 = \text{SnO}_2$	$\Delta_r g_{298}^{\text{CT}} = -257,0 \text{ кДж/моль}$
$2\text{Au} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{Au}_2\text{O}_3$	$\Delta_r g_{298}^{\text{CT}} = 78,5 \text{ кДж/моль}$
$\text{Ca} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CaO}$	$\Delta_r g_{298}^{\text{CT}} = -604,0 \text{ кДж/моль}$

Располагая этими данными, можно утверждать, что золото устойчиво по отношению к окислению, олово легко окисляется даже при небольших давлениях кислорода, а кальций менее устойчив к окислению кислородом, чем олово. При очень больших положительных значениях стандартной энергии Гиббса реакции процесс практически не может быть реализован: так, например, стандартная мольная энергия Гиббса синтеза бензола из водорода и углерода равна 129,5 кДж/моль, поэтому бензол можно получить только лишь косвенным путем. Согласно [9, с. 369], если численное значение стандартной мольной энергии Гиббса реакции невелико (независимо от знака), то делать выводы о направлении протекания рассматриваемой реакции нужно очень осторожно, потому что существует некоторая возможность двусторонних изменений в системе и реакция при определенных условиях может быть проведена в желаемом направлении.

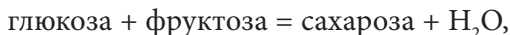
Так, например, стандартная мольная энергия Гиббса реакции синтеза аммиака из водорода и азота при 673 К составляет:  $\Delta_r g_{673}^{\text{CT}} = 24 \text{ кДж/моль}$ .

Известно, что с использованием катализатора при этой температуре уже удастся провести синтез аммиака. Далее, учитывая, что  $\frac{\partial \Delta_r g}{\partial p} = \Delta_r v$ , а  $\Delta_r v < 0$ ,

можно предположить, что при повышении давления величина  $\Delta_r g$  будет уменьшаться, что и наблюдается в действительности и используется в промышленном производстве для синтеза аммиака (процесс Габера).

Известно, что иногда химическая реакция с положительным значением энергии Гиббса может протекать в системе за счет сопряжения с другой химической реакцией, у которой значение энергии Гиббса имеет большую отрицательную величину.

Например, мольная энергия Гиббса реакции синтеза сахарозы, вычисленная при температуре человеческого организма, равна 1,2 кДж/моль. Выходит, что эта реакция, соответствующая стехиометрическому уравнению



сама по себе термодинамически невозможна. Однако в человеческом организме эта реакция протекает за счет образования промежуточного соединения глюкозо-1-фосфата (глюкозо-1-Ф), т. е. она сопряжена с реакцией гидролиза аденозинтрифосфата (АТФ):  $\text{АТФ} + \text{H}_2\text{O} = \text{АДФ} + \text{Ф}$ , стандартное мольное изменение энергии Гиббса которой отрицательно и равно  $-2,9$  кДж/моль.

Обозначения: АДФ — это аденозиндифосфат, Ф — фосфорная кислота. Если записать весь процесс по стадиям, то получим:



А суммарная реакция получится следующей:



и будет характеризоваться отрицательной величиной мольной энергии Гиббса, равной  $-1,7$  кДж/моль.

Подобное сопряжение наблюдается во многих биологических процессах. В химии нередки случаи, когда протекание одной реакции индуцирует (вызывает) протекание в этой же системе другой реакции, не осуществимой в отсутствие первой. Две реакции, одна из которых может протекать с заметным выходом лишь в условиях, когда идет другая реакция (одна реакция индуцирует протекание другой), называются *сопряженными*.

Из положения о независимости протекания элементарных реакций становится очевидным, что сопряженными могут быть только сложные реакции. Элементарная (простая) реакция не может быть индуцирована другой реакцией. Механизм такого сопряжения заключается в участии одних и тех же активных промежуточных веществ в каждой из двух сопряженных реакций. Одна из реакций порождает такие частицы в количестве, достаточном для течения обеих реакций. Сопряженные реакции являются примером, иллюстрирующим принцип действия неравенства Теофила де Донде (1.11). Из этого неравенства можно выразить изменение некомпенсированной теплоты во времени  $\tau$ :

$$\frac{dQ'}{d\tau} = A_r \frac{d\xi_r}{d\tau} \geq 0.$$

Современная термодинамика оперирует также понятием скорости возникновения энтропии, которая, как следует из формул (1.11) и (1.12), должна быть неотрицательна:

$$\frac{d_i S}{d\tau} = \frac{A_r}{T} \frac{d\xi_r}{d\tau} \geq 0. \quad (3.18)$$

Величина  $\frac{d_i S}{d\tau}$  называется также производством энтропии, а  $\frac{d\xi_r}{d\tau}$  — это

скорость реакции  $r$ . В случае, когда в системе происходит не одна химическая реакция, а несколько реакций и они связаны какими-то общими интермедиями, то выражение (3.18) будет следующим:

$$\frac{d_i S}{d\tau} = \sum_r \frac{A_r}{T} \frac{d\xi_r}{d\tau} \geq 0.$$

Так, производство энтропии в случае, если в системе протекают две сопряженные реакции, будет равно:

$$\frac{d_i S}{d\tau} = \frac{A_1}{T} \frac{d\xi_1}{d\tau} + \frac{A_2}{T} \frac{d\xi_2}{d\tau} \geq 0,$$

Для того чтобы выполнялось это неравенство, совсем не обязательно, чтобы каждое из слагаемых имело положительный знак. Причем возможно,

что  $\frac{A_1}{T} \frac{d\xi_1}{d\tau} \gg 0$ , а  $\frac{A_2}{T} \frac{d\xi_2}{d\tau} \approx 0$  или  $< 0$ . Получается, что отрицательное хими-

ческое сродство в одной реакции компенсируется большим значением положительного сродства в другой реакции, сопряженной с первой.

### 3.3.2. Влияние температуры на константу химического равновесия.

#### Уравнения изобары реакции

Обычно для того, чтобы узнать, как влияет тот или иной фактор на какое-либо свойство системы, анализируют поведение частной производной этого свойства по данному фактору. Естественно, все остальные параметры фиксируют постоянными. В случае константы равновесия удобнее взять не ее саму, а натуральный логарифм константы, что связано с определительным выражением для константы равновесия.

Рассмотрим влияние температуры, т. е. найдем, как можно выразить  $\left(\frac{\partial \ln K_r^p}{\partial T}\right)_p$ , и проанализируем, как будет изменяться логарифм константы при изменении температуры.

Определительное выражение для любой константы равновесия имеет вид:  $RT \ln K_r^p = -\Delta_r g^{\text{ст}}$ . Для получения явной зависимости натурального логарифма константы от температуры используем уравнение Гиббса — Гельмгольца, которое запишем в терминах стандартных мольных величин, характеризующих химическую реакцию:

$$\left[ \frac{\partial (\Delta_r g^{\text{ст}}/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta_r h^{\text{ст}}}{T^2},$$

где  $\Delta_r g^{\text{ст}}$  и  $\Delta_r h^{\text{ст}}$  — стандартные мольные изменения энергии Гиббса и энтальпии за счет протекания химической реакции  $r$ .

Разделив это уравнение на  $-R$ , получим

$$\left[ \frac{\partial (-\Delta_r g^{\text{ст}}/RT)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta_r h^{\text{ст}}}{RT^2}.$$

Сопоставление полученного выражения с определительным выражением для константы химического равновесия приводит к уравнению, которое называется уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\left( \frac{\partial \ln K_r^p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r h^{\text{ст}}}{RT^2}. \quad (3.19)$$

Именно это уравнение показывает, как влияет температура на величину константы равновесия.

Очевидно, что температура будет влиять на константу равновесия только в том случае, если стандартная мольная теплота реакции не будет иметь нулевое значение.

Если в каком-либо температурном диапазоне стандартная мольная энтальпия реакции равна нулю, то можно утверждать, что константа химического равновесия этой реакции в данном диапазоне температур не будет изменяться, потому как она не зависит от температуры.

Качественная характеристика влияния температуры на величину константы химического равновесия вытекает из анализа выражения

$$\left( \frac{\partial \ln K_r^p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r h^{\text{ct}}}{RT^2}.$$

Понятно, что знаменатель правой части уравнения всегда положителен. Если положителен и числитель, т. е.  $\Delta_r h^{\text{ct}} > 0$ , что характерно для эндотермических реакций с поглощением тепла, то и левая часть уравнения будет положительна. В этом случае при положительном значении  $\partial T$  должно быть положительное значение  $\partial \ln K_r^p$ , а следовательно, и самой константы равновесия (зависимость константы от температуры представлена на рис. 3.2, а, линия 1). А вот если мольное изменение энтальпии реакции отрицательно, то вся правая часть уравнения будет отрицательной. В этом случае при положительном значении  $\partial T$  должно быть отрицательное значение  $\partial \ln K_r^p$ , т. е. зависимость константы от температуры будет другой (рис. 3.2, а, линия 2).

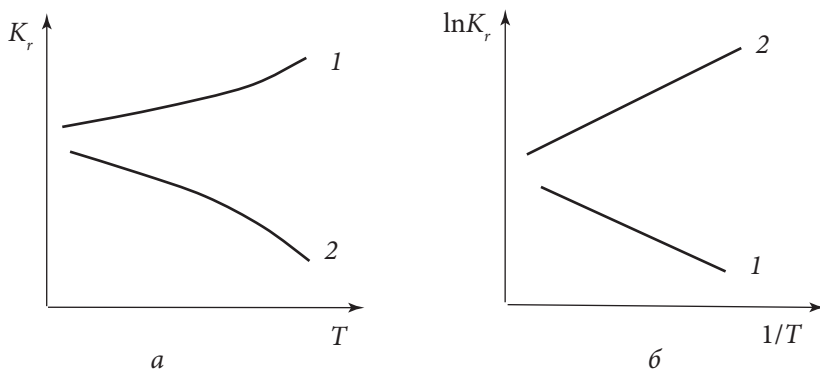


Рис. 3.3. Зависимость константы химического равновесия от температуры (а) и натурального логарифма константы равновесия от обратной температуры (б):  
1 — эндотермические реакции; 2 — экзотермические реакции

Но кроме качественной оценки по уравнению изобары Вант-Гоффа можно проводить и количественные расчеты, предварительно проинтегрировав уравнение (3.19).

Если в некотором диапазоне температур не наблюдается зависимость стандартной мольной энтальпии реакции от температуры:  $\Delta_r h^{\text{ct}} \neq f(T)$ , то при разделении переменных и взятии неопределенного интеграла получаем

$$d \ln K_r^p = \frac{\Delta_r h^{\text{ct}}}{R} \frac{dT}{T^2};$$

$$\ln K_r^p = -\frac{\Delta_r h^{\text{ct}}}{R} \frac{1}{T} + \text{const.} \quad (3.20)$$

Уравнение (3.20) является уравнением прямой линии, проведенной в координатах  $\ln K_r^p$ ;  $\frac{1}{T}$  (рис. 3.3, б).

Причем по угловому коэффициенту получаемой экспериментально прямой можно найти стандартную мольную энтальпию рассматриваемой реакции. Угловым коэффициент находят либо через уравнение линии тренда, либо через тангенс угла наклона линии к положительному направлению оси. Углов

ой коэффициент равен  $-\frac{\Delta_r h^{\text{ct}}}{R}$ , что дает возможность вычислить стандарт-

ную мольную энтальпию реакции. Это графический способ определения стандартной мольной теплоты реакции.

Если интегрирование уравнения (3.20) проводить, взяв определенный интеграл, то получим

$$\ln \frac{(K_r^p)_{T_2}}{(K_r^p)_{T_1}} = -\frac{\Delta_r h^{\text{ct}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Так находят величину стандартной мольной энтальпии реакции расчетным образом по двум парам данных по формуле

$$\Delta_r h^{\text{ct}} = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{(K_r^p)_{T_2}}{(K_r^p)_{T_1}}.$$

Если стандартная мольная энтальпия рассматриваемой реакции зависит от температуры, т. е.  $\Delta_r h^{\text{ct}} = f(T)$  в некотором диапазоне температур, то расчет несколько усложняется. Например, пусть эта зависимость может быть выражена уравнением

$$\left( \frac{\partial \Delta_r h^{\text{ct}}(T)}{\partial T} \right)_p = \Delta_r c_p^{\text{ct}} = \text{const.}$$

Эта не самая сложная зависимость из возможных, потому что стандартная мольная изобарная теплоемкость реакции  $\Delta_r c_p^{\text{ct}}$ , вообще говоря, тоже может зависеть от температуры. Но мы рассмотрим случай, когда она постоянна.

После интегрирования будем иметь

$$\Delta_r h^{\text{ct}}(T) = \Delta_r c_p^{\text{ct}} T + B_1, \quad (3.21)$$

где  $B_1$  — экспериментально определяемая постоянная интегрирования.

Подстановка этого полученного выражения в уравнение (3.19), а затем интегрирование и преобразование приводят к зависимости следующего вида:

$$d \ln K_r^p(T) = \int \frac{(\Delta_r c_p^{\text{ct}} T + B_1)}{RT^2} dT;$$

$$\ln K_r^p(T) = \frac{\Delta_r c_p^{\text{ct}}}{R} \ln T - \frac{B_1}{RT} + B_2,$$

где  $B_2$  — вторая постоянная интегрирования, которая тоже находится экспериментально.

Интегрирование выражения (3.19) в случае, когда от температуры зависит и стандартная мольная теплоемкость реакции  $\Delta_r c_p^{\text{ct}}$ , можно производить, разложив ее в ряд:

$$\Delta_r c_p^{\text{ct}} = \Delta_r a + \Delta_r b T + \Delta_r c T^2 + \Delta_r c' T^{-2}.$$

Сложность этого определения заключается в том, что далеко не для всех веществ, особенно если это ионные системы, известны данные по вычислению коэффициентов температурного ряда. Но иногда их можно найти в литературе, и тогда, вычислив величину стандартной мольной энергии Гиббса реакции при необходимой для нас температуре, можно определить и константу равновесия при этой температуре.

Это бывает важным при проведении термодинамических расчетов в случае протекания исследуемой реакции при повышенных температурах, а также если температура отличается от 298 К, при которой приводятся все константы в справочниках. Для термодинамической оценки протекания реакции в человеческом организме, например, не подойдут константы ионизации различных кислот и оснований, приведенные в обычных справочниках физико-химических величин, так как температура живого организма не равна 298 К. Некоторые авторы [10, с. 171], рассматривающие именно биохимические процессы, приводят справочные данные в таблицах, в которых сгруппированы важные для биохимии константы ионизации при температуре 298 К и величины энтальпий ионизации этих соединений. По этим данным нетрудно произвести термодинамические расчеты биохимических систем.

Например, определим константу ионизации воды  $K_{w,2}$  при  $T_2 = 310$  К, если известно, что при  $T_1 = 298$  К она равна:  $K_{w,1} = 1 \cdot 10^{-14}$ , а стандартная молярная энтальпия ионизации в указанном диапазоне температур постоянна и равна:  $\Delta_r h^{\text{CT}} = 55,84$  кДж/моль. Используем интегральную форму уравнения изобары:

$$\ln \frac{K_{w,2}}{K_{w,1}} = -\frac{\Delta_r h^{\text{CT}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

$$\ln \frac{K_{w,2}}{1 \cdot 10^{-14}} = -\frac{55840}{8,314} \left( \frac{1}{310} - \frac{1}{298} \right) = 0,87.$$

Отсюда  $K_{w,2} = 2,4 \cdot 10^{-14}$ .

Конечно, данные по влиянию температуры на некоторые важные константы табулированы в справочниках, но невозможно предугадать, какая именно температура потребуется, а в справочниках шаг по температуре чаще всего составляет 10 градусов.

Иногда встречаются уравнения, позволяющие вычислить ту или иную константу при любой температуре, например, известно уравнение для расчета температурной зависимости ионного произведения воды [11, с. 23]:

$$\lg K_w = -\frac{6013,79}{T} - 23,6521 \lg T - 64,1013.$$

Понятно, что это уравнение получено путем использования уравнения изобары реакции и значений стандартной молярной теплоты реакции ионизации и стандартной молярной изобарной теплоемкости этой реакции.

Мы выводили уравнение изобары, используя константу равновесия, выразив ее в  $p$ -шкале, а если бы мы провели ту же самую процедуру, но с константой равновесия, выраженной в  $c$ -шкале, то после аналогичных рассуждений получили бы уравнение изохоры реакции:

$$\left( \frac{\partial \ln K_r^c}{\partial T} \right)_v = \frac{\Delta_r u^{\text{CT}}}{RT^2}.$$

### 3.3.3. Влияние давления на константу химической реакции

Уже на стадии записи констант химического равновесия идеальных газовых реакций (3.15–3.17) стало понятным то, что не все константы химического равновесия зависят от давления.



От давления будут зависеть константы химического равновесия для газовых реакций, в которых концентрации записаны с помощью мольных долей, а также константы химического равновесия реакций, протекающих в жидких растворах. Запишем определительное выражение для константы равновесия в N-шкале:

$$-\ln K_r^N = \frac{\Delta_r g^\circ}{RT}.$$

Выразим теперь изотермическую частную производную и левой и правой части этого выражения по давлению:

$$\left( \frac{\partial \ln K_r^N}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \Delta_r g^\circ}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta_r v^\circ}{RT}.$$

Анализ полученного уравнения позволит определить зависимость константы химического равновесия реакции от давления. Очевидно, что если мольный объем реакции  $\Delta_r v^\circ = 0$ , то изменение давления не скажется на константе равновесия. Если мольный объем реакции увеличивается за счет реакции, т.е.  $\Delta_r v^\circ > 0$ , то при увеличении давления константа равновесия уменьшается. При уменьшении мольного объема реакции,  $\Delta_r v^\circ < 0$ , увеличение давления должно приводить к увеличению константы химического равновесия.

Для расчета равновесия в конденсированных системах концентрацию веществ удобнее выражать через мольные доли, если эта система близка к идеальному раствору, а если свойства системы не соответствуют поведению идеального раствора, то концентрацию выражают через активности.

Смещением химического равновесия называется переход системы из одного равновесного состояния в другое равновесное состояние. Общий принцип смещения равновесия сформулирован Ле Шателье и Брауном: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать воздействие извне, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих положение равновесия, например, температуру, то в системе усилится то из направлений процесса, протекание которого ослабляет произведенное воздействие.

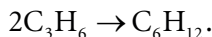
### 3.4. Прямая и обратная задачи химического равновесия

Цель — рассмотреть способы решения прямой и обратной задач химического равновесия и факторы, от которых зависит равновесный выход продукта химической реакции. Прямая задача химического равновесия — это определение равновесного состава, наблюдаемого в реакционной системе при установлении равновесия. Обратная задача химического равновесия — это определение величины константы равновесия рассматриваемой реакции.

#### 3.4.1. Решение прямой задачи химического равновесия

При решении прямой задачи химического равновесия считается, что в предварительных опытах экспериментально или по справочным данным константа равновесия рассматриваемой реакции найдена. В дальнейшем при выполнении расчетов надо принимать во внимание следующие особенности.

Как известно, константы равновесия являются безразмерными величинами. Но численные значения констант равновесия могут быть разными, в зависимости от шкалы давлений или концентраций. Это наблюдается в случае, если количество молекул слева в стехиометрическом уравнении реакции не совпадает с количеством молекул, расположенных справа. Для лучшего понимания сказанного рассмотрим пример. Газовая реакция полимеризации пропилена соответствует уравнению



Константа равновесия этой реакции будет равна:

$$K_r^p = \frac{p_{\text{C}_6\text{H}_{12}} [p]}{p_{\text{C}_3\text{H}_6}^2}.$$

Если мы располагаем значением константы равновесия, вычисленной по справочным данным (об этом будет рассказано в 3.4.2), то ясно, что давление было представлено в атмосферах. Но если нам неизвестно, как определялась константа равновесия, то при экспериментальном определении возможны два варианта: давление исчислялось в атмосферах, т.е.  $[p] = 1$  атм, и второй вариант — давление исчислялось в паскалях, т.е.  $[p] = 1$  Па. Из-за несимметричности количества молекул в уравнении величина константы равновесия будет различаться в  $10^5$  раз. Поэтому правильная запись констант равновесия обязательно содержит указание на размерность давления, например:

$$K_r^p = 3,43; [p] = 1 \text{ Па}.$$

Еще при проведении расчетов нужно знать, по какому именно стехиометрическому уравнению был записан закон химического равновесия и была рассчитана константа равновесия. Действительно, ведь, например, синтез аммиака можно описать двумя совершенно разными уравнениями:  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$  или  $\frac{1}{3}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 = \text{NH}_3$ , и если не указать, по какому именно уравнению вычисляли константу, можно получить неверные данные по составу реакционной смеси в момент равновесия.

Расчет состава системы с протекающей в ней химической реакцией основан на балансовых соотношениях и законе химического равновесия. Очень важную роль во всех этих расчетах играет химическая переменная  $\xi$ , называемая также глубиной химической реакции. Эту переменную можно связать и с другими переменными в зависимости от условия решаемой задачи.

Балансовые соотношения нетрудно записать для каждого участника реакции по общей формуле

$$n_k = n_{k,0} + \sum_r \nu_{kr} \xi_r.$$

В этой формуле учтено, что одно и то же химическое вещество может одновременно участвовать в нескольких реакциях, в общем случае обозначаемых как реакция  $r$ . У каждой такой реакции будет своя глубина реакции  $\xi_r$ . Начальное количество молей этого вещества будет одно на все реакции, в любой реакции у исходных веществ стехиометрический коэффициент берется с минусом, а у продуктов реакции — с плюсом. Будет логично на примере показать правильную запись балансовых соотношений для участников химического превращения в какой-либо системе.

В реакторе при 500 К и 1 атм в идеальной газовой системе, содержащей 3 моль пропена и 1 моль бутана, одновременно протекают две реакции: реакция образования 2,3-диметилпентана  $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_{10} = \text{C}_7\text{H}_{16}$  и реакция полимеризации пропена  $2\text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_{12}$ . Как можно выразить балансовые соотношения в этом случае и сколько переменных нужно использовать? Указанные реакции протекают одновременно и есть одно вещество, которое участвует и в той и в другой реакции. Каждая реакция имеет свою глубину реакции. Пусть реакция алкилирования имеет глубину реакции  $\xi_1$ , а реакция полимеризации — глубину реакции  $\xi_2$ . Балансовые соотношения для всех участников процесса имеют вид:

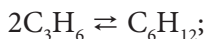
$$n_{\text{C}_3\text{H}_6} = n_{\text{C}_3\text{H}_6,0} + \nu_{\text{C}_3\text{H}_6,1} \xi_1 + \nu_{\text{C}_3\text{H}_6,2} \xi_2 = 3 - \xi_1 - 2\xi_2;$$

$$n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = n_{\text{C}_4\text{H}_{10},0} + \nu_{\text{C}_4\text{H}_{10},1} \xi_1 = 1 - \xi_1;$$

$$n_{\text{C}_7\text{H}_{16}} = n_{\text{C}_7\text{H}_{16},0} + \nu_{\text{C}_7\text{H}_{16}} \xi_1 = \xi_1;$$

$$n_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = n_{\text{C}_6\text{H}_{12},0} + \nu_{\text{C}_6\text{H}_{12}} \xi_2 = \xi_2.$$

Рассмотрим еще один пример, в котором тоже протекают две реакции, но одно и то же вещество в одной реакции является продуктом, а в другой — исходным веществом. Процесс полимеризации происходит в газовой фазе, начальное число молей пропилена равно 2, стехиометрические уравнения реакции следующие:



Обозначим глубину первой из приведенных реакций  $\xi_1$ , глубину второй реакции  $\xi_2$ . Из анализа стехиометрических уравнений видно, что образующийся в первой реакции 1-гексен вступает во вторую реакцию, результатом которой является образование 1-нонена.

Балансовые соотношения для всех участников процесса имеют вид:

$$n_{\text{C}_3\text{H}_6} = n_{\text{C}_3\text{H}_6,0} + \nu_{\text{C}_3\text{H}_6,1} \xi_1 + \nu_{\text{C}_3\text{H}_6,2} \xi_2 = 2 - 2\xi_1 - \xi_2;$$

$$n_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = n_{\text{C}_6\text{H}_{12},0} + \nu_{\text{C}_6\text{H}_{12}} \xi_1 + \nu_{\text{C}_6\text{H}_{12}} \xi_2 = \xi_1 - \xi_2;$$

$$n_{\text{C}_9\text{H}_{18}} = n_{\text{C}_9\text{H}_{18},0} + \nu_{\text{C}_9\text{H}_{18}} \xi_2 = \xi_2.$$

Навыки записи балансовых соотношений появятся после решения нескольких задач на химическое равновесие, нужно только помнить про знаки стехиометрических коэффициентов. Обычно, если это не указано дополнительно, считается, что продуктов реакции в начальный момент нет. Может встретиться словосочетание «стехиометрический состав». Имеется в виду, что количества исходных веществ можно определить по уравнению: число молей равно стехиометрическому коэффициенту исходного вещества.

После записи балансовых соотношений для дальнейшего расчета равновесного состава нужно составить законы химического равновесия по каждой реакции, наблюдаемой в системе. Разберем случай с одной протекающей в системе реакцией. Пусть это будет реакция пиролиза метана, начальное количество которого 1 моль.



Константа равновесия этой реакции при указанной температуре известна.

Балансовые соотношения:

$$n_{\text{CH}_4} = n_{\text{CH}_4,0} + \nu_{\text{CH}_4} \xi = 1 - 2\xi;$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_2} = n_{\text{C}_2\text{H}_2,0} + \nu_{\text{C}_2\text{H}_2} \xi = \xi;$$

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2,0} + \nu_{\text{H}_2} \xi = 3\xi.$$

Закон химического равновесия этой газовой реакции:

$$K_r^p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_2} p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4}^2 [p]^2}.$$

В момент равновесия имеются три неизвестные величины: равновесные парциальные давления ацетилен, водорода и метана.

Согласно закону Дальтона, парциальное давление газа равно общему давлению, умноженному на мольную долю этого газа:

$$p_{\text{C}_2\text{H}_2} = pN_{\text{C}_2\text{H}_2} = p \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_2}}{\Sigma n};$$

$$p_{\text{H}_2} = pN_{\text{H}_2} = p \frac{n_{\text{H}_2}}{\Sigma n};$$

$$p_{\text{CH}_4} = pN_{\text{CH}_4} = p \frac{n_{\text{CH}_4}}{\Sigma n}.$$

И если теперь выразить общее число молей в системе через глубину химической реакции  $\Sigma n = 1 - 2\xi + \xi + 3\xi = 1 + 2\xi$ , то в законе химического равновесия можно все выразить через одну неизвестную!

$$\begin{aligned} K_r^p &= \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_2} p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4}^2 [p]^2} = \frac{p \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_2}}{\Sigma n} \left( p \frac{n_{\text{H}_2}}{\Sigma n} \right)^3}{\left( p \frac{n_{\text{CH}_4}}{\Sigma n} \right)^2 [p]^2} = \frac{p^2}{[p]^2} \frac{\xi}{1+2\xi} \frac{\left( \frac{3\xi}{1+2\xi} \right)^3}{\left( \frac{1-2\xi}{1+2\xi} \right)^2} = \\ &= \frac{p^2}{[p]^2} \frac{\xi \cdot (3\xi)^3}{(1-2\xi)^2 (1+2\xi)^2}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

А раз константа химического равновесия известна, то можно последовательно найти сначала глубину химической реакции, а затем и мольные доли всех участников реакции, а это и есть равновесный состав системы.

Полученное уравнение (3.22) внешне кажется довольно сложным для решения, однако его можно просто и быстро решить графически. Для этого вынесем в левую часть все числовые множители, присутствующие в уравнении, и величину давления в квадрате. Получим слева какое-то определенное число, обозначим его  $A$ . В правой части уравнения осталось выражение

$$\frac{\xi^4}{(1-2\xi)^2(1+2\xi)^2} = f(\xi). \text{ Это некая функция от глубины реакции, причем когда}$$

она будет равна  $A$ , это и будет решение уравнения. Далее с разумным шагом по  $\xi$  задаем ее значения, например,  $\xi = 0,2$ ;  $\xi = 0,4$ ;  $\xi = 0,6$  и т. д., и вычисляем функцию (не нужно ничего преобразовывать и раскрывать скобки). Строим графическую зависимость, и пусть, например, она получилась такой, как на рис. 3.4. Наносим на ось ординат значение  $A$  и определяем по графической зависимости глубину реакции.

Использование глубины химической реакции при записи закона химического равновесия существенно упростило проблему расчета равновесного состава системы с протекающей в ней химической реакцией.

Глубину химической реакции легко связать с еще одной часто используемой при расчетах равновесного состава переменной степенью термической диссоциации. Эта переменная обозначается  $\alpha$  и характеризует долю

распавшегося при высокой температуре исходного вещества. Обычно реакцию диссоциации записывают с единичным стехиометрическим коэффициентом исходного вещества, типа  $A = 2B + C$ , для этого специально вводят понятие «начальное количество исходного вещества», обозначая его  $n_0$ . Нетрудно показать, что при таких условиях  $\alpha n_0 = \xi$ .

Для любого участника реакции  $k$  балансовое соотношение можно записать через степень термической диссоциации  $n_k = n_{k,0} + \nu_k n_0 \alpha$ .

Затем выражают через  $\alpha$  все равновесные числа молей компонентов реакционной смеси:

$$n_A^{\text{равн}} = n_0 - n_0 \alpha; \quad n_B^{\text{равн}} = 2n_0 \alpha; \quad n_C^{\text{равн}} = n_0 \alpha.$$

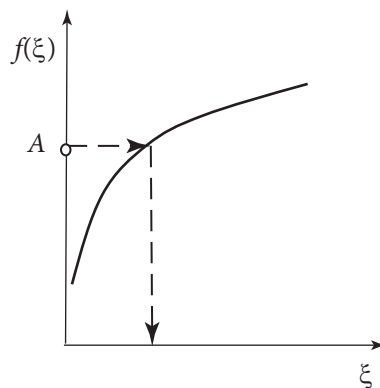


Рис. 3.4. Зависимость функции  $f(\xi)$  от глубины химической реакции

Находят общее число молей в системе  $\sum n = n_0(1 + 2\alpha)$ .

Затем выражают все равновесные мольные доли:

$$N_A = \frac{1-\alpha}{1+2\alpha}; \quad N_B = \frac{2\alpha}{1+2\alpha}; \quad N_C = \frac{\alpha}{1+2\alpha}.$$

Следует обратить внимание на то, что при правильной записи балансовых соотношений введенное нами число молей исходного вещества  $n_0$  должно сократиться.

$$\begin{aligned} K_r^p &= \frac{p_B^2 p_C}{p_A [p]^2} = \left( \frac{p}{[p]} \right)^2 \frac{N_B^2 N_C}{N_A} = \left( \frac{p}{[p]} \right)^2 \frac{\left( \frac{2\alpha}{1+2\alpha} \right)^2 \frac{\alpha}{1+2\alpha}}{\frac{1-\alpha}{1+2\alpha}} = \\ &= \left( \frac{p}{[p]} \right)^2 \frac{4\alpha^3}{(1-\alpha)(1+2\alpha)^2}. \end{aligned}$$

Если уравнение получается сложным, то его также можно решить графически.

Интересно, что уравнения закона химического равновесия позволяет не только найти равновесный состав системы, зная величину константы равновесия, но и, наоборот, по глубине химической реакции или по величине степени термической диссоциации, определенной экспериментально, найти константу химического равновесия.

### 3.4.2. Влияние различных факторов на выход продукта

Что называется выходом продукта? Это чаще всего либо мольная доля (мольные проценты), либо число молей продукта.

Совершенно ясно, что мольная доля продукта (или число молей продукта) всегда будет расположена в числителе общего выражения закона химического равновесия. И влияние факторов на выход продукта нужно рассматривать прежде всего с учетом того, влияют ли эти факторы на величину константы равновесия.

Рассмотрим некоторую газовую реакцию в общем виде, например:  $A + B = C$ . Запишем закон химического равновесия:

$$K_r^p = \frac{p_C [p]}{p_A p_B} = \frac{[p] N_C}{p N_A N_B}.$$

Прежде всего, отметим, что согласно [9, с. 371] мольная доля продукта в равновесной газовой смеси будет максимальной, если исходные вещества будут взяты в стехиометрических количествах.

Чтобы понять, влияет ли на выход продукта  $C$  температура, нужно вычислить стандартную мольную теплоту реакции, чтобы затем воспользоваться уравнением изобары:

$$\left( \frac{\partial \ln K_r^p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r h^{\text{ст}}}{RT^2};$$
$$\left( \frac{\partial \ln \frac{[p]N_c}{pN_A N_B}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r h^{\text{ст}}}{RT^2}.$$

Если стандартная мольная энтальпия реакции равна нулю, то ни увеличение, ни понижение температуры не будет сказываться на выходе продукта. Если стандартная мольная теплота (энтальпия) реакции больше нуля, то и левая часть равенства должна быть положительной. А это означает, что повышение температуры будет способствовать увеличению выхода продукта, а понижение температуры — уменьшению выхода. Это следует не только из уравнения изобары Вант-Гоффа, но и из принципа смещения равновесия Ле Шателье для эндотермических реакций. Причем чем будет больше величина стандартной мольной теплоты реакции, тем более значительным будет увеличение выхода продукта реакции.

Если стандартная мольная теплота реакции отрицательна, то вся правая часть равенства будет меньше нуля. Следовательно, и левая часть тоже должна быть меньше нуля, а это означает, что увеличение температуры (знаменатель) приведет к уменьшению выхода продукта.

Когда мы изучаем влияние давления на количественный выход продукта реакции, то нужно помнить, что давление не влияет на величину константы равновесия, выраженной через парциальные давления, т. е.  $K_r^p \neq f(p)$ . Значит, если известна константа равновесия  $K_r^p$  газовой реакции и в опыте при постоянной температуре изменяется давление, то можно утверждать, что давление не влияет на величину константы равновесия. А вот как давление влияет на выход продукта — зависит от типа реакции.



Удобно этот материал снова рассмотреть на примерах. Имеются идеальные газовые реакции, для которых записаны законы химического равновесия:

$$1. A + B = C; \quad K_1^p = \frac{p_C[p]}{p_A p_B} = \frac{[p]N_C}{pN_A N_B}.$$

$$2. A = B + C; \quad K_2^p = \frac{p_C p_B}{p_A [p]} = \frac{pN_C N_B}{[p]N_A}.$$

$$3. A = C; \quad K_3^p = \frac{p_C}{p_A} = \frac{N_C}{N_A}.$$

Будет ли изменяться мольная доля продукта  $C$  при изменении давления?

Так как величина константы химического равновесия не зависит от давления, то очевидно, что при увеличении давления вся дробь справа должна остаться такой же, а это означает, что выход продукта  $C$  в первой реакции будет увеличиваться и при этом константа будет оставаться прежней. Во второй реакции увеличение давления при условии постоянства константы равновесия неизбежно должно привести к уменьшению выхода продуктов, при том же условии постоянства константы равновесия. А вот в третьем примере выход продукта  $C$  будет постоянным независимо от того, увеличиваем или уменьшаем мы давлением в системе.

Точно такой же результат можно получить, если рассматривать константу равновесия, выраженную через мольные доли участников реакции. Она будет зависеть от давления:

$$\left( \frac{\partial \ln K_r^N}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta_r v^{\text{ct}}}{RT}.$$

Учитывая закон химического равновесия, можно записать

$$\left( \frac{\partial \ln \prod_k N_k^{v_k}}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta_r v^{\text{ct}}}{RT}. \quad (3.23)$$

Для рассмотренной ранее реакции  $A + B = C$  изменение мольного объема меньше нуля,  $\Delta_r v^{\text{ct}} = v_C - v_A - v_B < 0$ , значит, вся правая часть выражения (3.23) будет положительна. Но это означает, что и левая часть равенства должна быть положительна, и увеличение давления ( $dp > 0$ ) приведет к увеличению выхода продукта.

Для второй реакции, рассмотренной ранее ( $A = B + C$ ), изменение мольного объема за счет протекания реакции больше нуля,  $\Delta_r v^{\text{ст}} = v_B + v_C - v_A > 0$ . Значит, правая часть равенства (3.23) будет отрицательной, равно как и левая часть, и это означает, что с ростом давления равновесный состав системы смещается в сторону уменьшения мольных долей продуктов реакции и увеличения мольных долей исходных веществ.

Остановимся на таком моменте: что будет с константой равновесия и с выходом продукта, если в систему с протекающей в ней газовой химической реакцией ввести какой-либо газ, не участвующий в этой реакции, так называемый посторонний газ.

Сразу можно отметить, что константа равновесия рассматриваемой реакции никаким образом не может зависеть от количества введенного в систему постороннего газа. А вот выход продукта может остаться прежним или измениться — это определяется условиями проведения реакции и ее типом.

Как всегда сложный материал рассмотрим на примере. В газовой системе идет реакция пиролиза пропана  $\text{C}_3\text{H}_8 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$ . Сумма чисел молей всех газов равна  $\sum n$ . Константа равновесия данной реакции в  $p$ -шкале имеет вид:

$$K_r^p = \frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{C}_2\text{H}_4}}{p_{\text{C}_3\text{H}_8} [p]}.$$

Для удобства дальнейшего анализа выразим парциальные давления как произведение общего давления на мольную долю, а последнюю — как отношение числа молей этого компонента к общему числу молей.

$$K_r^p = \frac{p N_{\text{CH}_4} N_{\text{C}_2\text{H}_4}}{[p] N_{\text{C}_3\text{H}_8}} = \frac{p}{[p]} \frac{n_{\text{CH}_4} n_{\text{C}_2\text{H}_4}}{n_{\text{C}_3\text{H}_8} \sum n}.$$

Изменится ли выход продукта (т.е.  $n_{\text{CH}_4} n_{\text{C}_2\text{H}_4}$ ) при введении постороннего газа в систему, в которой поддерживается постоянное давление? Допустим, в систему ввели азот в количестве  $n_{\text{N}_2,0}$ . Количества молей пропана, метана и этилена остались такими же и их сумма  $\sum n$  тоже не изменилась, но общая сумма чисел молей газообразных веществ стала больше, так как  $\sum n' = \sum n + n_{\text{N}_2,0}$ .

В законе химического равновесия чисел молей азота (или другого постороннего газа) появиться не может, так как этот газ не участвует в реакции. Введение постороннего газа не меняет константу равновесия, а это значит, что вся правая часть равенства должна оставаться постоянной.

Но тут имеет значение тип реакции. Для нашего примера, в котором сумма чисел молей всех газообразных веществ расположена в знаменателе, справедлив такой вывод: так как правая часть равенства должна быть постоянной, то увеличение общего числа молей газов в системе должно привести к одновременному увеличению выхода продуктов реакции. Но может быть и другая реакция, например, полимеризация пропилена:  $2\text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_{12}$ . В этой реакции нас интересует влияние добавок постороннего газа в условиях постоянного давления на выход продукта, т. е.  $n_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$ . Для такой реакции закон химического равновесия, записанный через числа молей, будет иметь вид:

$$K_r^p = \frac{[p]N_{\text{C}_6\text{H}_{12}}}{pN_{\text{C}_3\text{H}_6}^2} = \frac{[p]}{p} \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_{12}}}{n_{\text{C}_3\text{H}_6}^2} \frac{\Sigma n}{n_{\text{C}_3\text{H}_6}^2}.$$

По-прежнему введение постороннего газа не влияет на величину константы равновесия. Следовательно, введение в систему постороннего газа увеличивает общее число молей газов, что при постоянстве давления ведет к уменьшению числа молей продукта, т. е. выхода продукта.

А если в ходе реакции число молекул исходных веществ равно числу молекул продуктов реакции, то в законе химического равновесия нигде не будет фигурировать общее число молей газов, следовательно, в этом случае введение постороннего газа никаким образом не будет влиять на выход продукта.

Реакция может протекать в условиях, когда объем системы поддерживается постоянным. Используя уравнения Дальтона и Клапейрона — Менделеева, можно выразить парциальные давления участников реакции таким образом, что общая сумма чисел молей не будет фигурировать в записи:

$$p_k = N_k p = \frac{n_k}{\Sigma n} \frac{\Sigma n RT}{V} = \frac{n_k}{V} RT.$$

Действительно, для рассмотренной ранее реакции полимеризации пропилена, например, получаем константу равновесия следующего вида:

$$K_r^p = \frac{[p]p_{\text{C}_6\text{H}_{12}}}{p_{\text{C}_3\text{H}_6}^2} = \frac{V}{RT} \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_{12}}}{n_{\text{C}_3\text{H}_6}^2}.$$

При  $V = \text{const}$  введение постороннего газа не влияет на выход продукта.

### 3.4.3. Обратная задача химического равновесия

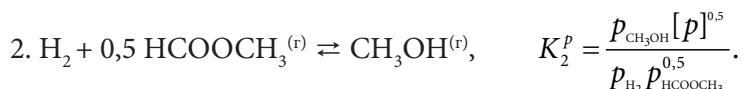
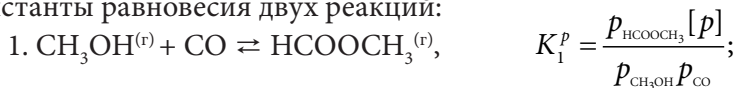
Для будущего инженера несомненно важным является вопрос определения константы равновесия изучаемой реакции. Вообще, экспериментальное определение константы химического равновесия — довольно трудная задача [9, с. 304–308]. Нужно удостовериться, что при данной температуре системы равновесие достигнуто и получаемый состав реакционной смеси строго соответствует равновесному состоянию. Это состояние характеризуется минимумом энергии Гиббса реакции, нулевым химическим сродством реакции и тем, что скорости прямой реакции и обратной реакции общего процесса равны. Иногда при определении констант химического равновесия используют химический анализ для определения равновесных концентраций. При этом время анализа должно быть достаточно мало и, главное, равновесие не должно нарушаться. Равновесную смесь, взятую для определения состава, как бы «замораживают» (либо удалением катализатора, либо добавлением избытка одного из реагентов, либо быстрым охлаждением), чтобы предотвратить изменение состава смеси в ходе анализа. Чтобы убедиться в правильности определения константы равновесия, используют и прямую, и обратную реакции. При этом значения константы химического равновесия должны получаться одинаковыми.

Существует метод определения константы равновесия по справочным данным. Здесь не нужно проводить эксперимент. При известных значениях стандартных мольных энтальпии и энтропии рассматриваемой реакции при данной температуре по уравнению  $\Delta_r g_T^{\text{ct}} = \Delta_r h_T^{\text{ct}} - T \Delta_r s_T^{\text{ct}}$  можно определить величину стандартной мольной функции Гиббса исследуемой реакции при искомой температуре, а потом через нее и величину константы равновесия.

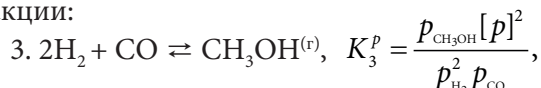
В случае, если стандартные мольные энтропия и энтальпия при требуемой температуре неизвестны, то обычно используют метод Темкина — Шварцмана. Этот метод по величине значений стандартных мольных энтальпии и энтропии реакции при температуре 298 К и справочным значениям коэффициентов зависимости мольной теплоемкости реакции от температуры позволяет рассчитать необходимую стандартную мольную энергию Гиббса реакции при любой температуре, а затем, располагая значением стандартной мольной энергии Гиббса реакции, можно вычислить константу равновесия этой реакции по формуле (3.14).

Можно использовать метод комбинирования равновесий, когда по известным константам равновесия (одинаковая температура опытов) двух реакций определяют константу равновесия третьей реакции, связанной с первыми реакциями одинаковыми веществами-участниками.

Например, экспериментально при определенной температуре найдены константы равновесия двух реакций:



Константу равновесия реакции синтеза метанола находят по третьей реакции:



комбинируя константы  $K_1^p$  и  $K_2^p$ :

$$K_3^p = K_1^p \cdot (K_2^p)^2.$$

Еще один способ решения обратной задачи химического равновесия основан на интегральной форме уравнения изобары химической реакции (изобары Вант-Гоффа):

$$\ln \frac{K_2^p}{K_1^p} = \frac{\Delta_r h^{\text{CT}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Если известна константа равновесия  $K_1^p$  при некоторой температуре  $T_1$ , а также известна стандартная мольная энтальпия реакции  $\Delta_r h^{\text{CT}}$ , то константу равновесия реакции при температуре  $T_2$  можно найти по уравнению

$$\ln K_2^p = \ln K_1^p + \frac{\Delta_r h^{\text{CT}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

#### 3.4.4. Некоторые особенности расчета равновесного состава

В химической технологии при переработке нефти и газа количество возможных реакций между исходными веществами и веществами, образующимися в ходе переработки, бывает очень большим. И тут важно уметь разумно сокращать это количество, анализируя значения констант химического равновесия и условий протекания процесса.

Рассмотрим пример на эту тему: нужно вычислить максимально возможный состав газовой смеси, образующейся при  $T = 900 \text{ K}$  и атмосферном давлении в процессе конверсии газообразного метана водяным паром.

Известно, что начальное соотношение водяного пара и метана (в молях) равно:  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 4 : 1$ .

Сразу можно отметить, что если требуется вычислить максимально возможный состав газовой смеси, то речь идет о равновесном составе, ибо именно он является максимально возможным. Когда речь идет о составе, то тут можно вычислить и мольные доли компонентов реакционной смеси, и просто равновесное число молей каждого компонента.

Сначала составим и запишем уравнения реакции, протекание которых термодинамически возможно в таком процессе. Затем вычислим и запишем рядом с уравнениями реакции величины констант равновесия этих реакций при атмосферном давлении и  $T = 900 \text{ K}$ :

№ п/п	Реакция	Константа равновесия
1	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	1,306
2	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	2,879
3	$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	3,077
4	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	2,356
5	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	2,204
6	$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	5,192
7	$\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{O}_2$	$1,08 \cdot 10^{-23}$
8	$\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + 0,5 \text{O}_2$	$7,49 \cdot 10^{-12}$
9	$\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 0,5 \text{O}_2$	$1,44 \cdot 10^{-12}$
10	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 0,5\text{O}_2$	$3,18 \cdot 10^{-12}$

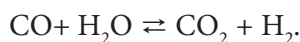
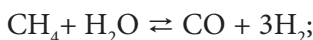
Из литературы известно, что в системе не образуется свободный углерод, если наблюдается избыток водяного пара. Так как имеются условия, при которых не наблюдается выделение свободного углерода, то можно не рассматривать реакции (3), (4), (6), (7), (8). Реакции (9) и (10) имеют чрезвычайно маленькую величину константы равновесия, поэтому их тоже можно не рассматривать.

Тогда для дальнейшего анализа остались три реакции:

1.  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ ;
2.  $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ ;
5.  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ .

Как указывают авторы [9, с. 392], число независимых реакций равно числу реагентов в системе за вычетом числа атомов, образующих исходные вещества

и продукты реакции. В данной системе оказывается, что число независимых реакций равно 2, поэтому для дальнейшего расчета состава равновесной смеси можно выбрать любые две реакции из перечисленных трех. Выберем первую и пятую реакции из списка. Понятно, что каждая будет протекать со своей глубиной реакции ( $\xi_1$  и  $\xi_2$ ):



Составим балансовые соотношения:

	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$
Число молей компонентов в равновесии, $n_k$	$1 - \xi_1$	$4 - \xi_1 - \xi_2$	$\xi_1 - \xi_2$	$3\xi_1 + \xi_2$	$\xi_2$

Сумма всех чисел молей в равновесии:  $\sum n_k = 5 + 2\xi_1$ .

Законы химического равновесия для выбранных реакций:

$$K_1^p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} [p]^2} = \frac{p^2}{[p]^2} \frac{(\xi_1 - \xi_2)(3\xi_1 + \xi_2)^3}{(1 - \xi_1)(4 - \xi_1 - \xi_2)(5 + 2\xi_1)^2};$$

$$K_2^p = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\xi_2 (3\xi_1 + \xi_2)}{(\xi_1 - \xi_2)(4 - \xi_1 - \xi_2)}.$$

Решаем эту систему уравнений и находим, что  $\xi_1 = 0,938$ ,  $\xi_2 = 0,579$ .

При указанных условиях равновесная смесь содержит:

$1 - \xi_1 = 0,062$  моль  $\text{CH}_4$  (0,09 % от общего числа молей);

$\xi_2 = 0,579$  моль  $\text{CO}_2$  (8,42 %);

$4 - \xi_1 - \xi_2 = 2,483$  моль  $\text{H}_2\text{O}$  (36,11 %);

$3\xi_1 + \xi_2 = 3,393$  моль  $\text{H}_2$  (49,35 %);

$\xi_1 - \xi_2 = 0,359$  моль  $\text{CO}$  (5,22 %).

Иногда химику важно знать, какая из нескольких реакций будет протекать с большей вероятностью с термодинамической точки зрения. Тут речь не идет о скорости протекания реакции, а именно только о возможности ее протекания. Например, проводя процедуру фиксации азота при температуре 2000 К и 3500 К и атмосферном давлении согласно реакции  $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{C} = \text{HCN}$ , нужно понять, можно ли пренебречь параллельно протекающей реакцией диссоциации водорода  $\text{H}_2 = 2\text{H}$ ?

Очевидно, что выбор правильного ответа на этот вопрос основан на сравнении величин констант равновесия этих двух реакций. Константы равновесия

рассчитывают как  $K_r^p = \exp\left(-\frac{\Delta_r g^{\text{ст}}}{RT}\right)$ , а стандартную мольную энергию

Гиббса вычисляют при двух указанных температурах методом Темкина — Шварцмана. В результате расчетов получены следующие данные:

- при температуре 2000 К  $K_1^p = 0,0137$ ,  $K_2^p = 2,69 \cdot 10^{-6}$ ;
- при температуре 3500 К  $K_1^p = 0,265$ ,  $K_2^p = 0,434$ .

Понятно, что, анализируя значения констант равновесия при температуре 2000 К, вполне можно пренебречь реакцией диссоциации водорода, так как константы равновесия несоизмеримы и  $K_1^p \gg K_2^p$ . А вот при 3500 К величины констант равновесия близки, поэтому пренебрегать реакцией диссоциации молекулярного водорода на атомы нельзя.

Расчет состава равновесной смеси при 2000 К проводим по одной реакции и получаем

$$K_1^p = \frac{\xi_1}{(0,5 - 0,5\xi_1)^{0,5} (0,5 - 0,5\xi_1)^{0,5}} = 0,0137,$$

$\xi_1 = 0,00675$ . Значит, равновесная смесь содержит по 49,66 % азота и водорода и 0,68 % HCN.

При температуре 3500 К учитываем обе реакции, поэтому будем решать систему уравнений:

$$K_1^p = \frac{2\xi_1}{(0,5 - \xi_1)^{0,5} (0,5 - \xi_1 - \xi_2)^{0,5}} = 0,265;$$

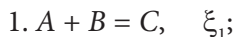
$$K_2^p = \frac{p}{[p]} \frac{4\xi_2^2}{(0,5 - \xi_1 - \xi_2)(1 + \xi_2)} = 0,434.$$

Получаем  $\xi_1 = 0,04$ ;  $\xi_2 = 0,187$ . Это означает, что равновесная смесь содержит 38,8 % азота, 23,0 % водорода, 6,7 % HCN и 31,5 % атомарного водорода.

Рассмотрим решение таких систем уравнений. В интернете можно найти программы с алгоритмом решения сложных систем, однако имеет смысл показать, как легко решать подобные системы графически. Представим, что в самом общем виде мы рассматриваем систему, в которой одновременно могут



протекать две реакции, константы химического равновесия которых известны. Система содержит изначально 3 моль вещества  $A$  и 1 моль вещества  $B$ .



Законы химического равновесия для этих реакций:

$$K_1^p = \frac{p_C[p]}{p_A p_B} = \frac{[p]}{p} \frac{N_C}{N_A N_B},$$

$$K_2^p = \frac{p_D[p]}{p_A^2} = \frac{[p]}{p} \frac{N_D}{N_A^2}.$$

После выражения всех мольных долей через две переменные — глубины реакций получаем систему нелинейных уравнений:

$$K_1^p = \frac{[p]}{p} \frac{\xi_1 (4 - \xi_1 - \xi_2)}{(3 - \xi_1 - 2\xi_2)(1 - \xi_1)},$$

$$K_2^p = \frac{[p]}{p} \frac{\xi_2 (4 - \xi_1 - \xi_2)}{(3 - \xi_1 - 2\xi_2)^2}.$$

Для графического решения системы по каждому из этих уравнений нужно выразить зависимости  $\xi_2 = f(\xi_1)$ :

$$\xi_2 = \frac{162\xi_1 - 35,5\xi_1^2 - 109,5}{70\xi_1 - 69}; \quad (3.24)$$

$$\xi_2 = \frac{\xi_1^2 - 3\xi_1}{2,8\xi_1 - 4,8}. \quad (3.25)$$

Графическое изображение зависимостей (3.24) и (3.25) на одной координатной плоскости (рис. 3.5) через координаты точки пересечения изображенных зависимостей дает решение системы уравнений.

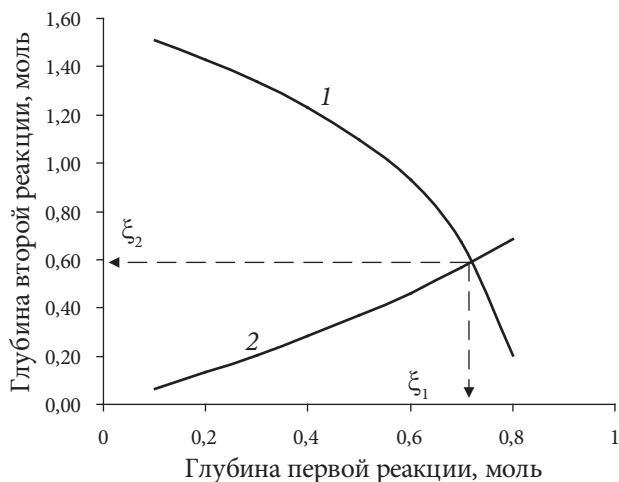


Рис. 3.5. Графическое нахождение решения системы уравнений:  
1 — уравнение (3.24); 2 — уравнение (3.25)

### Вопросы для самоконтроля

1. Что такое химическое превращение? Чем оно характеризуется?
2. Какой переменной характеризуется химическое превращение в системах с постоянным объемом?
3. Что такое стехиометрическое число?
4. Запишите уравнения, позволяющие рассчитать изменение экстенсивных свойств системы при протекании в ней химической реакции.
5. Что такое стандартное мольное изменение экстенсивного свойства за счет протекания реакции?
6. Покажите, как можно рассчитать стандартное мольное изменение энтропии системы с протекающей в ней химической реакцией, если температурная зависимость теплоемкости всех участников реакции известна.
7. Сформулируйте закон Гесса.
8. Что такое энтальпия образования вещества  $k$  из простых веществ? Покажите, как при помощи линейной комбинации реакций образования веществ можно рассчитать стандартную мольную энтальпию любой реакции.
9. Как можно рассчитать стандартную мольную энергию Гиббса, используя метод Темкина — Шварцмана?
10. Что такое химическое равновесие? Каковы условия химического равновесия?

11. Что такое химическое сродство реакции? Как, используя химическое сродство, можно охарактеризовать химическое равновесие?
12. Выведите закон химического равновесия для гомогенных химических реакций.
13. Что такое константа химического равновесия? В чем она выражается? Покажите, как связаны константы химического равновесия одной и той же реакции, если концентрации выражены в разных концентрационных шкалах.
14. Какой вид имеет уравнение изотермы Вант-Гоффа? Можно ли по этому уравнению определить направление химической реакции?
15. Как зависит константа химического равновесия от температуры?
16. Как зависит константа химического равновесия от давления?
17. Приведите выражение закона химического равновесия для случая, когда в газовой системе имеются конденсированные фазы?
18. Что такое прямая и обратная задачи химического равновесия?
19. Будет ли зависеть теоретический выход продукта реакции от начальных концентраций исходных веществ?
20. Будет ли зависеть теоретический выход продукта газовой реакции от введения в реакционную систему постороннего газа?

## 4. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

### 4.1. Общие сведения

#### 4.1.1. Условия фазового равновесия

Цель — рассмотреть условия фазового равновесия и познакомиться с выводом правила равновесия фаз Гиббса.

Как известно, гетерогенная система содержит две или более фазы. Фаза представляет собой совокупность частей, обладающих одинаковыми (или непрерывно изменяющимися в пространстве) свойствами. Между разными фазами имеется граница, на которой свойства скачкообразно меняются. Фазы бывают твердыми, жидкими, газообразными, причем твердые фазы одного и того же вещества могут быть разными. Например, у фосфора есть аллотропные модификации: белый и черный фосфор.

Между двумя фазами возможен *фазовый переход* (или *фазовое превращение*). Так называется превращение одной фазы в другую, самопроизвольно происходящее при определенном давлении и *температуре фазового перехода*  $T^{\text{ф.п.}}$ . Понятно, что это превращение неодномоментное, и некоторое время две фазы находятся в равновесии при температуре фазового перехода. Будет другое давление в системе — будет другая температура фазового перехода.

Для вывода условий фазового равновесия представим систему, в которой имеется одно вещество, но в двух фазах: фазе  $\alpha$  и фазе  $\beta$ . Примем, что никакие внешние поля на систему не действуют. Фазы термически и барически однородны, так говорят, когда в двух фазах одинаковая температура  $T^{\alpha} = T^{\beta}$  и одинаковое давление  $p^{\alpha} = p^{\beta}$ . Для того чтобы найти критерий равновесия фаз, воспользуемся энергией Гиббса. Раз энергия Гиббса является экстенсивной

величиной, ее изменение в системе при фазовом превращении можно найти как сумму изменений этой энергии в каждой из фаз:

$$dG_{p,T} = dG_{p,T}^{\alpha} + dG_{p,T}^{\beta}.$$

А по фундаментальному уравнению Гиббса можно найти изменение энергии Гиббса в каждой из фаз. Причем фундаментальное уравнение Гиббса нужно записать при условии постоянства давления и температуры:

$$dG_{p,T} = -SdT + Vdp + \mu_k dn_k = \mu_k dn_k.$$

Критерием равновесия в указанных условиях ( $p = \text{const}$ ;  $T = \text{const}$ ) будет то, что  $dG_{p,T} = 0$ .

В результате фазового перехода бесконечно малое количество молей компонента  $k$  перешло из фазы  $\alpha$  в фазу  $\beta$ :  $dn_k^{\alpha} = -dn_k$ ;  $dn_k^{\beta} = dn_k$ .

Изменение энергии Гиббса в фазе  $\alpha$ :  $dG_{p,T}^{\alpha} = \mu_k^{\alpha} dn_k^{\alpha}$ .

Изменение энергии Гиббса в фазе  $\beta$ :  $dG_{p,T}^{\beta} = \mu_k^{\beta} dn_k^{\beta}$ .

Изменение энергии Гиббса в системе равно:

$$dG_{p,T} = -\mu_k^{\alpha} dn_k + \mu_k^{\beta} dn_k = 0.$$

Это равенство может выполняться только в том случае, если химические потенциалы каждого из компонентов в этих фазах одинаковы. Математически третье условие фазового равновесия можно записать так:  $\mu_k^{\alpha} = \mu_k^{\beta}$ .

Таким образом, условиями равновесия между двумя фазами являются: термическое равновесие  $T^{\alpha} = T^{\beta}$ ; механическое (или барическое) равновесие  $p^{\alpha} = p^{\beta}$ ; химическое равновесие  $\mu_k^{\alpha} = \mu_k^{\beta}$ .

#### 4.1.2. Правило равновесия фаз Гиббса

Очень важным законом фазового равновесия является *правило равновесия фаз*. Это уравнение (правило) было выведено Гиббсом. В равновесной системе это правило связывает число фаз ( $f$ ), число компонентов ( $k$ ) и число независимых термодинамических параметров, т. е. вариантность системы ( $\omega$ ) или, иначе, число степеней свободы.

При выводе правила равновесия фаз Гиббса будем считать, что для равновесной системы, состоящей из  $f$  фаз и  $k$  компонентов, каждый компонент присутствует в каждой фазе.

Вариантностью системы (числом степеней свободы) принято называть число независимых переменных, которые можно изменять, не нарушая при

этом фазовое равновесие системы. Как охарактеризовать то, что фазовое равновесие не нарушается? Очевидно, при этом не будет изменяться число фаз.

Математически число степеней свободы будет равно разности между имеющимся общим числом свойств системы (переменных), описывающих равновесную систему, и общим числом уравнений, которые связывают эти свойства между собой. Пусть между  $k$  компонентами возможно химическое превращение, характеризуемое протеканием  $r$  независимых химических реакций. И, конечно, возможны переходы вещества из одной фазы в другую.

Состояние системы будет полностью определено, если исследователю известны температура, давление и химический состав каждой фазы. Говоря о химическом составе, мы подразумеваем концентрацию компонентов в фазе. Получается, что количество переменных, описывающих систему, будет равно  $2 + kf$ . Цифра два означает то, что мы связаны с такими переменными, как температура и давление.

А что связывает эти переменные? Каковы бы ни были концентрации компонентов, их можно выразить в мольных долях, поэтому в каждой фазе появится одно уравнение, связывающее все концентрации:  $\sum_k N_k = 1$ . Кроме

того, по условию фазового равновесия можно записать, что химический потенциал каждого компонента  $k$  в одной фазе будет равен химическому потенциалу этого компонента в другой фазе, т. е. возникает серия равенств:

$$\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \mu_k^{(3)} = \dots = \mu_k^f.$$

Очевидно, что число таких равенств будет равно  $(f - 1)k$ . И наконец, в системе возможны химические реакции между компонентами, возможны также какие-либо дополнительные условия связи между переменными, которые могут возникнуть в определенных ситуациях.

Обозначим в общем виде эти условия связи через  $R$  (или  $r$ ).

Найдем разность между числом независимых переменных и числом уравнений, связывающих эти переменные между собой, т. е. число степеней свободы или вариантность системы ( $\omega$ ):

$$\omega = 2 + kf - f - k(f - 1) - R = 2 + k - f - R. \quad (4.1)$$

Это уравнение и есть *правило равновесия фаз Гиббса*. Для случая, когда  $R = 0$ , правило равновесия фаз будет таким: *в равновесной термодинамической системе, на которую из внешних факторов оказывают влияние только давление и температура, число термодинамических степеней свободы равно числу компонентов минус число фаз плюс два.*

Правило равновесия фаз позволяет определить, сколько переменных можно произвольно изменять, не меняя числа фаз в системе, т. е. не нарушая фазового равновесия. А можно подойти к этому правилу с другой стороны: оно показывает максимальное число фаз, которые в данной системе могут одновременно находиться в равновесии при определенной вариантности. Например, если вариантность системы равна нулю (в этом случае систему называют *инвариантной*, *безвариантной* или *нонвариантной*), то в равновесии может находиться, согласно правилу равновесия фаз Гиббса,  $f = 2 + k$  фаз.

## 4.2. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

### 4.2.1. Диаграммы состояния однокомпонентных систем

Фазовая диаграмма — это некий графический образ, представленный в определенных координатах и наглядно показывающий области, в которых термодинамически устойчивы разные фазы данного вещества. Типичный пример фазовой диаграммы, в которой существует одна твердая фаза, приведен на рис. 4.1. При рассмотрении этой фазовой диаграммы (ее еще называют также диаграммой состояния) следует учитывать, что на данную систему не действуют никакие дополнительные условия, связывающие переменные между собой, и в системе не протекает химических реакций, т. е. в уравнении (4.1)  $R = 0$ .

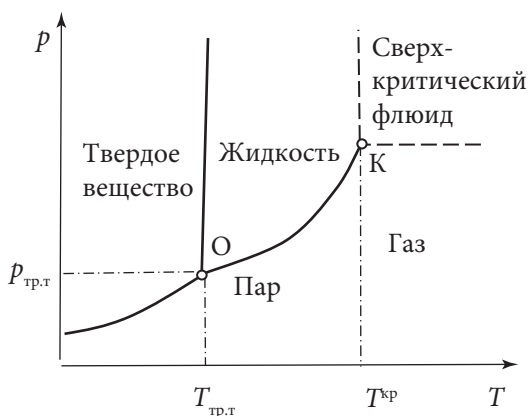


Рис. 4.1. Пример диаграммы состояния однокомпонентной системы

Вариантность системы в любом поле существования одной фазы (твердое вещество, жидкость, пар и т. д.) равна:  $\omega = k - f + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$ .

Это означает, что в области существования одной фазы можно произвольно изменять две переменные: и давление, и температуру. Их изменения не будут связаны друг с другом. Между областями существования разных фаз имеются *фазовые границы* — линии, разграничивающие эти области. Получается, что любая точка на этих линиях относится одновременно к обеим фазовым областям. В каждой точке на фазовой линии в равновесии находятся сразу две фазы, причем это равновесие между двумя фазами наблюдается при определенных значениях давления и температуры.

Вариантность системы на фазовой границе равна:  $\omega = k - f + 2 = 1$ . Это означает, что произвольно можно менять значения только одного параметра, например, давления. Температура будет находиться в зависимости от давления и будет меняться строго по фазовой границе. И тогда рассматриваемое равновесие не нарушается, все время в равновесии будут две фазы. А если кроме давления мы решили произвольно изменить и температуру, то фазовое равновесие изменится: в системе в равновесии уже не будет одновременно двух фаз, а будет только одна фаза.

При строго определенных для каждой системы условиях в равновесии одновременно могут находиться три фазы. На диаграмме состояния этому явлению соответствует так называемая *тройная точка*. В этой точке (точка О на рис. 4.1) наблюдается пересечение трех фазовых границ. Вариантность системы в тройной точке равна:  $\omega = 3 - f = 0$ . Это означает, что положение тройной точки на фазовой диаграмме строго определено значениями давления и температуры, характерными для данной системы.

На рис. 4.1 отмечена также точка К, это критическая точка, характеризующаяся критическим давлением и критической температурой. Принято газообразную фазу в открытом сосуде, находящуюся выше критической температуры, называть газом, а находящуюся ниже критической температуры — паром. Как известно, пар — это газ, который находится в равновесии с жидкостью. При температуре выше критической газ ни при каких давлениях нельзя перевести в жидкую фазу.

При нагревании жидкости в закрытом сосуде по мере увеличения температуры будет увеличиваться давление пара и его плотность массы. При этом плотность массы жидкости из-за ее расширения будет уменьшаться. В определенный момент плотности жидкости и пара сравняются, граница раздела этих двух фаз исчезнет. Температура при этом явлении называется *критической температурой* данного вещества, а давление пара — *критическим давлением*. Известно, что при температуре выше критической нет отдельно такой фазы, как жидкость, и нет такой фазы, как пар. В закрытом сосуде после достижения критической температуры существует *сверхкритический флюид*.



Вообще любое свойство однокомпонентной системы должно содержать символ чистого вещества — кружок в верхнем правом индексе у этого свойства. Упростим в этой главе запись, опустив это обозначение.

#### 4.2.2. Уравнение Клаузиуса — Клапейрона

Уравнение Клаузиуса — Клапейрона относится к уравнениям фазового равновесия в однокомпонентных системах. Оно устанавливает зависимость температуры фазового перехода от давления, т. е. это уравнение описывает границу любого фазового перехода. Существуют разные способы вывода этого уравнения, рассмотрим тот, который основан на условиях фазового равновесия.

Имеются две фазы  $\alpha$  и  $\beta$  некоторого вещества, которое может участвовать в фазовом переходе, например, из фазы  $\beta$  в фазу  $\alpha$ .

Из условия фазового равновесия, которое утверждает, что химические потенциалы вещества одинаковы в этих двух фазах, можно заключить, что дифференциалы химических потенциалов вещества в разных фазах равны, т. е. согласно фундаментальному уравнению Гиббса, имеем для мольных величин

$$d\mu^\alpha = v^\alpha dp - s^\alpha dT,$$

$$d\mu^\beta = v^\beta dp - s^\beta dT,$$

где  $\mu^\alpha, \mu^\beta$  — химические потенциалы вещества в фазах  $\alpha$  и  $\beta$ ;  $s^\alpha, s^\beta$  — мольные энтропии вещества в фазах  $\alpha$  и  $\beta$ ;  $v^\alpha, v^\beta$  — мольные объемы вещества в фазах  $\alpha$  и  $\beta$ .

Используя условие равновесия, приравниваем дифференциалы химических потенциалов вещества в разных фазах:

$$v^\alpha dp - s^\alpha dT = v^\beta dp - s^\beta dT.$$

Обозначим разность мольных энтропий фаз  $\Delta s^{\beta \rightarrow \alpha}$  и назовем мольным изменением энтропии при фазовом переходе вещества из фазы  $\beta$  в фазу  $\alpha$ :

$$s^\alpha - s^\beta = \Delta s^{\beta \rightarrow \alpha}.$$

То же самое сделаем и для мольного объема:  $v^\alpha - v^\beta = \Delta v^{\beta \rightarrow \alpha}$ . Здесь  $\Delta v^{\beta \rightarrow \alpha}$  — это разность мольных объемов вещества в фазах  $\alpha$  и  $\beta$ .

Дальнейшее преобразование с переносом всех дифференциалов в одну часть уравнения приводит к следующей форме уравнения Клаузиуса — Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s^{\beta \rightarrow \alpha}}{\Delta v^{\beta \rightarrow \alpha}}. \quad (4.2)$$

В уравнении (4.2) слева стоит производная давления по температуре  $\frac{dp}{dT}$ .

По геометрическому смыслу производной эта величина характеризует угловой коэффициент касательной, проводимой в разных точках кривой фазового перехода. По сути, эта величина показывает, какой знак и какая величина будут у наклона кривой рассматриваемого фазового перехода.

Формулу (4.2) можно изменить, помня, что при постоянных температуре и давлении изменение энтропии (экспериментально не определяемая величина) связано с изменением энтальпии (экспериментально определяемая величина) формулой

$$\Delta S^{\beta \rightarrow \alpha} = \frac{\Delta h^{\beta \rightarrow \alpha}}{T_{\text{ф.п.}}}.$$

Используя это последнее соотношение, можно по-другому записать уравнение Клаузиуса — Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h^{\beta \rightarrow \alpha}}{T_{\text{ф.п.}} \Delta v^{\beta \rightarrow \alpha}}. \quad (4.3)$$

Анализируя соотношение (4.3), можно заключить, что оно показывает зависимость равновесного давления обеих фаз от температуры фазового перехода. Когда речь идет о каком-либо конкретном фазовом переходе, например, об испарении, то в верхнем индексе у температуры указывается  $T^{\text{исп}}$ . В самом общем случае в уравнении Клаузиуса — Клапейрона такой формы, как (4.3), просто пишется символ свойства системы, например  $T$ .

#### 4.2.3. Фазовая граница твердое вещество — жидкость

На диаграмме состояния однокомпонентной системы фазовая граница между областью существования твердого и жидкого вещества показывает, как зависит температура плавления этого вещества от давления в системе. *Температура плавления* — это температура, наблюдаемая при данном давлении в равновесном состоянии между жидкой и твердой фазами вещества. Особенность: если давление 1 атм, то температуру плавления (замерзания) принято называть *нормальной температурой* плавления (замерзания). Температура плавления вещества равна температуре кристаллизации (замерзания) этого вещества  $T^{\text{пл}} = T^{\text{кр}}$ . Мольная энтальпия при плавлении будет численно

равна мольной энтальпии при кристаллизации, но нужно брать эту величину с противоположным знаком:  $\Delta h^{\text{пл}} = -\Delta h^{\text{кр}}$ .

Уравнение Клаузиуса — Клапейрона для процесса плавления запишется так:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{пл}}}{T \Delta v^{\text{пл}}}, \quad (4.4)$$

где  $T$  — температура плавления;  $\Delta h^{\text{пл}}$  — мольная энтальпия плавления;  $\Delta v^{\text{пл}}$  — изменение мольного объема при плавлении:  $\Delta v^{\text{пл}} = v^{\text{ж}} - v^{\text{тв}}$ .

Проанализируем уравнение (4.4). Величина мольного изменения энтальпии плавления почти всегда положительна (исключение составляет лед, висмут и еще небольшое количество веществ). Величина мольного изменения объема плавления тоже чаще всего является положительной, но она небольшая. В связи с этим можно утверждать, что наклон фазовой линии равновесия между полем твердого вещества и полем жидкости будет всегда большим. Чаще всего наклон будет положительным и неизменным (постоянным) в достаточно большом диапазоне давлений. Все это приводит к выводу, что кривая плавления будет представлять собой прямую почти вертикальную линию.

Если уравнение (4.4) проинтегрировать, предположив, что в некотором интервале температур мольная энтальпия плавления и мольное изменение объема при плавлении постоянны и не зависят от температуры и давления, то можно получить математическое уравнение граничной линии плавления:

$$p_2 = p_1 + \frac{\Delta h^{\text{пл}}}{\Delta v^{\text{пл}}} \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (4.5)$$

где  $p_2, p_1, T_2, T_1$  — координаты двух каких-либо произвольных точек на кривой плавления.

#### 4.2.4. Фазовая граница жидкость — пар

На фазовой границе диаграммы состояния между областью существования жидкости и областью существования газа в равновесии будут находиться жидкость и газ. Принято газообразную фазу чистого вещества, находящуюся в равновесии с этим жидким (или твердым) веществом, называть *насыщенным паром вещества*. Соответственно, давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью, называется давлением насыщенного пара вещества. Отсюда следует, что фазовая граница между областью жидкости и областью пара на фазовой диаграмме показывает, как меняется давление насыщенного пара жидкого вещества в зависимости от температуры равновесной системы.

При нагревании некоторой жидкости в открытом сосуде с ее поверхности начнется процесс испарения. Когда в системе будет достигнута температура, при которой давление насыщенного пара станет равно внешнему давлению, процесс испарения охватит весь объем жидкости. Этот процесс называется *кипением*. Температура равновесного перехода жидкости в пар при определенном давлении называется *температурой кипения* при данном давлении. Если внешнее давление равно 1 атм, то температура кипения называется *нормальной температурой кипения*.

Фазовый переход на границе между жидкостью и газом может быть либо испарением, если вещество из жидкости переходит в пар, либо конденсацией, если наоборот. Справедливы следующие соотношения:  $T^{\text{кип}} = T^{\text{конд}}$ ;  $\Delta h^{\text{исп}} = -\Delta h^{\text{конд}}$ ;  $\Delta v^{\text{исп}} = v^{\text{п}} - v^{\text{ж}}$ . Для процесса испарения уравнение Клаузиуса — Клапейрона будет иметь следующий вид:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{исп}}}{T \Delta v^{\text{исп}}},$$

где  $T$  — температура кипения;  $\Delta h^{\text{исп}}$  и  $\Delta v^{\text{исп}}$  — мольная энтальпия и мольный объем при испарении.

Рассмотрим, как будет расположена линия фазовой границы, характеризующая испарение, по отношению к линии плавления. Известно, что мольная энтальпия испарения  $\Delta h^{\text{исп}}$  всегда положительна. Величина мольного объема испарения, естественно, тоже положительна, но она и значительна при этом. Следовательно, наклон линии фазовой границы между жидкостью и паром по сравнению с линией плавления будет меньше, и линия расположится правее. Эта линия явно уже не будет прямой, так как ее наклон будет меняться при изменении давления. На величину мольного объема жидкости увеличение давления не будет сильно влиять. Но величина мольного объема пара (по уравнению Менделеева — Клапейрона) с увеличением давления будет уменьшаться. Получается, что с ростом давления изменение мольного объема при испарении будет уменьшаться, а следовательно, будет увеличиваться величина  $dp/dT$ , т. е. кривая испарения по мере роста давления будет загибаться вверх.

То, что одной из фаз в данном фазовом переходе является газ, для которого известно уравнение состояния, позволяет осуществить дальнейшее преобразование уравнения Клаузиуса — Клапейрона. При сопоставлении мольных объемов вещества в жидком состоянии и в паре можно заключить,

что  $v^{\text{п}} \gg v^{\text{ж}}$ . Следовательно, вполне можно принять  $\Delta v^{\text{исп}} \cong v^{\text{п}}$ . Тогда уравнение Клаузиуса — Клапейрона можно преобразовать к виду

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{исп}}}{T \Delta v^{\text{п}}}. \quad (4.6)$$

Приняв то, что пар подчиняется законам идеального газа, можно выразить мольный объем пара по уравнению Менделеева — Клапейрона:  $v^{\text{п}} = \frac{RT}{p}$ .

Подстановка этого полученного выражения в уравнение (4.6) приводит к вы-

ражению  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{исп}} p}{R(T)^2}$ . После некоторого преобразования получаем еще одно

уравнение Клаузиуса — Клапейрона в дифференциальной форме:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{исп}}}{RT^2}.$$

Это уравнение связывает давление насыщенного пара вещества с температурой кипения жидкости. Обычно его используют в интегральной форме. Чтобы получить интегральную форму уравнения, разделим переменные:

$$d \ln p = \frac{1}{R} \frac{\Delta h^{\text{исп}}}{T^2} dT.$$

Для интегрирования необходимо знать зависимость мольной энтальпии испарения от температуры. Из опыта известно, что при температурах, далеких от критических, мольная теплота испарения практически всех жидкостей  $\Delta h^{\text{исп}}$  от температуры не зависит. Поэтому можно провести интегрирование, полагая, что  $\Delta h^{\text{исп}} = \text{const}$ .

Решение уравнения имеет следующий вид:

$$\ln \frac{p}{[p]} = -\frac{\Delta h^{\text{исп}}}{R} \frac{1}{T} + \text{const}, \quad (4.7)$$

где  $[p]$  — единица измерения давления.

В координатах  $\ln \frac{p}{[p]}; \frac{1}{T}$  экспериментальные точки по зависимости давления насыщенного пара от температуры кипения должны расположиться вдоль прямой линии (рис. 4.2, а), если уравнение Клаузиуса — Клапейрона для исследуемой системы справедливо. В этом случае по экспериментальным

данным можно будет определить величину мольной теплоты испарения исследуемой жидкости. Для этого опытные данные по зависимости между давлением насыщенного пара и температурой кипения представляют в формате «натуральный логарифм давления насыщенного пара — обратная температура». Угловой коэффициент получаемой прямолинейной зависимости равен

$$-\frac{\Delta h_{\text{исп}}}{R}. \text{ По уравнению линии тренда или через тангенс угла наклона линии}$$

определяют угловой коэффициент, а затем и мольную энтальпию (теплоту) испарения.

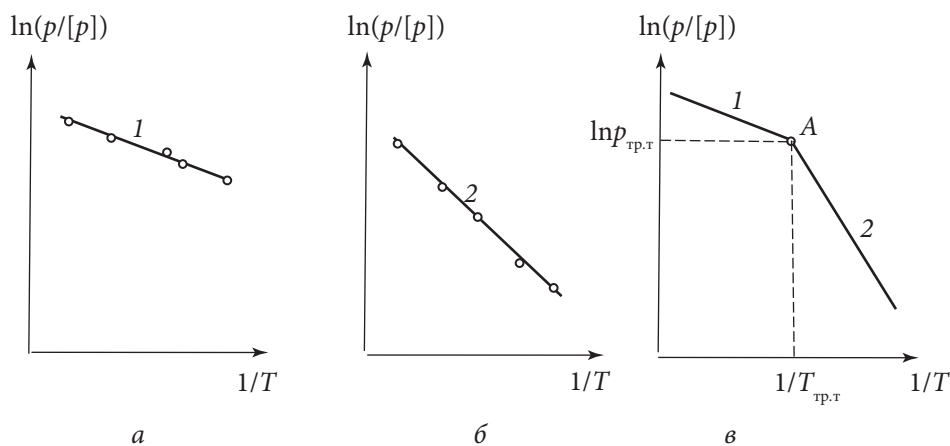


Рис. 4.2. Зависимость натурального логарифма давления насыщенного пара над чистым жидким веществом (1) и над чистым твердым веществом (2) от обратной температуры:

а — определение энтальпии испарения; б — определение энтальпии возгонки; в — определение тройной точки

Для того чтобы вывести уравнение фазовой границы на диаграмме состояния между жидкостью и паром, надо из интегральной формы уравнения Клаузиуса — Клапейрона в явном виде выразить давление. При этом при решении дифференциального уравнения удобно взять определенный интеграл, когда температура кипения меняется от  $T_1$  до  $T_2$ , а давление, при котором происходит испарение, — от  $p_1$  до  $p_2$ .

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta h_{\text{исп}}}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\}.$$

Отсюда уравнение граничной линии:

$$p_2 = p_1 \exp \left[ -\frac{\Delta h^{\text{исп}}}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\} \right], \quad (4.8)$$

где  $p_2, p_1, T_2, T_1$  — координаты двух произвольных точек на кривой испарения.

#### 4.2.5. Фазовая граница твердое вещество — пар

Процесс перехода твердого вещества в пар называется сублимацией или возгонкой. Обратный переход можно назвать конденсацией, однако поскольку также называется и процесс перехода пара в жидкость, то следует указывать, что тут пар конденсируется в твердое состояние. Справедливы соотношения  $T^{\text{возг}} = T^{\text{конд}}$ ;  $\Delta h^{\text{возг}} = -\Delta h^{\text{конд}}$ ;  $\Delta v^{\text{возг}} = v^{\text{п}} - v^{\text{тв}}$ .

Уравнение Клаузиуса — Клапейрона для процесса возгонки будет иметь вид:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{возг}}}{T \Delta v^{\text{возг}}},$$

где  $T$  — температура возгонки;  $\Delta h^{\text{возг}}$  — мольная энтальпия возгонки;  $\Delta v^{\text{возг}}$  — мольный объем возгонки, причем  $\Delta v^{\text{возг}} = v^{\text{п}} - v^{\text{тв}}$ .

Сравнивая мольные объемы чистого вещества в твердом и парообразном состоянии, делаем вывод, что  $\Delta v^{\text{возг}} \cong v^{\text{п}}$ , и далее, рассуждая как при выводе уравнения Клаузиуса — Клапейрона для процесса испарения, получим уравнение в дифференциальной и интегральной формах:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{возг}}}{RT^2}; \quad \ln \frac{p}{[p]} = -\frac{\Delta h^{\text{возг}}}{R} \frac{1}{T} + \text{const.}$$

Снова проанализируем положение граничной линии в равновесии между твердым веществом и паром. Понятно, что мольная энтальпия возгонки будет больше, чем мольная энтальпия испарения. Ведь энтальпия является функцией состояния, т.е. ее изменение не зависит от пути процесса, а определяется только изменением значений в начальном и конечном состоянии.

Значит, в тройной точке будет справедливо соотношение

$$\Delta h^{\text{возг}} = \Delta h^{\text{исп}} + \Delta h^{\text{пл}}.$$

Если мольная энтальпия возгонки больше, чем мольная энтальпия испарения, то и наклон линии фазовой границы между областью существования твердого вещества и областью существования пара будет больше, чем наклон линии

фазовой границы между областью жидкости и областью пара. А в координатах

$\ln \frac{p}{[p]}; \frac{1}{T}$  угол наклона линии будет больше, чем у линии испарения (рис. 4.2, б).

Как можно найти тройную точку, если известны зависимости давления насыщенного пара над жидким и твердым веществом? Экспериментальные данные о зависимости давления насыщенного пара над чистым твердым и жидким веществом от температуры в системе нужно изобразить на одной координатной плоскости. В координатах давление — температура обычно линии зависимостей плавно переходят друг в друга и определить координаты тройной точки довольно трудно. Для определения координат тройной точки нужно экспериментальные данные представить в таких координатах, чтобы зависимости были линейными. А это значит, что нужно взять координаты «натуральный логарифм давления насыщенного пара — обратная температура», потому что интегральные формы уравнения Клаузиуса — Клапейрона, записанные для равновесия твердое вещество — пар и жидкое вещество — пар, свидетельствуют именно о таких координатах:

$$\ln \frac{p}{[p]} = -\frac{\Delta h^{\text{исп}}}{R} \frac{1}{T} + \text{const};$$

$$\ln \frac{p}{[p]} = -\frac{\Delta h^{\text{возг}}}{R} \frac{1}{T} + \text{const}.$$

Логично предположить, что если экспериментальные данные представить именно в таких координатах, то прямые линии, характеризующие равновесия жидкость — пар и твердое вещество — пар, сойдутся в точке, которая как раз и будет тройной точкой (естественно, в этих координатах) (рис. 4.2, в). Иногда экспериментальные точки могут быть получены для переохлажденной жидкости — тогда прямые линии также пересекутся, но одна из них будет продолжаться после тройной точки. А иногда опыт может закончиться раньше, не достигнув параметров тройной точки. Тогда прямую линию нужно продлить до пересечения со второй линией. Полученные значения координат точки пересечения затем нужно перевести в формат «давление — температура».

#### 4.2.6. Жидкие кристаллы

В большинстве случаев переход чистого твердого вещества в жидкое происходит при строго определенной в условиях данного давления температуре — температуре плавления. Но известны такие кристаллические вещества, у ко-



торых при температуре выше, чем температура плавления, появляется особое (мезоморфное) фазовое состояние, во время которого вещество одновременно обладает как свойствами жидкостей, так и свойствами кристаллов. То есть вещество обладает текучестью, и вместе с тем ему присуща анизотропия — различие свойств данной среды в зависимости от направления внутри нее (например, показатель преломления, скорость звука или теплопроводность).

Жидкие кристаллы имеют структуру вязких жидкостей, которая состоит из молекул дискообразной формы. Ориентация данных молекул может изменяться при взаимодействии с электрическими полями, что открывает широкие возможности для применения их в промышленности.

Еще в 1888 г. Ф. Рейнитцер заметил, что у кристаллов холестерилбензоата имеется две точки плавления и два жидких состояния: мутное и прозрачное. Верхний диапазон этого температурного интервала — это так называемая точка просветления  $T^{пр}$ , выше нее раствор становится оптически изотропным, жидким. Температурный диапазон существования такого мезоморфного состояния изображен на фазовой диаграмме, представленной на рис. 4.3, на которой приведены два мезоморфных состояния, соответствующие двум видам жидких кристаллов.

Жидкие кристаллы можно разделить на два основных класса: смектические жидкие кристаллы (у них меньше свободы движения и выше вязкость) и нематические жидкие кристаллы, которые наименее упорядочены. В свою очередь, нематики подразделяются на собственно нематические и холестерические жидкие кристаллы с довольно сложной ориентацией молекул. Судя по рис. 4.3, смектические жидкие кристаллы ближе по свойствам к твердому состоянию, чем нематические.

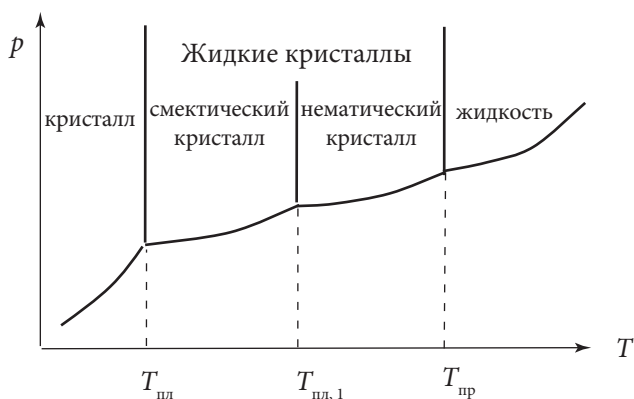


Рис. 4.3. Схематичное изображение мезомерных состояний [9, с. 207]

В связи с широким распространением жидких кристаллов в последнее время существует довольно большое количество литературы на эту тему.

#### 4.2.7. Диаграммы состояния

Примеры диаграмм состояния однокомпонентных систем приведены на рис. 4.4–4.6.

В точке О на рис. 4.4 система безвариантна, а число фаз, находящихся в равновесии, равно трем. При этом малейшее изменение параметров приводит к тому, что число фаз меняется, происходит исчезновение одной или двух фаз. Так, например, повышение температуры (при  $p = \text{const}$ ) или понижение давления (при  $T = \text{const}$ ) сразу переводит систему в однофазное состояние — состояние пара. Повышение же давления в условиях постоянства температуры уменьшает число фаз до единицы и переводит систему в жидкофазное состояние, а понижение температуры при постоянном давлении превращает трехфазную систему в состояние льда. За счет водородных связей, существующих между молекулами воды, которые сохраняются и в твердой фазе воды, структура льда довольно рыхлая, «ажурная». Когда при повышении температуры лед начинает таять, часть водородных связей нарушается, и молекулы воды сближаются. Именно поэтому плотность воды становится больше, чем плотность льда, и наклон линии плавления на диаграмме состояния воды имеет отрицательное значение.

В области низких давлений на диаграмме состояния воды наблюдается одна тройная точка. Но в области повышенных давлений появляются еще несколько тройных точек (рис. 4.5). Известно, что вода может давать по крайней мере 12 различных агрегатных состояний — фаз, существующих при определенных температурах и давлениях. Среди них шесть устойчивых разновидностей (модификаций) льда и еще несколько неустойчивых. На рис. 4.5 схематично изображен фрагмент диаграммы состояния воды при высоких давлениях с областями стабильного (и переходного) существования различных модификаций льда. В настоящее время считается, что лед IV нестабилен,

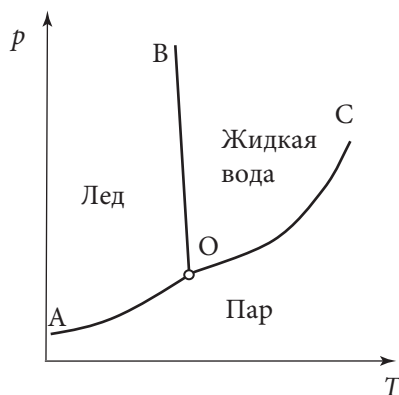


Рис. 4.4. Фазовая диаграмма воды в области низких давлений:  
АО — линия возгонки;  
ОВ — плавления; ОС — кипения

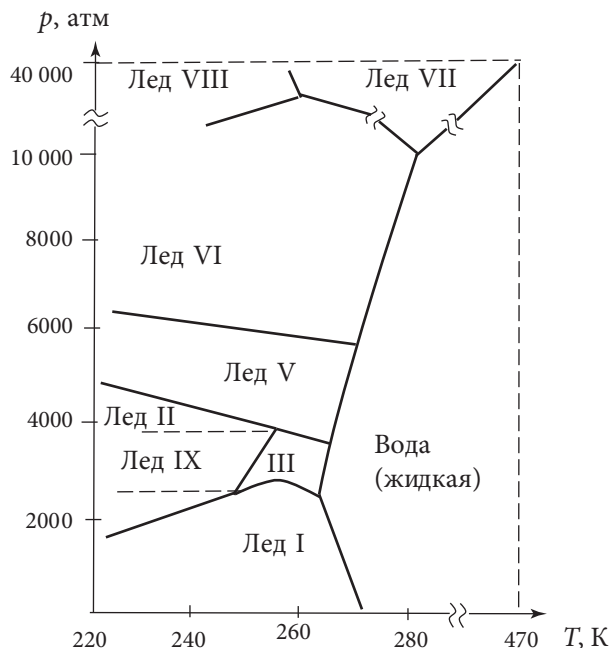


Рис. 4.5. Диаграмма состояния воды в области повышенных давлений

и его открытие было ошибкой, однако нумерация разновидностей льда устанавливалась по мере открытия новых модификаций и сохранилась в том виде. Стоит отметить, что при давлении, равном 40 000 атм, образуется лед VII, который находится в равновесии с жидкой водой примерно при 200 °С. Получается, что этот лед действительно соответствует часто употребляемому в репортажах про хоккей словосочетанию «горячий лед».

Также представляет интерес еще одна фазовая диаграмма — это диаграмма состояния серы (рис. 4.6). В этой диаграмме присутствуют две твердые фазы.

Согласно фазовой диаграмме (рис. 4.6), твердая сера существует в виде двух модификаций — ромбической  $S_{\text{ромб}}$  и моноклинной  $S_{\text{мон}}$ . Кроме того, сера бывает в определенных условиях жидкой  $S_{\text{жидк}}$  и газообразной  $S_{\text{газ}}$ . На диаграмме состоянии сплошными линиями показаны такие двухфазные равновесия, которые принято называть устойчивыми:

линия  $dc$ :  $S_{\text{ромб}} \rightleftharpoons S_{\text{газ}}$ ; линия  $ba$ :  $S_{\text{жидк}} \rightleftharpoons S_{\text{газ}}$ ;  
 линия  $be$ :  $S_{\text{мон}} \rightleftharpoons S_{\text{жидк}}$ ; линия  $cb$ :  $S_{\text{мон}} \rightleftharpoons S_{\text{газ}}$ ;  
 линия  $ce$ :  $S_{\text{ромб}} \rightleftharpoons S_{\text{мон}}$ ; линия  $ef$ :  $S_{\text{ромб}} \rightleftharpoons S_{\text{жидк}}$ .

На приведенной диаграмме состояния имеются три тройных точки, характеризующие устойчивые трехфазные равновесия, это точки  $e$ ,  $b$ ,  $c$  со следующими координатами:

при  $T = 365,65 \text{ К}$  и  $p = 0,496 \text{ Па}$  точка  $c$ :  $S^{\text{ромб}} \rightleftharpoons S^{\text{мон}} \rightleftharpoons S^{\text{газ}}$ ;  
 при  $T = 392,45 \text{ К}$  и  $p = 3,35 \text{ Па}$  точка  $b$ :  $S^{\text{мон}} \rightleftharpoons S^{\text{жидк}} \rightleftharpoons S^{\text{газ}}$ ;  
 при  $T = 424,15 \text{ К}$  и  $p = 1,31 \cdot 10^8 \text{ Па}$  точка  $e$ :  $S^{\text{ромб}} \rightleftharpoons S^{\text{мон}} \rightleftharpoons S^{\text{жидк}}$ .

На диаграмме состояния нанесены также пунктирные линии внутри области стабильного существования твердой моноклинной серы. Эти линии тоже характеризуют двухфазные равновесия, однако такие равновесия относятся к метастабильным.

$S^{\text{ромб}} (\text{перегр.}) \rightleftharpoons S^{\text{газ}} (\text{пересыщенная относительно } S^{\text{мон}})$ ; линия  $co$ ;  
 $S^{\text{жидк}} (\text{переохл.}) \rightleftharpoons S^{\text{газ}} (\text{пересыщенная относительно } S^{\text{мон}})$ ; линия  $ob$ ;  
 $S^{\text{ромб}} (\text{перегр.}) \rightleftharpoons S^{\text{жидк}} (\text{переохлажденная})$ ; линия  $oe$ .

Диаграмма состояния серы может иметь еще одну тройную точку. Это точка равновесного сосуществования перегретых кристаллов серы ромбической, переохлажденной жидкой серы и равновесных с ними паров, пересыщенных относительно серы моноклинической.

$S^{\text{ромб}} (\text{перегр.}) \rightleftharpoons S^{\text{жидк}} (\text{переохл.}) \rightleftharpoons S^{\text{газ}} (\text{пересыщенная относительно } S^{\text{мон}})$ . Координаты этой точки:  $T = 385,95 \text{ К}$  и  $p = 2,67 \text{ Па}$ .

Подобная система метастабильна. Она состоит из трех фаз, которые равновесны между собой благодаря равенству их химических потенциалов. Но каждая из этих фаз термодинамически неравновесна, так как при этих же температурах существует фаза с более низким химическим потенциалом (сера моноклинная). Метастабильные системы — это системы, находящиеся в состоянии относительной устойчивости. Наблюдаемое метастабильное состояние характеризуется тем, что ни одна из трех нестабильных фаз не стремится перейти в другую. Однако все-таки при длительной выдержке или при внесении в систему кристаллов моноклинной серы все три метастабильные фазы переходят в моноклинную серу, так как именно она является единственной действительно термодинамически устойчивой фазой при условиях, соответствующих точке  $O$ .

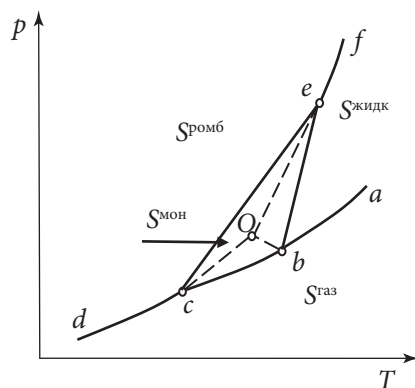


Рис. 4.6. Диаграмма состояния серы

### 4.3. Фазовые равновесия между жидкостью и паром в бинарных системах

Диаграммы состояния бинарных систем могут быть очень многообразны. Так, для парожидкостного равновесия возможны как минимум три варианта таких диаграмм:

- в равновесии находятся две гомогенные фазы: жидкий раствор, содержащий оба компонента, и пар, содержащий тоже оба компонента;
- в равновесии находятся две гомогенные фазы: жидкий бинарный раствор и пар, в котором только один компонент, потому что другой компонент нелетуч;
- в равновесии находятся одна гетерогенная фаза, состоящая из двух жидких растворов разного состава (несмешивающиеся жидкости), и одна гомогенная фаза — жидкость, содержащая оба компонента.

Каждый из этих вариантов имеет особенности в физико-химическом описании. Кратко рассмотрим некоторые из этих особенностей.

#### 4.3.1. Парожидкостное равновесие в случае присутствия обоих компонентов в двух фазах. Закон Рауля

Если оба компонента (компонент 1 и компонент 2) присутствуют в обеих фазах: и в жидкости, и в паре, то общие условия фазового равновесия в бинарной системе можно представить в виде следующих равенств:

$$T^{(1)} = T^{(2)}; \quad p^{(1)} = p^{(2)}; \quad \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}; \quad \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)}.$$

Равновесие между жидкостью и паром в бинарной системе хорошо описывается экспериментально найденным законом Рауля: *парциальное давление пара компонента над раствором пропорционально мольной доле его в жидкой фазе.*

Закон Рауля хорошо выполняется для многих растворов, особенно если они образованы структурно подобными компонентами. Смеси, которые подчиняются закону Рауля во всей области составов — от чистого первого компонента до чистого второго компонента называются идеальными растворами.

Условия фазового равновесия позволяют вывести закон Рауля теоретически. Будем считать паровую фазу идеальным газовым раствором, а жидкую фазу — идеальным совершенным раствором.

Для химического потенциала компонента  $k$  в паровой фазе справедливо уравнение

$$\mu_k^{\text{п}} = \mu_k^{\text{о, ид}}(p, T) + RT \ln N_k^{\text{п}} = \mu_k^{\text{х}}(T) + RT \ln \frac{p_k}{[p]}.$$

Для химического потенциала компонента  $k$  в жидкой фазе можно записать

$$\mu_k^{\text{ж}} = \mu_k^{\text{ст}}(p, T) + RT \ln \frac{a_k}{[a]} = \mu_k^{\text{о, ж}}(p, T) + RT \ln N_k^{\text{ж}}.$$

Из условий фазового равновесия следует, что  $\mu_k^{\text{п}} = \mu_k^{\text{ж}}$ :

$$\mu_k^{\text{х}}(T) + RT \ln \frac{p_k}{[p]} = \mu_k^{\text{о, ж}}(p, T) + RT \ln N_k^{\text{ж}};$$

$$\ln \frac{p_k}{[p] N_k^{\text{ж}}} = \frac{\mu_k^{\text{о, ж}}(p, T) - \mu_k^{\text{х}}(T)}{RT}. \quad (4.9)$$

В правой части выражения (4.9) при постоянной температуре стандартный химический потенциал компонента  $k$  в газовой фазе  $\mu_k^{\text{х}}(T)$  — величина постоянная, не зависящая от давления или состава раствора. Другой стандартный химический потенциал  $\mu_k^{\text{о, ж}}(p, T)$  будет зависеть от давления (при постоянной температуре). Эта зависимость стандартного молярного химического потенциала компонента  $k$  идеального совершенного раствора от давления можно найти как

$$\left( \frac{\partial \mu_k^{\text{о, ид}}}{\partial p} \right)_T = v_k^{\text{о, ид}}.$$

Однако известно, что молярный объем жидкости невелик, поэтому можно считать, что правая часть уравнения (4.9) не зависит от давления:

$$\frac{\mu_k^{\text{о, ж}}(p, T) - \mu_k^{\text{х}}(T)}{RT} = f(p).$$

Тогда получим

$$p_k = K N_k^{\text{ж}}, \quad (4.10)$$

причем  $K = [p] \exp \left( \frac{\mu_k^{\text{о, ж}}(p, T) - \mu_k^{\text{х}}(T)}{RT} \right).$

Уравнение (4.10) связывает парциальное давление компонента  $k$  с мольной долей этого компонента в жидкой фазе, т. е. это уравнение фазового равновесия. Чтобы найти коэффициент пропорциональности, нужно наложить условие равенства мольной доли единице  $N_k^{\text{ж}} = 1$ , тогда получаем, что  $K = p_k$ . Если мольная доля компонента равна единице, значит, это чистое вещество  $k$ .

А давление пара над чистым веществом принято обозначать как  $p_k^{\circ}$ . Следовательно,  $K = p_k^{\circ}$ :

$$p_k = p_k^{\circ} N_k^* . \quad (4.11)$$

В идеальных растворах закон Рауля выполняется для всех компонентов во всем диапазоне концентраций.

Существует также другая формулировка закона Рауля. Она связывает понижение давления пара над раствором вещества с мольной долей растворенного вещества. Учитывая соотношения между мольными долями в бинарном растворе, нетрудно получить эту формулировку:

$$p_1 = p_1^{\circ} N_1^* = p_1^{\circ} (1 - N_2^*) ; \quad p_1 - p_1^{\circ} = -p_1^{\circ} N_2^* ;$$

$$\frac{p_1^{\circ} - p_1}{p_1^{\circ}} = N_2^* .$$

*Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе.*

По закону Рауля зависимость давления пара любого компонента раствора от его мольной доли будет линейной. Выразим парциальные давления и первого и второго компонента относительно мольной доли второго компонента:

$$p_1 = p_1^{\circ} N_1^* = p_1^{\circ} (1 - N_2^*) ; \quad p_2 = p_2^{\circ} N_2^* .$$

Общее давление пара над бинарным раствором равно сумме парциальных давлений компонентов:

$$p = p_1 + p_2 = p_1^{\circ} (1 - N_2^*) + p_2^{\circ} N_2^* = p_1^{\circ} + (p_2^{\circ} - p_1^{\circ}) N_2^* . \quad (4.12)$$

Изобразим эти зависимости графически (рис. 4.7).

На рис. 4.7 показано, что зависимость общего давления пара от состава жидкой фазы представляет собой прямую линию во всем диапазоне концентраций, если раствор ведет себя как идеальный.

#### 4.3.2. Отклонения от закона Рауля

Поведение большинства реальных растворов отклоняется от закона Рауля. Правда, и в этих растворах закон Рауля выполняется для растворителя при увеличении разбавления, т. е. при приближении по концентрации к чистому растворителю. Получается, что закон Рауля выполняется для растворителя в любых разбавленных растворах (идеальных и реальных). В тех областях концентраций, где реальный раствор подобен идеальному, парциальное давление

пара над реальным раствором будет таким же, как и парциальное давление пара над идеальным раствором такого же состава. Но в общем случае парциальное давление пара компонента над реальным раствором может быть больше или меньше, чем парциальное давление пара компонента над идеальным раствором такого же состава. При теоретическом выводе закона Рауля для реальных растворов нужно в выражении для химического потенциала использовать не мольные доли, а активности, т. е. обязательно учитывать коэффициенты активности компонентов. Закон Рауля для реальных (неидеальных) растворов имеет вид:

$$p_k = p_k^o a_k^* = p_k^o N_k^* \gamma_k^* \quad (4.13)$$

Зависимость парциальных давлений компонентов в реальных растворах от состава раствора не будет линейной, потому что коэффициент активности является функцией концентрации. Также и общее давление пара над реальным раствором будет зависеть от концентрации нелинейно.

Уравнение (4.13) можно записать по-другому:

$$p_k^{\text{реал}} = p_k^{\text{ид}} \gamma_k^*.$$

Это уравнение является основой для определения коэффициентов активности по давлению пара компонента  $k$  над раствором. Измерив наблюдаемое давление пара какого-либо компонента, например, второго, над реальным раствором (рис. 4.8, сплошная линия) и зная, каким должно быть давление пара в случае идеального раствора (рис. 4.8, штриховая линия), легко определить величину коэффициента активности этого компонента:

$$\gamma_k^* = \frac{p_k^{\text{реал}}}{p_k^{\text{ид}}}.$$

На рис. 4.8, а показаны положительные отклонения от закона Рауля, а на рис. 4.8, б — отрицательные отклонения от закона Рауля. Если парциальное

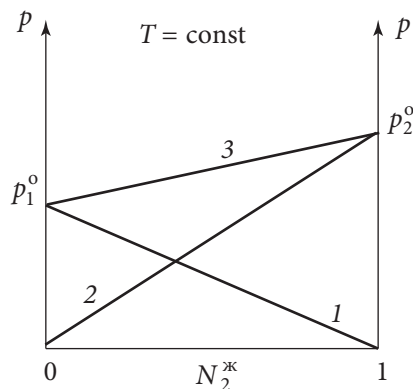


Рис. 4.7. Зависимости парциальных давлений компонентов и общего давления от состава раствора:

$$1 - p_1 = f(N_2^*); \quad 2 - p_2 = f(N_2^*); \\ 3 - p = f(N_2^*)$$



давление компонента  $k$  раствора над реальным раствором больше по величине, чем парциальное давление этого компонента над идеальным раствором аналогичного состава ( $p_k^{\text{реал}} > p_k^{\text{ид}}$ ), то отклонения называют положительными.

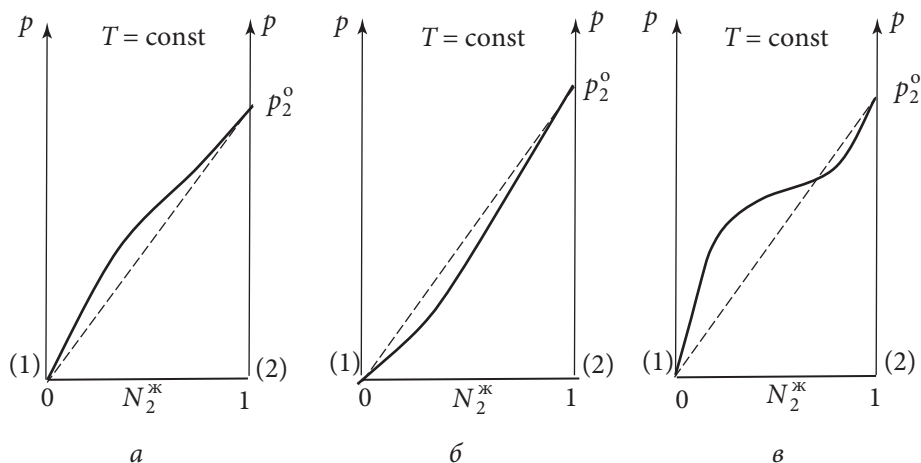


Рис. 4.8. Незначительные отклонения от закона Рауля:

$a$  — положительные;  $б$  — отрицательные;  
 $в$  — зависящие от диапазона концентраций

Если, наоборот, парциальное давление компонента над реальным раствором меньше, чем над раствором такого же состава, но идеальным ( $p_k^{\text{реал}} < p_k^{\text{ид}}$ ), то отклонения называют отрицательными. Так, в бинарных системах типа бензол — ацетон, вода — метанол, тетрахлорметан — бензол, тетрахлорметан — хлороформ наблюдаются положительные отклонения от закона Рауля, а в системах хлороформ — ацетон, хлороформ — бензол, уксусная кислота — пиридин — отрицательные отклонения от закона Рауля.

Понятно, что знак и величина отклонения в поведении реального раствора зависят от природы растворителя и растворенного вещества. В реальном растворе в отличие от идеального раствора приходится учитывать наличие межмолекулярного взаимодействия: дипольного, поляризационного, ориентационного, возможности образования водородных связей, ассоциатов и т. д. Считается, что если взаимодействие между разнородными молекулами слабее, чем между однородными, то будут наблюдаться положительные отклонения от закона (рис. 4.8,  $a$ ). В противоположном случае будут наблюдаться отрицательные отклонения (рис. 4.8,  $б$ ). Иногда случается, что факторы, которые вызывают положительные или отрицательные отклонения от закона Рауля, действуют в растворе одновременно и получается, что знак отклонений будет определяться концентрациями веществ (рис. 4.8,  $в$ ), такое наблюдается в рас-

творе вода (первый компонент) — пиридин (второй компонент). Анализируя рис. 4.8, в, можно заметить, что в зависимости от концентраций в водно-пиридиновом растворе наблюдаются отклонения от закона Рауля разного знака: когда концентрация пиридина невелика, отклонения положительные, когда пиридина в растворе много, отклонения отрицательные.

Равновесие между жидкостью и паром можно охарактеризовать не только законом Рауля, но и законом Генри. В этом случае равновесие между паром и жидкостью описывается в терминах растворимости газов в жидкости. Это явление (растворимость газов в жидкостях) изучалось учеными с давних пор. Было установлено, что *весовое количество газа, растворенного в некоторой жидкости, пропорционально его давлению над раствором* (закон У. Генри, 1803). Если записать этот закон в современных терминах, то получим выражение, похожее на закон Рауля:

$$p_2 = K_2 N_2^*,$$

где  $K_2$  — эмпирическая константа, называемая константой Генри. Она имеет размерность давления, но не равна давлению пара над чистым веществом; зависит от природы растворителя и растворенного газа и от температуры.

Мы не будем рассматривать теоретический материал о растворимости веществ, остановимся только на интересном моменте в анализе графических зависимостей парциальных давлений компонентов от состава раствора.

На рис. 4.9 приведена зависимость парциального давления второго компонента бинарного раствора от его мольной доли в жидкой фазе (плавная линия).

По виду зависимости можно заключить, что этот жидкий раствор не относится к идеальным. Ведь если бы раствор был идеальным, на рисунке была бы прямолинейная зависимость парциального давления от состава раствора. Такая воображаемая зависимость представлена на рисунке пунктирной линией, заканчивающейся на оси чистого второго компонента в точке, где давление равно давлению пара над чистым вторым компонентом. Закон Генри справедлив только в области малых концентраций растворенного вещества,

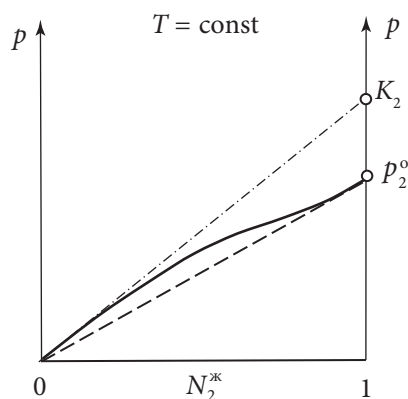


Рис. 4.9. Зависимость парциального давления второго компонента от его мольной доли в жидком растворе

поэтому именно к этому участку кривой зависимости парциального давления от состава нужно провести касательную до дальнейшего пересечения ее с осью чистого второго компонента (штрихпунктирная линия). Величина давления в точке пересечения касательной с осью координат — это и есть константа Генри для второго компонента раствора.

Интересно, что смеси, в которых и растворенное вещество и растворитель подчиняются закону Рауля, принято называть *идеальными совершенными растворами*. Смеси, в которых растворенное вещество подчиняется закону Генри, а растворитель — закону Рауля, принято называть *предельно разбавленными растворами*.

В некоторых системах наблюдаются настолько значительные отклонения от закона Рауля, что, например, в случае положительных отклонений, суммарное давление над системой будет не просто больше того, которое можно было бы ожидать по закону Рауля, но и больше давления пара над тем чистым компонентом, который более легколетуч. Понятно, что более легколетуч тот компонент, у которого давление пара над чистым веществом выше. А если в системе возможны значительные отрицательные отклонения от закона Рауля, то суммарное давление пара над системой в некотором диапазоне концентраций будет меньше, чем давление над чистым менее летучим компонентом.

#### 4.3.3. Изотермические диаграммы

Диаграммы состояния в бинарных системах будут сложнее, чем диаграммы состояния в однокомпонентных системах. Если учитывать все переменные, от которых могут зависеть свойства бинарной двухфазной системы и которые нужно было бы отразить на диаграмме состояния, то такая диаграмма получится объемной. Поэтому часто просто фиксируют на постоянном уровне одну переменную, т. е. уменьшают на единицу число переменных, и тогда можно получить плоскую диаграмму состояния бинарной двухфазной системы. При этом можно проводить опыты либо при постоянном давлении ( $\omega_p$ ), либо при постоянной температуре ( $\omega_T$ ). Вариантность системы при этом находится по формулам:

$$\omega_p = k - f + 1,$$

$$\omega_T = k - f + 1.$$

Следовательно, для парожидкостного равновесия могут существовать два типа диаграмм состояния:

— первая показывает области устойчивости фаз при переменных давлении и составе, но постоянной температуре — это изотермическая диаграмма;

— вторая показывает области устойчивости фаз при переменных температуре и составе, но постоянном давлении — это изобарическая диаграмма или диаграмма кипения.

Очень интересна логика построения изотермических диаграмм. Она основана на законе Рауля. По сути, рис. 4.7 — это уже фрагмент диаграммы состояния, и если не изображать зависимости парциальных давлений компонентов от концентрации (как на рис. 4.10, а), то очевидно, что выше линии зависимости давления в системе от состава жидкого раствора  $p = f(N_2^*)$  будет находиться жидкость, а ниже — пар. Линия  $p_1^o p_2^o$  будет прямой, потому что жидкий раствор ведет себя как идеальный раствор. По этой линии при любом составе (мольной доле второго компонента) можно указать, какое будет давление в системе. И наоборот, если известно давление, то проведя горизонталь с учетом этого значения давления и опустив перпендикуляр из точки пересечения этой горизонтали с линией  $p_1^o p_2^o$ , можно найти состав жидкого раствора.

Но давление пара в системе можно рассматривать и как функцию состава паровой фазы:  $p = f(N_2^n)$ . Чтобы понять, как будет расположена эта линия, выведем ее математически. Парциальное давление второго компонента по закону Дальтона можно выразить как произведение мольной доли этого компонента в паре на общее давление, т. е.  $p_2 = pN_2^n$ . Но это же самое парциальное давление второго компонента можно выразить и по закону Рауля:

$$p_2 = p_2^o N_2^*.$$

После преобразований получим соотношение, связывающее составы паровой и жидкой фаз:

$$pN_2^n = p_2^o N_2^*; \quad N_2^* = \frac{p}{p_2^o} N_2^n.$$

Подставив это выражение в уравнение (4.12), характеризующее общее давление в системе, получим зависимость давления от состава паровой фазы:

$$p = p_1^o + \frac{p}{p_2^o} (p_2^o - p_1^o) N_2^n.$$

А если из этого уравнения выразить в явном виде зависимость общего давления пара от состава паровой фазы  $p(N_2^n)$ , то получим следующее выражение:

$$p = \frac{p_1^o p_2^o}{p_2^o - N_2^n (p_2^o - p_1^o)}. \quad (4.14)$$

Видно, что это явно нелинейная зависимость, которая при графическом изображении будет расположена примерно так, как показано на рис. 4.10, б. На диаграмме при высоких давлениях сверху от гиперболической линии будет находиться жидкость, а ниже этой линии будет расположена область пара.

Объединяя два этих фрагмента в один, получаем *изотермическую диаграмму парожидкостного равновесия* в двухкомпонентной системе, в случае, когда жидкость ведет себя как идеальный раствор (рис. 4.11).

Изображенную на рис. 4.11 диаграмму называют еще диаграммой «давление — состав». Линией жидкости называется прямая линия  $p_1^{\circ} h f b p_2^{\circ}$ . Именно по ней можно найти состав жидкой фазы. В случае, когда жидкий раствор неидеальный, линия жидкости не будет прямой. Еще эту линию называют линией кипения. По линии  $p_1^{\circ} g e c p_2^{\circ}$  определяют состав паровой фазы. Линия пара никогда не бывает прямолинейной. Эту линию иногда называют линией конденсации.

Любая точка на диаграмме состояния, лежащая выше линии жидкости, соответствует гомогенной области — жидкой фазе. Любая точка, попадающая в область ниже линии пара, тоже соответствует гомогенной области, но это паровая фаза. Точки, находящиеся в области между линией жидкости и линией пара, относятся к гетерогенной области, в которой есть и жидкость и пар. Состав системы в любой точке, относящейся к гомогенной области, определяется опусканием перпендикуляра на ось состава и считыванием значения мольной доли второго компонента. Понятно, что мольную долю первого компонента найти легко, так как в сумме мольные доли дают единицу. А вот для того, что-

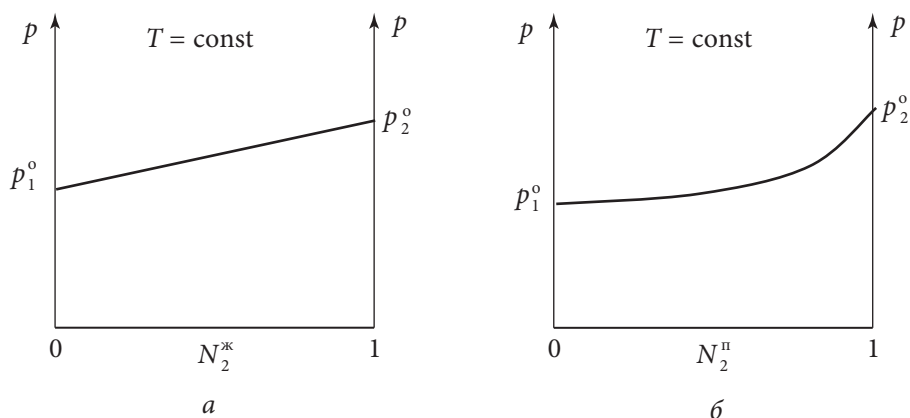


Рис. 4.10. Фрагменты изотермической диаграммы состояния:

- а — зависимость общего давления в системе от состава жидкой фазы;  
б — зависимость общего давления в системе от состава паровой фазы

бы найти состав системы в любой точке любой гетерогенной области нужно через эту точку провести горизонтальную линию, параллельную оси абсцисс, до пересечения с линией жидкости, с одной стороны, и с линией пара — с другой. Эта линия называется *нода*. Затем из точек пересечения ноды с линиями жидкости и пара опускаем перпендикуляры на ось состава. Перпендикуляр, опущенный из точки пересечения ноды с линией жидкости, укажет на состав жидкой фазы, а перпендикуляр, опущенный из точки пересечения ноды с линией пара, укажет на состав паровой фазы.

Рассмотрим, какими явлениями в системе будет сопровождаться движение от точки *a* (рис. 4.11) вниз по диаграмме состояния. При уменьшении величины давления вплоть до точки *b* система будет оставаться однофазной, это будет жидкость, причем, естественно, состав жидкости при уменьшении давления не изменится. В точке *b* система перестанет быть гомогенной, а станет двухфазной: к жидкости добавится пар. Причем состав жидкости и пара будет разный. В точке *b* состав жидкости еще мало отличается от начального (потому что пара образовалось очень мало, так называемые следовые количества). Однако состав пара уже будет другим, чем состав равновесной с ним жидкости: состав пара соответствует точке *c*. Далее при понижении давления (например, до точки *d*) из жидкости будет испаряться пар. Состав жидкости при этом понижении давления будет изменяться согласно линии *bf*, а состав

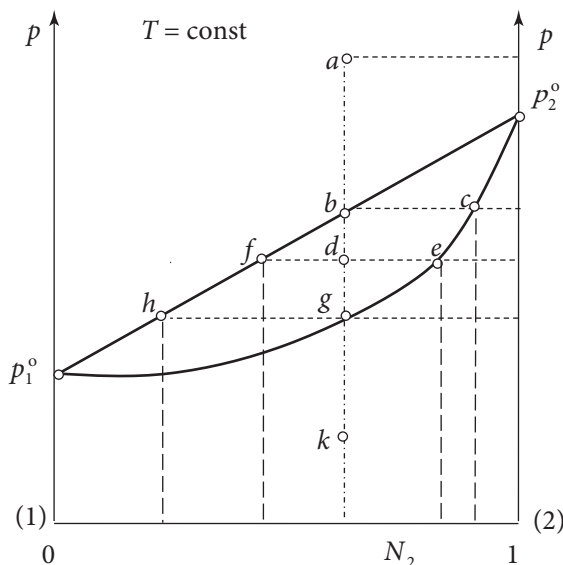


Рис. 4.11. Изотермическая фазовая диаграмма системы, в которой жидкий раствор подчиняется закону Рауля

равновесного с жидкостью пара — согласно линии  $se$ . Продолжая понижение давление, можно достичь точки  $g$  на диаграмме. Именно в этой точке наблюдаются последние капли жидкости, состав которой соответствует точке  $h$ . После этого, когда давление будет понижаться, в системе будет находиться только паровая фаза.

Итак, анализируя рис. 4.11, можно заключить, что в некотором диапазоне давлений в системе одновременно будут существовать и жидкость и пар. Они будут находиться в равновесии, составы равновесных фаз определяются по линиям жидкости и линии пара. Но кроме составов можно найти и относительные количества жидкой и паровой фаз, т. е. их отношение:

$$\frac{n^{\text{ж}}}{n^{\text{п}}} \text{ или } \frac{n^{\text{п}}}{n^{\text{ж}}}.$$

Для этого нужно использовать правило, которое по аналогии с механикой называется *правилом рычага*. Это правило теоретически выводится довольно просто. Выразим число молей какого-либо компонента двумя разными способами. Понятно, что число молей, например, второго компонента связано с общим числом молей в системе через мольную долю второго компонента в системе в целом:

$$n_2 = nN_2 = (n^{\text{ж}} + n^{\text{п}})N_2 = n^{\text{ж}}N_2 + n^{\text{п}}N_2.$$

С другой стороны, число молей второго компонента равно сумме числа молей этого компонента в жидкой фазе и в парообразной фазе, т. е.

$$n_2 = n_2^{\text{ж}} + n_2^{\text{п}} = n^{\text{ж}}N_2^{\text{ж}} + n^{\text{п}}N_2^{\text{п}}.$$

Приравняв эти уравнения:  $n^{\text{ж}}(N_2 - N_2^{\text{ж}}) = n^{\text{п}}(N_2^{\text{п}} - N_2)$ , получим

$$\frac{n^{\text{ж}}}{n^{\text{п}}} = \frac{N_2^{\text{п}} - N_2}{N_2 - N_2^{\text{ж}}}. \quad (4.15)$$

Правило рычага позволяет определить относительные количества пара и жидкости. Правило рычага: количество фаз, находящихся в равновесии (масса или число молей), обратно пропорционально отрезкам, на которые точка, отвечающая составу системы, делит ноду, соединяющую данные фазы. Так, на рис. 4.11 в точке  $d$  можно записать правило рычага через обозначенные буквами отрезки:

$$\frac{n^{\text{ж}}}{n^{\text{п}}} = \frac{de}{fd}.$$

Понятно, что по диаграммам состояния отрезки никогда не измеряются линейкой, хотя в примере для лучшего понимания записаны именно отрезки. Эти отрезки считаются через значения мольных долей. Так, на рис. 4.11 отрезок  $de$  — это разность между мольной долей второго компонента в паре и мольной долей второго компонента в целом в системе  $N_2^n - N_2$ . На этом же рисунке отрезок  $fd$  — это разность между мольной долей второго компонента в системе в целом и мольной долей второго компонента в жидкой фазе  $N_2 - N_2^*$ .

Пока мы рассматривали диаграммы состояния, в которых по оси абсцисс расположены мольные доли. Но часто используются такие диаграммы парожидкостного равновесия, в которых на оси абсцисс помещены массовые доли. В этом случае правило рычага нужно записывать не через отношения чисел молей, а через отношение масс фаз, т. е. если бы по оси абсцисс были расположены массовые доли, то для точки  $d$  нужно было бы записать  $\frac{m^*}{m^n} = \frac{de}{fd}$ .

#### 4.3.4. Законы Коновалова — Гиббса

Диаграммы «давление — состав» могут быть разных типов. Изображенная на рис. 4.11 изотермическая диаграмма соответствует идеальному поведению жидкого раствора (линия жидкости является прямой линией). В случае реальных жидких растворов (рис. 4.12) прямые (вспомогательные) линии обычно появляются на диаграммах только для выявления знака отклонения от закона Рауля.

На рис. 4.12 нанесена пунктиром такая вспомогательная линия, которая была бы линией жидкости в идеальном растворе. Рисунок 4.12, *а* соответствует системе, в которой у жидкой фазы имеются отрицательные отклонения от закона Рауля, а рис. 4.12, *б* — системе, в которой у жидкой фазы есть положительные отклонения. На этих диаграммах линии жидкости обозначены  $p_1^o a p_2^o$ , а линии пара —  $p_1^o b p_2^o$ .

Все рассмотренные ранее диаграммы состояния иллюстрируют выведенные теоретически Дж. Гиббсом и полученные экспериментально Д. Коноваловым законы парожидкостного равновесия, которые называются *законами Коновалова — Гиббса*.

**1-й закон.** Пар по сравнению с жидкостью обогащается тем компонентом, добавление которого к жидкости увеличивает общее давление пара над ней.

**2-й закон.** Точкам экстремума на кривых жидкости и пара отвечает равновесие между жидкостью и паром, когда составы этих фаз одинаковы.



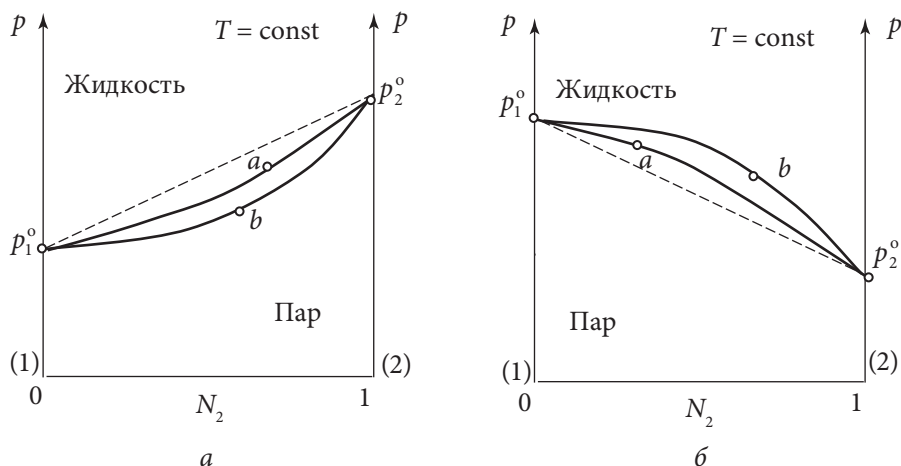


Рис. 4.12. Изотермические диаграммы с незначительными отклонениями свойств жидкой фазы от закона Рауля: *а* — отрицательные отклонения; *б* — положительные отклонения

Этим словесным формулировкам соответствуют эквивалентные математические выражения. Первому закону соответствует следующее соотношение:

$$\text{если } \left( \frac{\partial p}{\partial N_2^*} \right)_T > 0, \text{ то } N_2^{\pi} > N_2^*;$$

второму закону — такое соотношение:

$$\text{если } \left( \frac{\partial p}{\partial N_2^*} \right)_T = 0, \text{ то } N_2^{\pi} = N_2^*.$$

Эти соотношения можно получить из физико-химических законов следующим образом. Для двухкомпонентного жидкого раствора воспользуемся законом Гиббса — Дюгема:

$$n_1^* d\mu_1^* + n_2^* d\mu_2^* = 0.$$

Преобразуем уравнение, разделив его на  $n^*$ :

$$\frac{n_1^*}{n^*} d\mu_1^* + \frac{n_2^*}{n^*} d\mu_2^* = 0,$$

$$N_1^* d\mu_1^* + N_2^* d\mu_2^* = 0.$$

По известным условиям равновесия между жидкостью и паром имеем равенство химических потенциалов каждого компонента в этих фазах:

$$\mu_1^* = \mu_1^n; \quad \mu_2^* = \mu_2^n.$$

Но ведь утверждение  $d\mu_1^* = d\mu_1^n; d\mu_2^* = d\mu_2^n$  тоже справедливо. Если паровая фаза представляет собой идеальный газовый раствор, то известны выражения для химических потенциалов каждого из компонентов идеального газового раствора:

$$\mu_1^n = \mu_1^x(T) + RT \ln \frac{p_1}{[p]}, \quad \mu_2^n = \mu_2^x(T) + RT \ln \frac{p_2}{[p]},$$

где  $\mu_1^x$  и  $\mu_2^x$  — стандартные химические потенциалы;  $p_1$  и  $p_2$  — парциальные давления в парах первого и второго компонентов соответственно;  $[p]$  — единица измерения давления.

Дифференциалы химических потенциалов компонентов 1 и 2 равны:

$$d\mu_1^n = RT \frac{dp_1}{p_1}; \quad d\mu_2^n = RT \frac{dp_2}{p_2}.$$

Следовательно, можно записать

$$d\mu_1^* = d\mu_1^n = RT \frac{dp_1}{p_1}, \quad d\mu_2^* = d\mu_2^n = RT \frac{dp_2}{p_2}.$$

Подставив эти выражения в уравнение Гиббса — Дюгема, получим

$$\frac{dp_1}{p_1} N_1^* = - \frac{dp_2}{p_2} N_2^*. \quad (4.16)$$

Теперь, учитывая, что общее давление равно сумме парциальных давлений ( $p = p_1 + p_2$ ), выразим дифференциал парциального давления первого компонента:  $dp_1 = dp - dp_2$ , и преобразуем соотношение (4.16):

$$dp = \frac{N_2^n - N_2^*}{N_2^n(1 - N_2^*)} dp_2. \quad (4.17)$$

Из соотношения (4.17), разделив обе части равенства на дифференциал мольной доли второго компонента в жидкой фазе  $dN_2^*$  и рассматривая получившееся уравнение при постоянной температуре, т. е. при  $T = \text{const}$ , получим соотношение в форме, удобной для обоснования законов Коновалова:

$$\left( \frac{dp}{dN_2^*} \right)_T = \frac{N_2^n - N_2^*}{N_2^n(1 - N_2^*)} \left( \frac{dp_2}{dN_2^*} \right)_T. \quad (4.18)$$

Из положения линии 3 на рис. 4.7 следует, что  $\left(\frac{dp_2}{dN_2^*}\right) > 0$ ; очевидно,

что и  $N_2^* > 0$ , а  $1 - N_2^* > 0$ . Все это позволяет заключить, что оба закона Коновалова справедливы. Из них вытекает, что на диаграммах «давление — состав» линия жидкости (ее еще называют линией кипения) везде расположена выше линии конденсации (линии пара). Линии кипения и конденсации в точках экстремума будут касаться друг друга. Точки экстремума на диаграммах состояния парожидкостного равновесия называются азеотропными точками (или просто азеотропами).

Второй закон Коновалова — Гиббса относится к системам, в которых в поведении жидких растворов наблюдаются значительные отклонения от закона Рауля. Подобные изотермические диаграммы представлены на рис. 4.13. Рисунок 4.13, а соответствует системе, в которой наблюдаются положительные отклонения от закона Рауля для жидкой фазы, а рис. 4.13, б — системе, в которой наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля. Линии жидкости в этих диаграммах — это линии  $p_1^o a A b p_2^o$ , а линии пара — это линии  $p_1^o c A d p_2^o$ . Точки А — точки азеотропа. Азеотропные смеси иначе называются нераздельно кипящими смесями. Они характеризуются тем, что раствор кипит при постоянной температуре без изменения состава (если постоянное давление). Но если внешнее давление меняется, то меняется не только температура кипения азеотропного раствора, но и его состав. Это служит указанием на то, что азеотропная смесь не является химическим соединением.

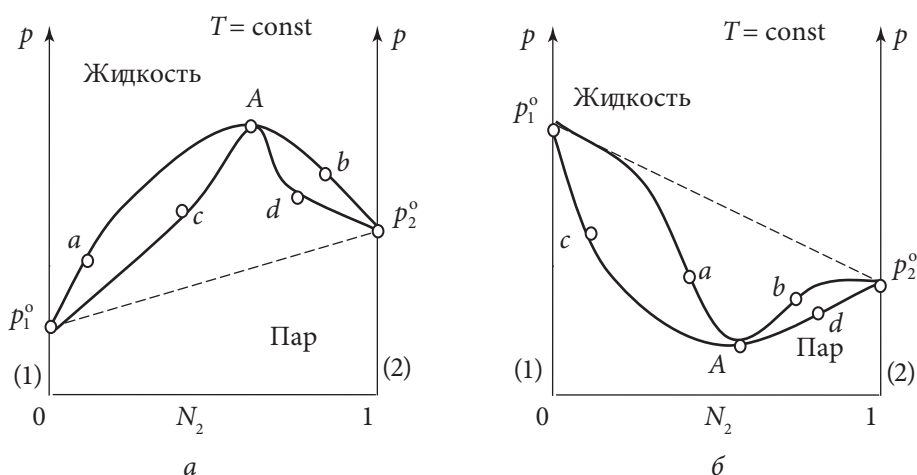


Рис. 4.13. Вид изотермических диаграмм с азеотропными точками:  
а — верхний азеотроп; б — нижний азеотроп

### 4.3.5. Диаграммы кипения

Для описания парожидкостных равновесий в бинарных системах довольно широко применяются диаграммы кипения. Это диаграммы состояния, полученные при постоянном давлении. Их часто получают опытным путем, фиксируя температуру кипящей смеси определенного состава при постоянном давлении. Еще одним способом получения диаграмм кипения является построение их по серии изотермических диаграмм [6, с. 170]. На рис. 4.14 показан этот метод. Смысл используемого метода построения состоит в том, что для исследуемой системы экспериментально получают несколько изотермических диаграмм при разных температурах, например,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ . Далее задают то давление, при котором потом будут строить изобарическую диаграмму, и в каждой изотермической диаграмме определяют составы жидкой и паровой фаз при этом давлении.

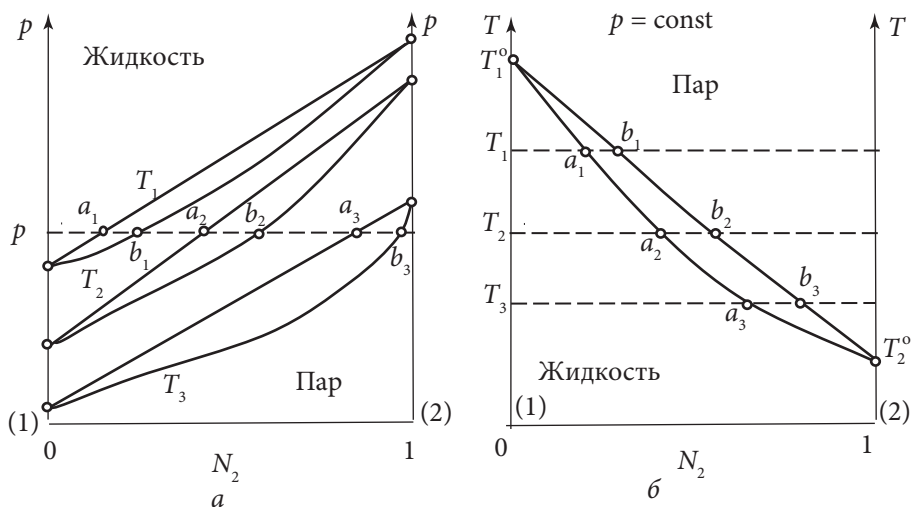


Рис. 4.14. Построение изобарических диаграмм по серии изотермических диаграмм:  
 $a$  — изотермические диаграммы;  $b$  — изобарическая диаграмма

На рис. 4.14 это давление обозначено  $p$ . На рис. 4.14,  $a$  все изотермические диаграммы нанесены на одну координатную плоскость. Можно анализировать диаграммы и порознь. При давлении  $p$ , согласно анализу диаграмм, составы жидкой фазы имеют значения  $a_1, a_2, a_3$ , составы пара —  $b_1, b_2, b_3$  при температурах  $T_1, T_2, T_3$ . Если теперь по этим данным построить диаграмму кипения, то она будет иметь вид как на рис. 4.14,  $b$ . Для построения диаграммы кипения нужны также справочные данные о значениях температур

кипения чистых компонентов при том давлении, при котором построена вся диаграмма.

Рассмотрим, какие области наблюдаются на диаграммах кипения. На рис. 4.15 показана диаграмма кипения такой системы, в которой у первого компонента более низкая температура кипения. В этом случае говорят, что первый компонент является более летучим, чем второй. Линия пара — это линия  $T_1^o a T_2^o$ . Выше линии пара находится область пара. Линия жидкости — это линия  $T_1^o b T_2^o$ . Ниже этой линии на диаграмме область жидкости. Между этими линиями находится двухфазная область: тут одновременно присутствуют и пар и жидкость. Составы фаз определяются по точкам пересечения ноды с линиями жидкости и пара.

Следует отметить, что для диаграмм кипения точно также справедливы законы Коновалова — Гиббса, но из-за других величин на осях ординат первый закон Коновалова — Гиббса будет звучать иначе: *пар по сравнению с жидкостью*

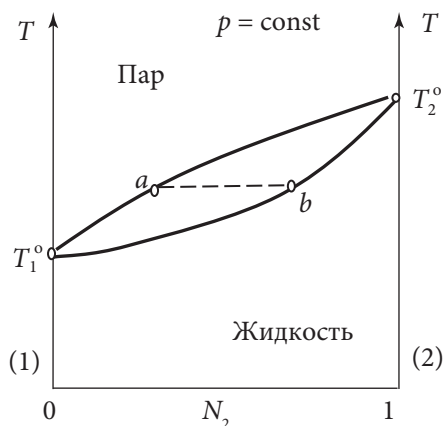


Рис. 4.15. Диаграмма кипения

*обогащен более легколетучим компонентом.* Действительно, если сравнить состав пара и жидкости в точках *a* и *b* (см. рис. 4.15), то очевидно, что в паре (состав пара соответствует точке *a*) больше первого компонента. А именно первый компонент из этих двух сравниваемых веществ обладает более низкой температурой кипения, т. е. он более легколетуч.

Анализ любой диаграммы кипения заключается в том, чтобы отметить на диаграмме имеющиеся гомогенные и гетерогенные области; указать число степеней свободы

в этих областях и на границах между ними; рассмотреть явления, происходящие в системе, при охлаждении какого-либо состава (или при нагревании); провести количественные расчеты по диаграмме. Рассмотрим примерный анализ диаграммы кипения, изображенной на рис. 4.16.

На диаграмме кипения представлены следующие линии:  $T_1^o g f c T^{\text{аз}} l T_2^o$  — это кривая зависимости выраженного в мольных долях состава пара от температуры;  $T_1^o h e b T^{\text{аз}} m T_2^o$  — это зависимость состава жидкой фазы от температуры.

Имеются гомогенные области: пар, жидкость.

Гетерогенная область — жидкость и пар.

К особым точкам диаграммы относятся:  $T_1^o, T_2^o$  — температуры кипения компонентов 1 и 2 в чистом виде, а также температура кипения азеотропной смеси  $T^{аз}$ . Состав азеотропной смеси определяется по диаграмме.

Вариантность системы в такой диаграмме рассчитывается по правилу равновесия фаз Гиббса, которое с учетом постоянства давления записывается так:  $\omega_p = k - f + 1$ .

В гомогенной области  $\omega_p = 2 - 1 + 1 = 2$ .

В гетерогенной области  $\omega_p = 2 - 2 + 1 = 1$ .

На линиях жидкости и пара  $\omega_p = 2 - 2 + 1 = 1$ .

При расчете варианности нужно учесть уравнение связи между мольной долей пара и жидкости в точке азеотропа, т.е. то, что  $N_2^{п, аз} = N_2^{ж, аз}$ . Поэтому вариантность системы в точке азеотропа будет равна:

$$\omega_p = 2 - 2 + 1 - 1 = 0.$$

Кстати, на диаграмме есть еще две точки с нулевой вариантностью: это точки, показывающие температуры кипения чистых веществ, т.е. система, в которой в равновесии находятся две фазы — чистое жидкое вещество и пар этого чистого вещества. Вариантность рассчитывается так:

$$\omega_p = 1 - 2 + 1 = 0.$$

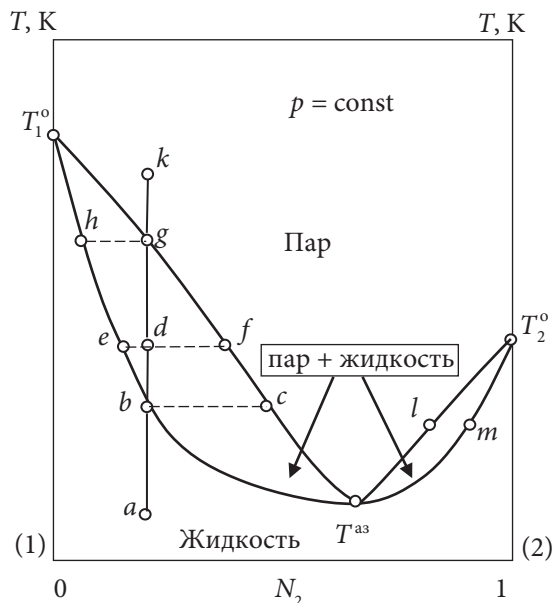


Рис. 4.16. Диаграмма кипения с нижним азеотропом

Стоит остановиться и на вопросе о величине и знаке отклонения от закона Рауля в такой системе. То, что на диаграмме появилась точка азеотропа, свидетельствует о больших отклонениях от закона Рауля. Знак отклонений в координатах «давление — состав» очевиден: выше линии, характеризующей закон Рауля, — положительные отклонения, ниже — отрицательные. В координатах «температура — состав» все будет наоборот. Поэтому на диаграмме, изображенной на рис. 4.16, видно, что в системе имеются значительные положительные отклонения от закона Рауля.

При повышении температуры от  $a$  до  $b$  система представляет собой жидкость, содержащую оба компонента. При температуре точки  $b$  начинается процесс кипения. В этот момент кипящая жидкость состава точки  $b$  равновесна с паром. Но состав пара не совпадает с составом жидкости, а соответствует составу точки  $c$ .

Если сравнивать жидкость и пар по составу при одной температуре, то пар относительно жидкости будет содержать больше второго компонента. На диаграмме видно, что температура кипения у жидкости изменяется от температуры точки  $b$  до температуры точки  $h$ , при которой исчезнет последняя капля жидкой фазы. Состав этой капли будет такой же, как в точке  $h$ , но состав пара, находящегося при той же температуре, что и жидкость, будет соответствовать точке  $g$ . Выше этой точки  $g$  система снова гомогенна — это пар.

В точке  $a$  мольная доля второго компонента равна  $N_2$ , а мольная масса всей системы  $M = M_1N_1 + M_2N_2$ .

Общее число молей в точке  $a$  можно найти по формуле  $n = m/M$ .

Количество каждого компонента равно:  $n_1 = N_1n$  и  $n_2 = N_2n$ .

В точке  $d$  система состоит из жидкой фазы и равновесного с ней пара. Состав жидкой фазы — это точка  $e$ , а состав пара — точка  $f$ .

Характеристиками точки  $d$  являются мольные доли:  $N_2$ ;  $N_2^n$ ;  $N_2^*$ .

Приведем правило рычага для определения относительных количеств сосуществующих в двухфазной системе фаз:

$$\frac{n^n}{n^*} = \frac{N_2 - N_2^*}{N_2^n - N_2}.$$

Раньше было найдено общее число молей:  $n^* + n^n = n$ . Решая систему, можно найти число молей в жидкой фазе  $n^*$  и число молей в паровой фазе  $n^n$ . Это общее число молей в разных фазах. Найдем теперь число молей компонента 1 и компонента 2 в этих фазах.

По диаграмме состав жидкости соответствует точке  $e$ , т. е.

$$n_2^* = n^* N_2^*; \quad m_2^* = n_2^* M_2; \quad n_1^* = n^* N_1^*; \quad m_1^* = n_1^* M_1.$$

Состав паровой фазы согласно диаграмме можно определить по точке  $f$ :

$$n_2^n = n^n N_2^n; \quad m_2^n = n_2^n M_2; \quad n_1^n = n^n N_1^n; \quad m_1^n = n_1^n M_1.$$

#### 4.3.6. Основы перегонки

Процессы, происходящие в бинарных системах при парожидкостном равновесии, являются основой сложного технологического процесса разделения веществ при перегонке. Физико-химическая сущность этого процесса связана с тем, что пар и равновесная с ним жидкость, за исключением азеотропных смесей и чистых веществ, имеют разный состав. Простая перегонка используется, если температуры кипения компонентов сильно различаются между собой. На рис. 4.17, *a* показано, как теоретически можно разделить два вещества путем перегонки.

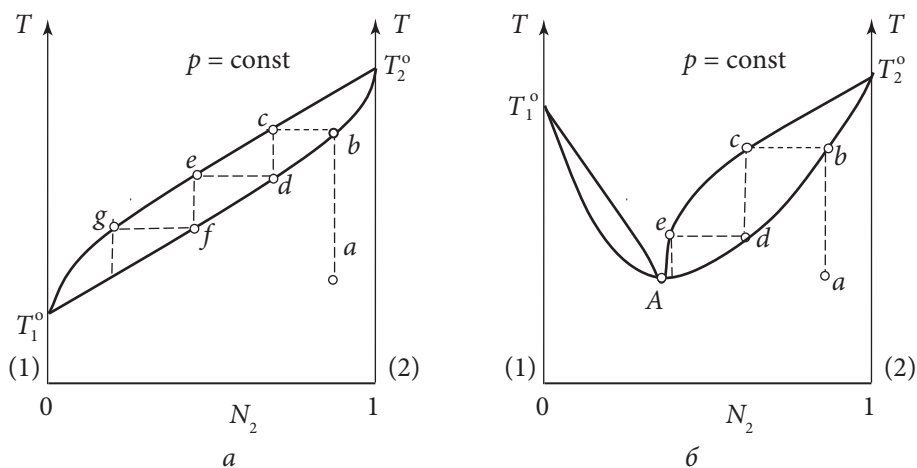


Рис. 4.17. Основы перегонки бинарных смесей:  
*a* — без азеотропа; *б* — с азеотропом

Если смесь компонента 1 и компонента 2, соответствующего точке  $a$ , нагреть до той температуры, при которой жидкость начнет кипеть, то равновесный с этой кипящей жидкостью пар будет иметь состав точки  $c$ . Этот пар можно отогнать из системы и затем сконденсировать и, переведя в жидкое состояние, получить первую фракцию. Состав этой жидкой фракции по сравнению с первоначальным составом будет обогащен первым компонентом:



мольная доля первого компонента в точке  $c$  больше, чем в точке  $a$ . Если теперь эту жидкую фракцию, находящуюся уже в другом месте (не в первоначальной системе), снова нагреть до кипения, то согласно диаграмме состояния (рис. 4.17,  $a$ ), она будет кипеть при более низкой температуре: это будет температура точки  $d$ . Можно снова отогнать пар уже из этого состава (это будет пар состава точки  $e$ ), после охлаждения этой порции пара конденсат (вторая фракция) будет иметь состав точки  $f$ , в котором будет еще больше первого компонента. При нагреве этой фракции получим, что в паре содержание компонента 1 увеличится еще больше. Следует отметить, что проводя такие действия, можно разделить смесь веществ на практически два чистых вещества, но количество этих чистых веществ при такой простой перегонке будет очень небольшим и возникнет много промежуточных фракций.

Далее поступают так: близкие по составу фракции объединяют и снова проводят фракционирование, постепенно увеличивая массы конечных фракций. Это уже фракционная перегонка.

Однако нельзя разделить смесь веществ на практически два чистых вещества в системах, в которых возможно образование азеотропных составов. В этом случае, как можно видеть из рис. 4.17,  $b$ , смесь можно разделить перегонкой на одно какое-то чистое вещество (в зависимости от начального состава) и азеотроп.

Ректификация — это сложный неравновесный процесс, в ходе которого происходит непрерывный обмен веществом между находящимися в контакте друг с другом потоками пара и жидкости. Процесс проводят в аппаратах, называемых ректификационными колоннами. В этих аппаратах пар, нагреваемый в котле, движется вверх и встречает на своем пути стекающую жидкость, которую называют флегмой. Устройство ректификационной колонны довольно сложное, но мы рассмотрим только фрагмент ее, чтобы осознать неравновесность процесса и его физико-химическую основу. Жидкость  $A$ , которую нужно разделить на два компонента (рис. 4.18), нагревается в котле внизу колонны. Колонна имеет горизонтальные полки с большим числом колпачков. Эти полки называются тарелками. Колпачки так сконструированы, что пар, проходя через них, обязательно должен вступить в контакт с жидкостью на данной тарелке (рис. 4.18).

Но поскольку нагрев осуществляется внизу, то жидкость на тарелке имеет более низкую, чем пар, температуру, поэтому пар в некотором количестве конденсируется на тарелке. Тут нужно отметить несколько моментов:

1. Пар  $B$  имел другой состав, чем жидкость  $A$ , из которой он образовался, а когда он частично сконденсировался на первой тарелке, то он изменил состав находящейся там жидкости (конденсат  $C$ );

2. При конденсации пара *B* выделяется теплота конденсации, за счет этого количества теплоты жидкость на тарелке (конденсат *C*) закипает;

3. При кипении конденсата *C* часть жидкости испаряется: это будет пар *D*;

4. Состав пара *D* над этой тарелкой будет другим по сравнению с составом пара, который поступил на тарелку снизу (пар *B*). Он будет обогащен более легколетучим компонентом, а жидкость, которая стекает вниз (флегма), будет содержать больше труднолетучего компонента, чем пар.

Таким образом, пар движется вверх и постоянно встречает на своем пути стекающую сверху флегму. Так как температуры пара и флегмы разные и разные составы, то мы имеем неравновесный процесс, который стремится к равновесию. И поэтому происходит перераспределение масс компонентов между паром и жидкостью. При этом пар обогащается более летучим компонентом, а жидкость — менее летучим. Очевидно, что для увеличения производительности нужна сильно развитая контактная поверхность.

Степень разделения веществ при ректификации зависит от разницы в температурах кипения компонентов смеси и от конструкции колонны (чем больше число тарелок, тем больше способность колонны к разделению смеси). В процессе ректификации образуется чистый этанол из водного раствора, получаемого методом брожения, ацетон — из водных растворов, получаемых при переработке древесины, и т. д. Большое значение имеет ректификация при переработке нефти.

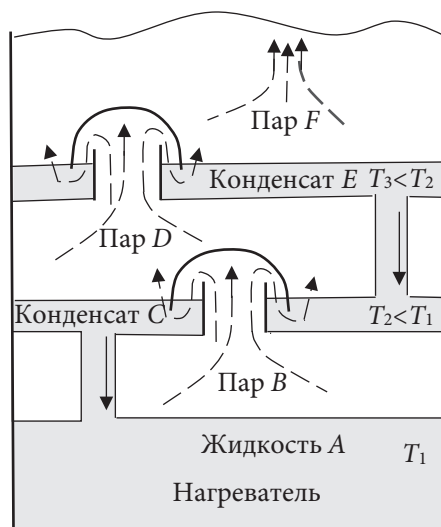


Рис. 4.18. Фрагмент ректификационной колонны

Как следует из приведенного материала, процесс перегонки, несмотря на простые и понятные его физико-химические основы, технологически является довольно сложным.

Для эффективной очистки органических соединений, которые нерастворимы (или труднорастворимы) в воде, обычно используют перегонку с водяным паром. Такой перегонкой особо хорошо очищать продукт какой-либо реакции от труднолетучих смолистых примесей. Не затрагивая тонкостей и особенностей очень востребованных и важных процессов промышленной перегонки жидкостей, остановимся на физико-химических основах перегонки органических жидкостей с водяным паром.

Суть метода основана на том, что испарение каждой из присутствующих нерастворимых жидкостей протекает независимо от испарения другой жидкости. Давление паров каждого компонента смеси при постоянной температуре будет одним и тем же и не будет зависеть от взятых на перегонку количеств веществ. Это связано с тем, что хотя по закону Рауля парциальное давление каждого компонента зависит от мольной доли его в смеси, но так как жидкости не образуют раствор, мольные доли будут равны единице, т.е. справедливы соотношения:

$$p_1 = p_1^{\circ} N_1^* = p_1^{\circ}; \quad p_2 = p_2^{\circ} N_2^* = p_2^{\circ}; \quad p = p_1^{\circ} + p_2^{\circ}.$$

Можно заключить, что общее давление пара над системой будет всегда больше, чем давления паров чистых веществ в данной системе несмешивающихся жидкостей:  $p > p_1^{\circ}$  и  $p > p_2^{\circ}$ . Температуру перегонки такой смеси можно рассчитать, располагая зависимостями давления пара чистых компонентов от температуры. Например, определим графически температуру кипения смеси воды и бензола. Ранее было выведено уравнение граничной линии испарения для диаграммы однокомпонентной системы (4.8). Запишем это уравнение для воды (компонент 1) и для бензола (компонент 2):

$$p_1^{\circ} = p_{1,0}^{\circ} \exp \left[ \frac{\Delta h_{1,0}^{\circ, \text{исп}}}{R} \left\{ \frac{1}{T_{1,0}^{\circ}} - \frac{1}{T_1^{\circ}} \right\} \right];$$

$$p_2^{\circ} = p_{2,0}^{\circ} \exp \left[ \frac{\Delta h_{2,0}^{\circ, \text{исп}}}{R} \left\{ \frac{1}{T_{2,0}^{\circ}} - \frac{1}{T_2^{\circ}} \right\} \right],$$

где  $p_{1,0}^{\circ}, p_{2,0}^{\circ}, p_1^{\circ}, p_2^{\circ}$  — давления паров чистых первого и второго компонентов смеси в начальный и текущий моменты;  $T_{1,0}^{\circ}, T_{2,0}^{\circ}, T_1^{\circ}, T_2^{\circ}$  — температуры ки-

пения чистых первого и второго компонентов смеси в начальный и текущий моменты;  $\Delta h_1^{\text{о, исп}}$ ,  $\Delta h_2^{\text{о, исп}}$  — стандартные молярные энтальпии испарения чистого первого и второго компонентов.

Располагая всеми данными, можно построить необходимые зависимости (рис. 4.19).

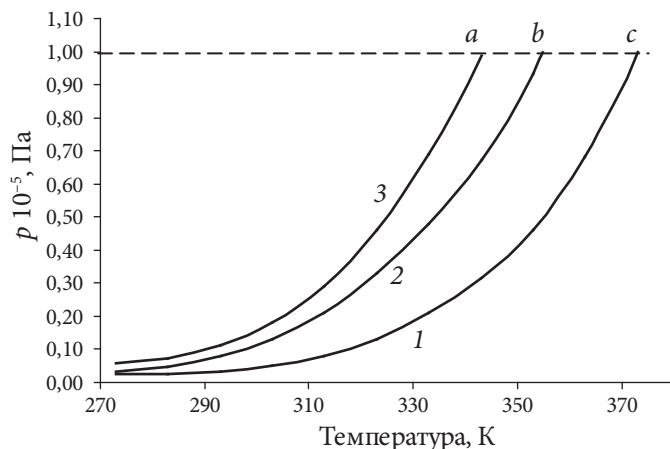


Рис. 4.19. Зависимость давления паров чистых жидкостей и их смеси от температуры:  
1 — вода; 2 — бензол; 3 — суммарное давления паров

Известно, что условием начала кипения является тот момент, когда давление паров над системой равно внешнему давлению. Анализируя расположение линий на рис. 4.19, можно сделать вывод: *температура кипения системы из несмешивающихся жидкостей* (рис. 4.19, точка *a*) *будет ниже, чем температуры кипения каждой из этих чистых жидкостей* (рис. 4.19, точки *b* и *c* — температуры кипения чистого бензола и воды соответственно). Перегонку с водяным паром используют, когда перегоняемая жидкость разлагается при своей температуре кипения и ее практически невозможно выделить обычной перегонкой. В случае перегонки с водяным паром в колбу с перегоняемой жидкостью подают водяной пар. Данная жидкая смесь закипает при температуре ниже температуры кипения воды. Пары отгоняемой жидкости вместе с парами воды поступают в холодильник, в котором они конденсируются и стекают в специальный приемник. В этом приемнике смесь расслаивается (ведь жидкости не растворимы друг в друге). Потом органический слой отделяют.

Перегонкой с паром очищают нафталин и анилин от примесей, отгоняют бензол из каменноугольной смолы, отделяют эфирные масла, выделяемые из цветов, и т. д.

#### **4.3.7. Парожидкостные равновесия в двухкомпонентных системах при отсутствии одного компонента в какой-либо фазе**

*Общие сведения о коллигативных свойствах*

Цель — рассмотреть причины возникновения коллигативных свойств в двухкомпонентной системе; вывести закон повышения температуры кипения.

Было замечено, что в некоторых разбавленных растворах наблюдаются такие свойства, которые будут одинаковы в растворах разной природы, но одной концентрации. Такие свойства стали называть *коллигативными* (в том смысле, что они зависят от количества).

При строгом математическом описании коллигативных свойств принято делать допущения:

— считается, что растворенное вещество не дает вклада в паровую фазу, т. е. оно нелетучее;

— принимается, что растворенное вещество не дает вклада и в твердую фазу, т. е. оно не образует твердого раствора с растворителем. В связи с этим считается, что при замерзании раствора выкристаллизовывается чистый растворитель.

При рассмотрении причин появления у бинарных растворов таких коллигативных свойств отмечено, что наблюдается уменьшение химического потенциала чистой жидкости в присутствии растворенного вещества. Это можно проиллюстрировать схематичной зависимостью химического потенциала от температуры (рис. 4.20). Химический потенциал чистой жидкости вида  $k$  равен  $\mu_k^0$ , и на рис. 4.20 состоянию чистого вещества  $k$  в разных фазах соответствует ломанная линия  $abcd$ . Понятно, что отрезок  $ab$  соответствует твердому состоянию вещества, отрезок  $bc$  — жидкому, а отрезок  $cd$  — газообразному веществу  $k$ . Будем рассматривать эту жидкость в качестве растворителя.

При добавлении какого-либо второго компонента к жидкому веществу  $k$  его химический потенциал перестает быть химическим потенциалом чистой жидкости вида  $k$ , а становится равным химическому потенциалу компонента  $k$  раствора, т. е.  $\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln N_k$ .

Очевидно, что он уменьшается, так как мольная доля вещества  $k$  становится меньше единицы в растворе и  $\ln N_k < 0$ .

Интересно, что на величину химического потенциала растворителя (т. е. вещества  $k$ ) в паровой и твердой фазах присутствие в растворе добавлен-

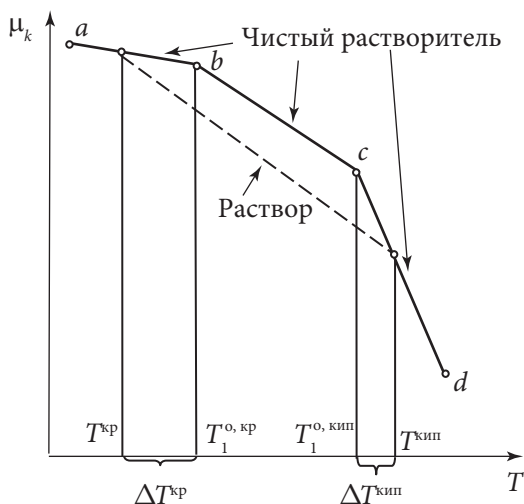


Рис. 4.20. Иллюстрация появления коллигативных свойств

ного растворенного вещества не оказывает влияния, так как ни в паровой, ни в твердой фазах растворенного вещества нет.

Как видно из рис. 4.20, уменьшение химического потенциала растворителя в растворе (по сравнению с химическим потенциалом чистого растворителя) приводит к тому, что равенство химических потенциалов растворителя в двух фазах, являющееся условием фазового равновесия, наступит при иных температурах, чем было в случае чистого растворителя. Получается, что равновесие раствор — пар установится при более высокой температуре, чем равновесие чистый растворитель — пар, а равновесие раствор — твердое вещество — при более низкой температуре, чем было бы в случае с чистым растворителем.

#### *Закон повышения температуры кипения*

Рассмотрим зависимость температуры кипения двухкомпонентных растворов с нелетучим растворенным веществом от концентрации этого вещества. Ту часть материала о коллигативных свойствах, которая касается равновесия между жидкостью и твердым веществом, разберем в § 4.4. Представим, что пар — это идеальный газ, а жидкость — это идеальный совершенный раствор. Тогда выражения для химического потенциала компонента 1 (растворителя), находящегося в паровой фазе и в жидкости, примут вид:

$$\mu_1^n = \mu_1^x(T) + RT \ln \frac{p_1}{[p]};$$

$$\mu_1^{\text{ж}} = \mu_1^{\text{о, ж}}(p, T) + RT \ln N_1^{\text{ж}}.$$

По условиям фазового равновесия эти потенциалы равны, следовательно после некоторого преобразования получим

$$\frac{\mu_1^{\text{х}}(T) - \mu_1^{\text{о, ж}}(p, T)}{RT} = \ln N_1^{\text{ж}} - \ln \frac{p_1}{[p]}. \quad (4.19)$$

Слева разность стандартных химических потенциалов газа и жидкости соответствует испарению: пар — конечное состояние, жидкость — начальное. Обозначим эту разность как  $\mu_1^{\text{х}}(T) - \mu_1^{\text{о, ж}}(p, T) = \Delta\mu_1^{\text{о, исп}}$ .

Так как второй компонент нелетуч, то парциальное давление растворителя равно общему давлению пара над раствором:

$$p_1 \gg p_2 \Rightarrow p_1 \cong p.$$

С учетом введенных обозначений возьмем производную по температуре из (4.19) при  $p = \text{const}$ :

$$\left( \frac{\partial \ln N_1^{\text{ж}}}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{R} \left( \frac{\partial \frac{\Delta\mu_1^{\text{о, исп}}}{T}}{\partial T} \right).$$

В правой части, учитывая уравнение Гиббса — Гельмгольца, запишем все

в терминах мольных величин, заменив  $\left( \frac{\partial \frac{\Delta\mu_1^{\text{о, исп}}}{T}}{\partial T} \right)_p$  на величину  $-\frac{\Delta h_1^{\text{о, исп}}}{T^2}$ ,

и получим следующее дифференциальное уравнение:

$$\left( \frac{\partial \ln N_1^{\text{ж}}}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta h_1^{\text{о, исп}}}{RT^2}. \quad (4.20)$$

Уравнение (4.20) показывает зависимость между составом раствора, находящегося в равновесии с паром, и температурой этого равновесия.

Чтобы получить более явную зависимость между этими величинами, нужно уравнение (4.20) проинтегрировать. Для этого возьмем определенный интеграл, рассматривая изменение мольной доли растворителя от единицы до некоторого значения  $N_1^{\text{ж}}$ , получаемого при введении в растворитель рас-

творенного вещества. Естественно, что температура будет изменяться при этом в пределах от температуры кипения чистого растворителя  $T_1^o$  до температуры кипения раствора  $T$ .

$$\int_{N_1^* = 1}^{N_1^*} d \ln N_1^* = - \frac{\Delta h_1^{o, \text{исп}}}{R} \int_{T_1^o}^T \frac{dT}{T^2}.$$

Получим уравнение зависимости между составом идеального раствора и его температурой кипения.

$$\ln N_1^* = \frac{\Delta h_1^{o, \text{исп}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^o} \right). \quad (4.21)$$

Анализируя уравнение (4.21), можно подтвердить качественный вывод, полученный при рассмотрении рис. 4.20: температура кипения раствора нелетучего вещества по сравнению с температурой кипения чистого растворителя будет выше.

Преобразуем (4.21):

$$\begin{aligned} \frac{RT \ln N_1^*}{\Delta h_1^{o, \text{исп}}} - 1 &= - \frac{T}{T_1^o}; \\ \frac{T}{T_1^o} &= \frac{\Delta h_1^{o, \text{исп}} - RT \ln N_1^*}{\Delta h_1^{o, \text{исп}}} > 1. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Числитель дроби в правой части будет больше знаменателя, так как  $\ln N_1^* < 0$ , а это означает, что температура кипения двухкомпонентного раствора нелетучего вещества всегда больше температуры кипения чистого растворителя.

Если рассмотреть неидеальный раствор, то в уравнении (4.21) появится коэффициент активности растворителя в жидкой фазе:

$$\ln(N_1^* \gamma_1^*) = \frac{\Delta h_1^{o, \text{исп}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^o} \right).$$

В особом частном случае, когда рассматривается предельно разбавленный раствор, можно не только утверждать, что температура кипения раствора будет больше, чем температура кипения чистого растворителя,



но и оценить эту разницу количественно. Введем понятие «повышение температуры кипения» и обозначим  $\Delta T^{\text{кип}} = T - T_1^{\circ}$ . Используя выведенные уравнения, выразим  $\Delta T^{\text{кип}}$ :

$$\begin{aligned} \frac{RT_1^{\circ} T \ln N_1^{\text{ж}}}{\Delta h_1^{\circ, \text{исп}}} &= T_1^{\circ} - T; \\ \Delta T^{\text{кип}} &= -\frac{RT_1^{\circ} T \ln N_1^{\text{ж}}}{\Delta h_1^{\circ, \text{исп}}}. \end{aligned} \quad (4.23)$$

В бинарном растворе мольные доли компонентов связаны между собой соотношением  $N_1^{\text{ж}} + N_2^{\text{ж}} = 1$ . Понятно, что для разбавленных растворов мольная доля растворенного вещества мала и стремится к нулю,  $N_2^{\text{ж}} \rightarrow 0$ . Значит, если воспользоваться разложением, то можно ограничиться только первым членом ряда:  $\ln(1 - N_2^{\text{ж}}) = -N_2^{\text{ж}}$ .

Разница в температурах кипения чистого растворителя и температурой кипения раствора нелетучего вещества обычно невелика, поэтому можно принять, что  $T_1^{\circ} T \cong (T_1^{\circ})^2$ . Теперь уравнение (4.23) будет иметь вид:

$$\Delta T^{\text{кип}} = \frac{R(T_1^{\circ})^2 N_2^{\text{ж}}}{\Delta h_1^{\circ, \text{исп}}}. \quad (4.24)$$

Это уже линейная зависимость между повышением температуры кипения и мольной долей растворенного вещества. Но можно осуществить и дальнейшее преобразование. Моляльная концентрация в сильно разбавленных бинарных растворах связана с мольными долями довольно простым соотношением:

$$d_2 = \frac{n_2^{\text{ж}}}{m_1^{\text{ж}}} = \frac{n_2^{\text{ж}}}{n_1^{\text{ж}} M_1} = \frac{n_2^{\text{ж}}}{(n^{\text{ж}} - n_2^{\text{ж}}) M_1} \cong \frac{n_2^{\text{ж}}}{n^{\text{ж}} M_1} = \frac{N_2^{\text{ж}}}{M_1}.$$

Уравнение (4.24) после подстановки в него вместо мольной доли моляльности будет выглядеть так:

$$\Delta T^{\text{кип}} = \frac{R(T_1^{\circ})^2 M_1}{\Delta h_1^{\circ, \text{исп}}} d_2.$$

Принято совокупность величин, которые стоят перед моляльной концентрацией в рассмотренном уравнении, называть эбуллиоскопической постоянной и обозначать

$$\frac{R(T_1^{\circ})^2 M_1}{\Delta h_1^{\circ, \text{исп}}} = \varepsilon_1.$$

С использованием эбулиоскопической постоянной выражение закона повышения температуры кипения получается в очень простой форме:

$$\Delta T^{\text{кип}} = \varepsilon_1 d_2. \quad (4.25)$$

#### 4.3.8. Диаграммы состояния бинарных систем с ограниченной растворимостью веществ в жидком состоянии

Физическая химия позволяет выразить уравнение практически любой линии на диаграмме состояния. Этому способствуют законы, характеризующие то или иное равновесие в системе. На рис. 4.21 приведены концентрационные зависимости так называемого относительного парциального давления первого компонента при разных температурах.

Изображенные по ординате относительные парциальные давления первого компонента раствора, согласно закону Рауля ( $p_1 = p_1^{\circ} N_1^{\ast} \gamma_1^{\ast}$ ), соответствуют следующему произведению:

$$p_1 / p_1^{\circ} = N_1^{\ast} \gamma_1^{\ast}.$$

Получается, что при  $T_1$  раствор соответствует закону Рауля и коэффициент активности первого компонента в жидкой фазе равен единице. При более низких температурах свойства раствора все более отличаются от закона Рауля, а при температуре  $T_{\text{кр}}$  (критическая температура), судя по виду кривой, в исследуемой системе что-то явно происходит с раствором рассматриваемых компонентов.

На изотерме с критической температурой (рис. 4.21) наблюдается и минимум и максимум, а в самом растворе наблюдается диапазон концентраций (от точки  $a$  до точки  $b$ ), при котором раствор становится неустойчивым и не может существовать в виде гомогенной фазы. В данном диапазоне отмечается ограниченная растворимость двух жидкостей друг в друге, т. е. реально существуют два несмешивающихся слоя жидкостей. Рассмотрим подобное явление в изобарических координатах «температура — состав» на примере системы

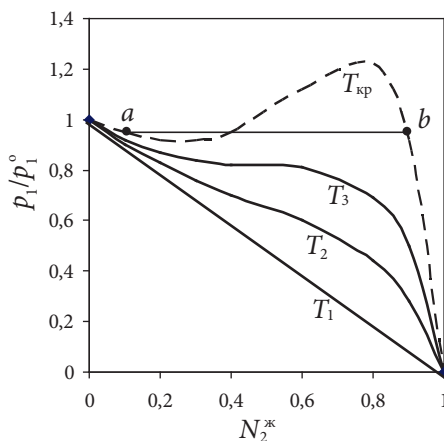


Рис. 4.21. Зависимости относительного парциального давления первого компонента от мольной доли второго компонента при  $T_1 > T_2 > T_3 > T_{\text{кр}}$

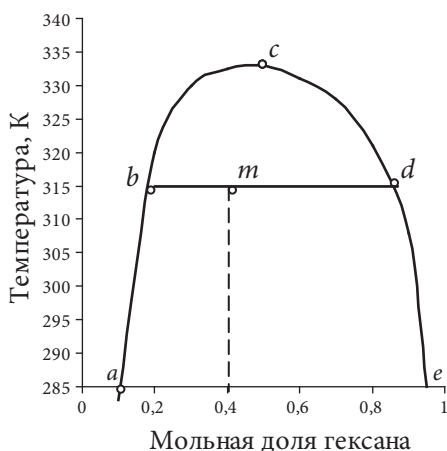


Рис. 4.22. Диаграмма состояния системы анилин — гексан

анилин (компонент 1) — гексан (компонент 2) (рис. 4.22).

Линия *abcde* называется кривой растворимости. Снаружи этой линии гомогенная фаза — раствор анилина и гексана. Внутри области диаграммы, ограниченной кривой растворимости, гетерогенная область, в которой находятся две жидкие фазы, не растворимые друг в друге. Это не чистые анилин и гексан, а растворы, содержащие и анилин и гексан. Как в любой гетерогенной области, составы этих растворов находятся посредством опускания перпендикуляров на ось состава из точек пересечения ноды

с кривой растворимости. Например, при 315 К система, первоначально состоящая из анилина и гексана с мольной долей его 0,4, в равновесии представляет собой гетерогенную систему с двумя жидкими фазами (каждая из которых гомогенна, и это раствор). Состав одного раствора соответствует точке *b*, состав другого — точке *d*. Судя по приведенной на рис. 4.22 диаграмме состояния, при увеличении температуры будут меняться и диапазон концентраций существования области ограниченной растворимости, и составы несмешивающихся жидкостей. Существует температура, при которой концентрационный диапазон сужается до точки (критической точки).

Кроме приведенной на рис. 4.22 диаграммы системы с верхней критической точкой, существуют системы, у которых на диаграмме имеется нижняя критическая точка (триэтиламин — вода), а также системы с двумя критическими точками — верхней и нижней (никотин — вода) на диаграмме.

#### 4.4. Равновесие жидкость — твердое вещество

##### 4.4.1. Уравнение Шредера.

##### **Закон понижения температуры кристаллизации**

Когда кристаллизуется чистое вещество, то в течение некоторого времени в системе наблюдается наличие двух фаз — жидкой и кристаллической при постоянстве температуры и давления. Когда кристаллизуется раствор, то при

некоторой температуре (называемой температурой начала кристаллизации) начинают выделяться кристаллы растворителя. Но при этом раствор обедняется растворителем и температура, характерная для выпадения следующих порций кристаллов из раствора обедненного состава, будет ниже.

Выведем уравнения, характеризующие случай, когда при охлаждении идеального совершенного раствора кристаллизуется только растворитель. Условия равновесия можно представить совокупностью уравнений:

$$T^{\text{кр}} = T^{\text{ж}}; \quad p^{\text{кр}} = p^{\text{ж}}; \quad \mu_1^{\text{кр}} = \mu_1^{\text{ж}}.$$

Равенство химических потенциалов растворителя будет выглядеть так:

$$\mu_1^{\text{o, кр}}(p, T) + RT \ln N_1^{\text{кр}} = \mu_1^{\text{o, ж}}(p, T) + RT \ln N_1^{\text{ж}}.$$

Последнее слагаемое справа равно нулю, ведь мольная доля кристаллов растворителя, естественно, равна единице, так как кристаллизуется чистое вещество. Обозначим разность химических стандартных потенциалов растворителя в жидком растворе и в твердом виде как  $\mu_1^{\text{o, ж}}(p, T) - \mu_1^{\text{o, кр}} = \Delta\mu_1^{\text{o, пл}}$ .

Делая преобразования, аналогичные тем, что осуществляли в п. 4.3.7, получим

$$\left( \frac{\partial \ln N_1^{\text{ж}}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta h_1^{\text{o, пл}}}{RT^2}. \quad (4.26)$$

Уравнение (4.26) называется *уравнением Шредера*. Это уравнение описывает равновесие между жидким раствором и выпавшими кристаллами чистого растворителя и показывает зависимость температуры начала кристаллизации раствора от его состава.

Переведем эту зависимость из дифференциальной формы в интегральную форму, проинтегрировав уравнение

$$\ln N_1^{\text{ж}} = \frac{\Delta h_1^{\text{o, пл}}}{R} \left( \frac{1}{T_1^{\text{o}}} - \frac{1}{T} \right). \quad (4.27)$$

Подтвердим вывод, следующий из анализа рис. 4.17, о том, что температура кристаллизации раствора будет ниже, чем температура кристаллизации чистого растворителя. Проводя действия, аналогичные тем, что были при выводе уравнения (4.22), получим неравенство

$$\frac{T_1^{\text{o}}}{T} = \frac{\Delta h_1^{\text{o, пл}} - RT_1^{\text{o}} \ln N_1^{\text{ж}}}{\Delta h_1^{\text{o, пл}}} > 1,$$

которое показывает, что температура кристаллизации двухкомпонентного раствора всегда меньше температуры кристаллизации чистого растворителя. Следует отметить, что для неидеальных растворов нужно учесть в уравнении Шредера коэффициенты активности:

$$\ln(N_1^{\text{ж}} \gamma_1^{\text{ж}}) = \frac{\Delta h_1^{\text{о, пл}}}{R} \left( \frac{1}{T_1^{\text{о}}} - \frac{1}{T} \right).$$

Для случая разбавленных растворов можно получить закон понижения температуры кристаллизации в более лаконичной форме, проведя преобразования, аналогичные тем, что были сделаны в п. 4.4.2.

Введем понятие «понижение температуры кристаллизации». Эта величина будет равна:  $\Delta T^{\text{кр}} = T - T_1^{\text{о}}$ . Из уравнения (4.27) получим

$$\frac{RT_1^{\text{о}} T \ln N_1^{\text{ж}}}{\Delta h_1^{\text{о, пл}}} = T - T_1^{\text{о}} = \Delta T^{\text{кр}}.$$

Далее разложим в ряд  $\ln(1 - N_2^{\text{ж}}) = -N_2^{\text{ж}}$ , учтем, что  $T_1^{\text{о}} T \cong (T_1^{\text{о}})^2$ , и получим выражение, связывающее понижение температуры кристаллизации и мольную долю растворенного вещества в жидкой фазе:

$$\Delta T^{\text{кр}} = -\frac{R(T_1^{\text{о}})^2 N_2^{\text{ж}}}{\Delta h_1^{\text{о, пл}}}; \quad (4.28)$$

$$\Delta T^{\text{кр}} = -\frac{R(T_1^{\text{о}})^2 M_1}{\Delta h_1^{\text{о, пл}}} d_2. \quad (4.29)$$

Соотношение констант  $\frac{R(T_1^{\text{о}})^2 M_1}{\Delta h_1^{\text{о, пл}}} = K_1$  называется *криоскопической* по-

стоянной. Замечено, что криоскопическая постоянная довольно сильно изменяется при переходе от одного растворителя к другому.

И. Пригожин [3, с. 343] считает, что это можно объяснить тем, что криоскопическая постоянная включает в себя мольную энтропию плавления растворителя  $\Delta s_1^{\text{о, пл}} = \Delta h_1^{\text{о, пл}} / T_1^{\text{о}}$  через такое соотношение:

$$\frac{RT_1^{\text{о}} M_1}{\Delta s_1^{\text{о, пл}}} = K_1.$$

Энтропия плавления сильно зависит от природы вещества, и растворители со сферическими молекулами и малой теплотой плавления имеют довольно

большую криоскопическую постоянную. В таблице приведены значения криоскопических констант в разных растворителях.

Растворитель	$K_1$ , К/(г · моль)	Растворитель	$K_1$ , К/(г · моль)
Вода	1,86	Бензол	5,08
Камфора	37,7	Циклогексанол	41,6
Фенол	6,11	Уксусная кислота	3,73

При использовании криоскопической константы закон понижения температуры кристаллизации раствора по сравнению с температурой кристаллизации чистого растворителя можно записать следующим образом:

$$\Delta T^{\text{кр}} = -K_1 d_2. \quad (4.30)$$

#### 4.4.2. Общие сведения о диаграммах плавкости

Плавление — это такое фазовое превращение, при котором фазы — твердая и жидкая находятся в равновесии. Диаграмма плавкости — это графическое изображение, которое показывает в зависимости от концентраций и температур (при постоянном давлении) диапазон равновесного существования различных фаз. Мы будем рассматривать диаграммы плавкости в двухкомпонентных системах, поэтому на оси абсцисс будет указана концентрация в шкале мольных или массовых долей, а на оси ординат — температура.

Причем при рассмотрении будем обозначать один компонент в общем виде *A*, а второй *B*. Построение диаграмм плавкости основано на анализе *кривых охлаждения*. Кривая охлаждения — это зависимость температуры охлаждения системы от времени. Известно, что кривые охлаждения различаются по составу системы. Разные виды кривых охлаждения приведены на рис. 4.23 [12, с. 13].

*Чистое жидкое вещество A* начинает кристаллизоваться при условиях (температура и давление), когда одновременно в равновесии могут быть жидкая и твердая фазы. Кристаллизация обычно начинается с образования кристаллов вещества в имеющихся центрах кристаллизации — зародышах, которые могут быть мельчайшими частицами примесей в жидком веществе *A*. Понятно, что процесс кристаллизации занимает определенное время. Во время кристаллизации выделяется тепло, и температура системы остается постоянной до завершения кристаллизации всего вещества. Если графически

изобразить зависимость температуры системы от времени в процессе кристаллизации вещества  $A$ , мы получим *кривую охлаждения* (рис. 4.23,  $a$ ).

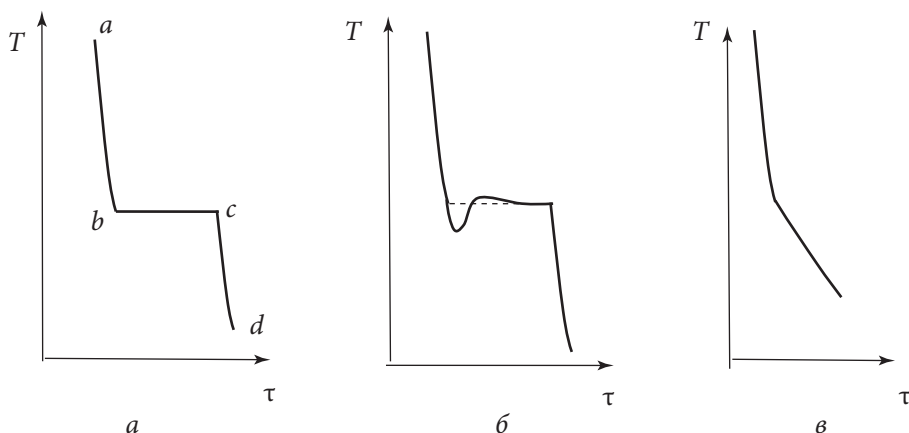


Рис. 4.23. Кривые охлаждения:  
 $a$  — типичный вид;  $b$  — при переохлаждении системы;  
 $v$  — начало кристаллизации раствора

Плавное изменение температуры во времени на начальном участке этой кривой охлаждения соответствует процессу охлаждения жидкого вещества  $A$ . Кристаллизация вещества  $A$  начинается в точке  $b$ . Определить температуру кристаллизации по кривой охлаждения несложно, так как плавность кривой будет нарушена и на кривой охлаждения появится горизонтальный участок. Длина участка  $bc$  будет определяться количеством вещества  $A$  в системе. Когда все вещество  $A$  закристаллизуется, на кривой охлаждения (рис. 4.23,  $a$ ) снова появится участок  $cd$ , который покажет плавное понижение температуры системы во времени. На кривой охлаждения часто появляются такие участки, которые изображены на рис. 4.23,  $b$ . Для начала процесса кристаллизации требуется некоторое переохлаждение системы. Затем температура немного поднимается, а кривая переходит на горизонтальный участок.

Кривые охлаждения раствора, содержащего компоненты  $A$  и  $B$ , намного разнообразнее. В случае, если в процессе охлаждения из жидкой фазы образуются кристаллы одного из двух веществ, кривая охлаждения будет иметь вид, представленный на рис. 4.23,  $v$ . Из анализа рисунка видно, что на кривой охлаждения отсутствует горизонтальный участок. Это связано с тем, что в отличие от чистой жидкости раствор не кристаллизуется полностью при какой-то одной постоянной температуре. При некоторой температуре, называемой *температурой начала кристаллизации*, в системе начинают выделяться кристаллы того

компонента, которого намного больше в этом диапазоне концентраций и который поэтому можно назвать растворителем. Но жидкая фаза, когда из нее будет выкристаллизовываться растворитель, изменит свой состав: в ней станет меньше растворителя. Но кристаллизация растворителя при другом, изменившемся составе раствора должна происходить при *другой температуре* (если давление не изменяется). Температура должна уменьшиться, чтобы кристаллизация растворителя из раствора продолжилась. Известно, что при кристаллизации выделяется теплота, которая частично компенсирует тепловые потери при охлаждении. Это объясняет, почему на кривой охлаждения появляется излом и дальнейшее охлаждение системы идет с другой скоростью. Именно по излому на кривой охлаждения определяют температуру начала кристаллизации раствора. Участок кривой охлаждения с другим наклоном по сравнению с начальным участком соответствует равновесию двух фаз (кристаллы растворителя и раствор). Очевидно, что составы этих фаз отличаются друг от друга: в твердой фазе находится чистый растворитель, в жидкой фазе — раствор, содержащий и растворитель, и второй компонент. В другой по природе системе при охлаждении из раствора могут выкристаллизовываться кристаллы не чистого растворителя, а твердого раствора. Внешний вид кривой охлаждения будет похож на изображенную на рис. 4.23, в кривую охлаждения. На втором пологом участке тоже будут находиться в равновесии две фазы — раствор, содержащий оба компонента, и кристаллы твердого раствора.

Диаграмма плавкости — это графическое изображение в координатах «температура (ордината) — состав (абсцисса)». Каждую диаграмму плавкости строят при определенном постоянном давлении. Температура выражается в градусах Цельсия или по Кельвину. Понятие «состав раствора» означает концентрацию раствора, выраженную в мольных или массовых долях одного из компонентов раствора. Обозначим компоненты, образующие систему, как  $A$  и  $B$ . В бинарной системе, как известно, концентрации компонентов связаны между собой:  $N_A + N_B = 1$ , поэтому хоть числа на оси абсцисс указывают содержание какого-либо одного компонента (чаще всего  $B$ ), нетрудно определить и другую мольную долю. Диаграммы плавкости обычно изображаются с двумя вертикальными осями.

Вверху диаграммы будет область расплава, которая содержит оба компонента. Фактически это раствор веществ  $A$  и  $B$  при высокой температуре. На левой оси показаны характеристики, соответствующие мольной доле  $B$ , равной  $N_B = 0$ , т. е. чистому веществу  $A$ . Эта ось показывает температуру кристаллизации чистого  $A$ . Значит, на правой оси отложена температура кристаллизации чистого вещества  $B$ .



Диаграмма разбита на области, соответствующие равновесному существованию определенных фаз или их сочетаний. Обозначение фаз обычно указывается в соответствующей области диаграммы или в подписи к рисунку.

Исторически по этому разделу физической химии сложился свой тезаурус. Нодой на диаграммах состояния называют прямые, пересекающие двухфазные области диаграммы, проведенные параллельно оси концентраций, по сути, это изотермы. Перпендикуляр, опущенный на ось концентраций, называется вертикалью состава. Он позволяет определить состав в любой точке диаграммы.

Зависимость температуры начала кристаллизации от состава расплава называется линией ликвидуса (от лат. *liquor* — жидкость). Линия ликвидуса — это линия, выше которой на диаграмме плавкости существует только жидкая фаза, а кроме того, это зависимость температуры равновесной системы от состава жидкой фазы, т. е.  $T = f(N_B^*)$ .

*Линии солидуса* — это линии, ниже которых на диаграмме жидкая фаза существовать не может (определение 1). Иногда линию солидуса называют линией, показывающей зависимость состава твердой фазы от температуры равновесной системы (определение 2). В случае, когда в системе образуются твердые растворы, такое определение совпадает с приведенным ранее. Однако в случае систем, в которых вещества нерастворимы в твердом виде, линия состава твердой фазы будет совпадать с осью ординат. Линия, ниже которой в системе не может быть жидкости, пройдет через эвтектическую точку. Тут два определения линии солидуса не совпадают.

#### 4.4.3. Диаграмма плавкости системы с простой эвтектикой

Рассмотрим бинарную систему, в которой компоненты смешиваются полностью, если они находятся в жидком состоянии, но совсем не смешиваются, когда они находятся в твердом состоянии. При замерзании раствора в такой системе будут образовываться различные виды кристаллов, состоящих только из одного чистого компонента.

Для характеристики равновесия бинарного раствора с кристаллами растворителя воспользуемся уравнением Шредера, которое имеет вид:

$$\ln(N_1^* \gamma_1^*) = \int_{T_1^0}^T \frac{\Delta h_1^{o, пл}}{RT^2} dT,$$

где  $N_1^*$  — мольная доля растворителя в растворе;  $\gamma_1^*$  — коэффициент активности растворителя в жидкой фазе;  $\Delta h_1^{o, пл}$  — мольная теплота плавления растворителя при температуре  $T$ ;  $T_1^0$  — температура плавления чистого компонента.

Чтобы получить уравнение, показывающее связь между температурой начала кристаллизации бинарного раствора и его составом, нужно понимать, как зависит мольная теплота плавления от температуры, как меняются коэффициенты активности от температуры и состава и т. д.

Очевидно, что зависимость теплоты плавления от температуры можно определить по уравнению Кирхгофа:

$$\Delta h_{1,(T)}^{\text{о, пл}} = \Delta h_{1,(T_1^{\text{о}})}^{\text{о, пл}} + \int_{T_1^{\text{о}}}^T (c_{p,1}^{\text{ТВ}} - c_{p,1}^{\text{ж}}) dT.$$

Здесь  $\Delta h_{1,(T_1^{\text{о}})}^{\text{о, пл}}$  — мольная теплота плавления растворителя при его температуре плавления  $T_1^{\text{о}}$ ;  $c_{p,1}^{\text{ТВ}}$  — мольная изобарная теплоемкость растворителя в кристаллическом состоянии;  $c_{p,1}^{\text{ж}}$  — мольная изобарная теплоемкость чистого жидкого растворителя.

Для удобства дальнейших преобразований обозначим разность мольных изобарных теплоемкостей растворителя в разных фазах следующим образом:

$$\Delta c_{p,1}^{\text{о, пл}} = c_{p,1}^{\text{ж}} - c_{p,1}^{\text{ТВ}}.$$

Речь идет о конденсированных фазах, поэтому практически во всех случаях можно принять эту разность постоянной, хотя если нужны очень точные расчеты, то зависимость мольных изобарных теплоемкостей в разных фазах можно выразить через степенные ряды теплоемкости.

Интегрирование уравнения Шредера приводит к следующему выражению:

$$-\ln(N_1^{\text{ж}} \gamma_1^{\text{ж}}) = \frac{\Delta h_{1,(T_1^{\text{о}})}^{\text{о, пл}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^{\text{о}}} \right) + \frac{\Delta c_{p,1}^{\text{о, пл}}}{R} \left( \ln \frac{T_1^{\text{о}}}{T} + 1 - \frac{T_1^{\text{о}}}{T} \right).$$

Можно упростить это уравнение. Во-первых, если величина  $\Delta c_{p,1}^{\text{о, пл}}$  мала, то, приняв, что мольная теплота плавления не зависит от температуры, можно не учитывать последнее слагаемое справа:

$$-\ln(N_1^{\text{ж}} \gamma_1^{\text{ж}}) = \frac{\Delta h_1^{\text{о, пл}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^{\text{о}}} \right).$$

Обратите внимание на то, что и у теплоты плавления исчезло указание на температуру. Во-вторых, можно принять в довольно грубом приближении, что жидкий раствор будет идеальным, тогда

$$-\ln N_1^{\text{ж}} = \frac{\Delta h_1^{\text{о, пл}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^{\text{о}}} \right).$$

Это уравнение позволит теоретически рассчитать диаграмму плавкости для случая, когда оба вещества будут растворимы в жидком состоянии и полностью нерастворимы в твердом.

Это довольно распространенный тип диаграмм плавкости. Такие диаграммы также можно назвать диаграммами плавкости с простой эвтектикой. В левой части диаграммы около оси концентрация вещества *A* гораздо больше, чем концентрация вещества *B*, это означает, что именно вещество *A* будет в этой части диаграммы растворителем. Уравнение Шредера для левой части диаграммы:

$$\ln N_A^{\text{ж}} = \frac{\Delta h_A^{\text{о, пл}}}{R} \left( \frac{1}{T_A^{\text{о}}} - \frac{1}{T} \right);$$

$$\ln(1 - N_B^{\text{ж}}) = \frac{\Delta h_A^{\text{о, пл}}}{R} \left( \frac{1}{T_A^{\text{о}}} - \frac{1}{T} \right).$$

Выражая зависимость  $T = f(N_B^{\text{ж}})$ , получаем уравнение для левой ветви линии ликвидуса:

$$T = \frac{T_A^{\text{о, кр}} \Delta h_A^{\text{о, пл}}}{\Delta h_A^{\text{о, пл}} - RT_A^{\text{о, кр}} \ln N_A^{\text{ж}}} = \frac{T_A^{\text{о, кр}} \Delta h_A^{\text{о, пл}}}{\Delta h_A^{\text{о, пл}} - RT_A^{\text{о, кр}} \ln(1 - N_B^{\text{ж}})}.$$

В правой части диаграммы компонент *B* — растворитель. Уравнение Шредера для правой части диаграммы:

$$\ln N_B^{\text{ж}} = \frac{\Delta h_B^{\text{о, пл}}}{R} \left( \frac{1}{T_B^{\text{о}}} - \frac{1}{T} \right);$$

$$T = \frac{T_B^{\text{о, кр}} \Delta h_B^{\text{о, пл}}}{\Delta h_B^{\text{о, пл}} - RT_B^{\text{о, кр}} \ln N_B^{\text{ж}}}.$$

Мы получили правую ветвь линии ликвидуса  $T = f(N_B^{\text{ж}})$ .

Эти линии будут пересекаться в одной точке. Эта точка, точка пересечения двух ветвей линий ликвидуса, называется точкой *эвтектики*. Она показывает температуру и состав расплава, находящегося в равновесии с кристаллами

двух чистых веществ. Расплав, соответствующий точке  $E$ , называется эвтектическим, а температура называется температурой эвтектики. Горизонталь через точку эвтектики — это эвтектическая горизонталь.

Графическое изображение обеих ветвей ликвидуса и эвтектической горизонтали приводит к диаграмме плавкости (рис. 4.24).

Как известно, каждая область диаграммы плавкости показывает на то, что в этой области находится в равновесии: существует одновременно при данных температуре и составе. Естественно, что при высоких температурах жидкая фаза будет располагаться вверху диаграммы. Причем по осям (до температуры кристаллизации чистых веществ  $A$  и  $B$ ) это будут жидкие вещества  $A$  и  $B$ , а внутри диаграммы — расплав  $L_{AB}$ . Состав жидкого расплава находится следующими образом: опускаем вертикаль к оси концентраций и определяем мольную долю компонента  $B$ . Если необходимо определить значение мольной доли компонента  $A$ , то используем соотношение  $N_A = 1 - N_B$ .

Обозначения:  $T_A^\circ, T_B^\circ$  — температуры кристаллизации чистых веществ  $A$  и  $B$ ;  $E$  — точка эвтектики;  $L_{AB}$  — область жидкого раствора (расплава) веществ  $A$  и  $B$ ;  $S_A$  — кристаллы вещества  $A$ ;  $S_B$  — кристаллы вещества  $B$ ;  $L_{AB} + S_A$  — область, включающая в себя жидкий раствор и кристаллы вещества  $A$ ;  $L_{AB} + S_B$  — область, включающая в себя жидкий раствор и кристаллы вещества  $B$ ;  $S_A + S_B$  — область, включающая кристаллы вещества  $A$  и кристаллы вещества  $B$ .

Внизу диаграммы при температурах, когда в системе не может быть жидкости, размещается механическая смесь кристаллов  $A$  и кристаллов  $B$ .

Между этими двумя областями имеются переходные области, в которых может находиться и жидкий раствор, содержащий оба компонента, и кристаллы чистого вещества. Это могут быть кристаллы  $A$  (в части диаграммы, примыкающей к оси чистого вещества  $A$ ) и кристаллы  $B$  (в другой части).

Составы фаз в этом случае нельзя определить опусканием перпендикуляра на ось концентраций. Рассмотрим, как определить состав фаз,

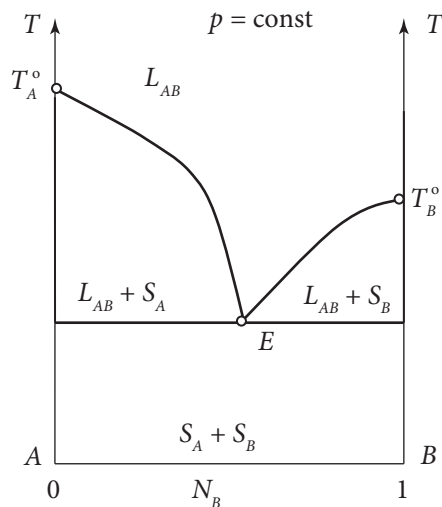


Рис. 4.24. Диаграмма с простой эвтектикой

находящихся в равновесии фаз в двухфазной области. Возьмем, например, систему «компонент  $A$  — компонент  $B$ » (рис. 4.25). Через точку, в которой хотим определить состав (рис. 4.25, точка  $a$ ) проводим ноду  $bc$  до пересечения с линиями, ограничивающими эту область. В нашем примере это ось, т. е. чистое вещество  $A$  будет слева, а линия ликвидуса — справа. Определим состояние системы в этих точках. Точка  $b$  расположена на оси чистого вещества  $A$ , но ниже температуры кристаллизации вещества  $A$ , т. е. в этой точке находятся кристаллы чистого вещества  $A$ , мы обозначили их  $S_A$ . Точка  $c$  попадает на линию ликвидуса — линию, ограничивающую область расплава  $L_{AB}$ . Это означает, что в равновесии с кристаллами  $A$  мы имеем жидкую фазу — расплав (при той же температуре). Состав расплава определяется путем опускания вертикали состава из точки  $c$  на ось концентраций. В нашем примере состав жидкой фазы, определенный по диаграмме, соответствует точке  $d$ . Следовательно, в рассматриваемой точке  $a$  в равновесии находятся кристаллы чистого вещества  $A$  и расплав состава, соответствующего точке  $d$ .

Анализ рис. 4.25 приводит к выводу о том, что по мере понижения температуры состав одной фазы будет меняться. Действительно, при охлаждении расплава любого состава (находящегося под левой ветвью линии ликвидуса) возрастает количество выпавших кристаллов чистого вещества  $A$ , а жидкая фаза (расплав  $L_{AB}$ ) при этом будет обедняться за счет этого компонента. Построения, приведенные на рис. 4.25, показывают способ определения относительных количеств жидкой и твердой фаз.

Чтобы найти относительные количества равновесных фаз, используют правило рычага: отношение равновесных количеств фаз в двухфазной области обратно пропорционально отрезкам, на которые точка состава делит ноду, соединяющую эти фазы при данной температуре. Точка состава — это точка  $a$ . Нода — это отрезок  $bc$ . Равновесные фазы — кристаллы  $S_A$  и расплав  $L_{AB}$ . Следовательно, мы можем записать

$$\frac{m^{\text{ж}}}{m^{\text{тв}}} = \frac{ba}{ac}.$$

Отрезки, на которые интересующая нас точка делит ноду, не измеряются линейкой, а «считываются» с диаграммы:

$$\frac{m^{\text{ж}}}{m^{\text{тв}}} = \frac{\varphi_{B(a)} - \varphi_{B(b)}}{\varphi_{B(c)} - \varphi_{B(a)}} = \frac{\varphi_B - \varphi_B^{\text{тв}}}{\varphi_B^{\text{ж}} - \varphi_B}.$$

Если мы хотим найти абсолютные количества разных фаз, а не их отношение, то для этого нам понадобится еще одно уравнение. Это может быть

уравнение  $m^{\text{ж}} + m^{\text{тв}} = m$ , тогда вместе с уравнением правила рычага получится система из двух уравнений с двумя неизвестными.

При выражении состава системы в мольных долях правило рычага нужно записывать не для масс, а для чисел молей:

$$\frac{n^{\text{ж}}}{n^{\text{тв}}} = \frac{N_{B(a)} - N_{B(b)}}{N_{B(c)} - N_{B(a)}} = \frac{N_B - N_B^{\text{тв}}}{N_B^{\text{ж}} - N_B}.$$

Вторым уравнением для определения абсолютных количеств веществ в разных фазах будет уравнение  $n^{\text{ж}} + n^{\text{тв}} = n$ .

При анализе любых диаграмм плавкости часто используют такое понятие, как *вариантность системы*. *Вариантностью системы* называется число независимых переменных, изменение которых не нарушает термодинамического равновесия системы. Вариантность любой системы рассчитывается по правилу равновесия фаз Гиббса и равна:  $\omega = k - f + 2 - r$ , где  $k$  — число компонентов;  $f$  — число фаз;  $r$  — число уравнений связи.

Число «2» связано с тем, что при выводе правила равновесия фаз Гиббса рассматривалась возможность изменения и температуры и давления. Когда рассматриваем диаграммы плавкости, то давление не изменяется, поэтому формула будет иметь другой вид:  $\omega_p = k - f + 1 - r$ . Если мы рассматриваем диаграмму с простой эвтектикой, то правило равновесия фаз будет следующим:  $\omega_p = k - f + 1$ .

Очень важно понимать, что происходит в разных областях диаграммы плавкости при охлаждении системы [12, с. 20]. Для этого часто саму диаграмму изображают рядом с кривыми охлаждения нескольких составов этой диаграммы (рис. 4.26).

*Кривая охлаждения чистого вещества А.* Первая из кривых охлаждения, показанных на рис. 4.26, является кривой охлаждения чистого вещества А. До температуры  $T_A^{\circ}$  мы имеем жидкое чистое вещество А, т. е.  $k = 1$ ;  $f = 1$ ;  $\omega_p = 1 - 1 + 1 = 1$ . На линии кривой охлаждения такая вариантность отображается плавной линией: один параметр (температура) изменяется во времени, но количество фаз в системе не меняется: имеется одна жидкая фаза.

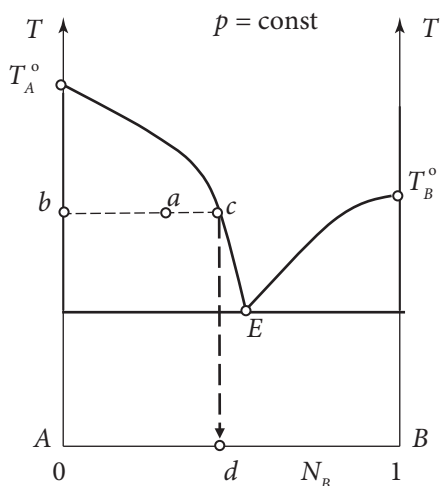


Рис. 4.25. Определение состава фаз по диаграмме плавкости

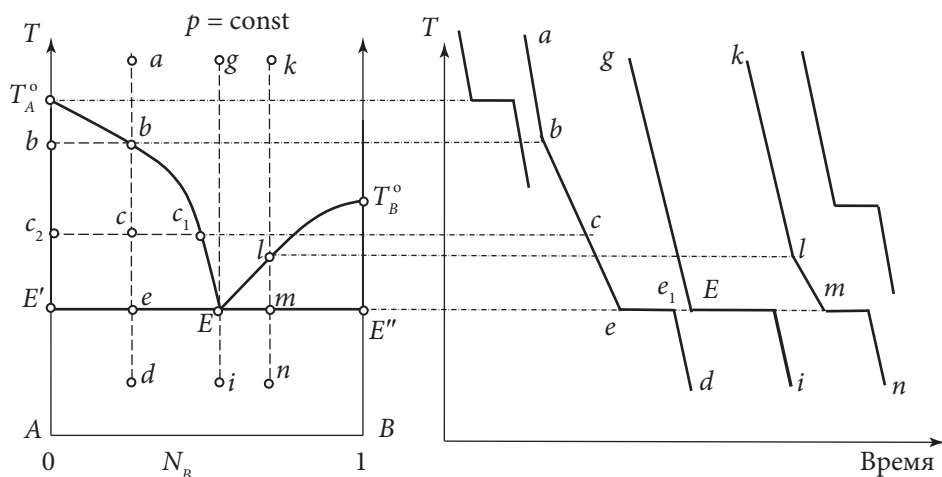


Рис. 4.26. Диаграмма плавкости и кривые охлаждения

При достижении температуры  $T_A^o$  в рассматриваемом составе системы начинается процесс кристаллизации чистого вещества  $A$ , наряду с имеющейся жидкой фазой появляется твердая фаза — кристаллы  $A$ , т.е.  $k = 1$ ;  $f = 2$ ;  $\omega_p = 1 - 2 + 1 = 0$ . Система безвариантна: в ней нельзя произвольно изменять ни один параметр без изменения числа фаз. Это будет соответствовать горизонтальному участку на кривой охлаждения. Температура системы не меняется, хотя время идет. Когда все жидкое вещество  $A$  закристаллизуется, в системе исчезнет жидкая фаза, и вариантность системы станет такой:  $k = 1$ ;  $f = 1$ ;  $\omega_p = 1 - 1 + 1 = 1$ . На кривой охлаждения появится наклонный участок, на котором температура будет плавно снижаться со временем.

Кривые охлаждения расплавов точки  $a$  и точки  $k$  рассмотрим вместе, потому что они похожи. В точках  $a$  и  $k$  мы имеем жидкий раствор, содержащий оба компонента. В расплаве, характеризуемом точкой  $a$ , находится больше компонента  $A$ , чем компонента  $B$ , а в расплаве, характеризуемом точкой  $k$ , наоборот, будет больше компонента  $B$ , чем компонента  $A$ .

Участки  $ab$  и  $kl$ : жидкие расплавы охлаждаются, при этом  $k = 2$ ;  $f = 1$ ;  $\omega_p = 1 - 2 + 1 = 0$ .

Вообще по кривым охлаждения трудно определить, при какой температуре вариантность системы была равна единице, а где равна двум: и в том и в другом случае на кривой охлаждения имеется просто участок линии с плавным понижением температуры. Однако при изменении вариантности системы на кривой охлаждения наблюдается изменение наклона зависимости.

*Участок bce:* при температуре, соответствующей точке  $b$ , в системе начинают образовываться кристаллы чистого вещества  $A$ , при этом  $k = 2; f = 2; \omega_p = 2 - 2 + 1 = 1$ . При образовании этих кристаллов выделяется некоторое количество теплоты. Это выделение теплоты изменяет ход кривой охлаждения, линия становится более пологой. Затем при охлаждении будут продолжать выделяться из расплава кристаллы вещества  $A$ . При этом уже выпавшие кристаллы будут расти. Но раз вещество  $A$  в виде выпадающих кристаллов будет уходить из расплава двух веществ, то получается, что расплав будет обедняться веществом  $A$  (обогащаться веществом  $B$ ). Состав расплава будет изменяться по линии  $bE$  до того момента, пока он не станет эвтектическим. Получается, что состав жидкой фазы при охлаждении изменяется от точки  $b$  до точки  $E$ , а состав твердой фазы при охлаждении не меняется, это все те же кристаллы чистого вещества  $A$ ; последние капли расплава (жидкости) имеют состав точки  $E$ .

*Участок lm:* в системе, достигшей при охлаждении температуры точки  $l$ , начинают образовываться кристаллы чистого вещества  $B$ , при этом  $k = 2; f = 2; \omega_p = 2 - 2 + 1 = 1$ . Далее при охлаждении расплава происходит возрастание числа кристаллов  $B$  и их дальнейший рост. Очевидно, что при этом расплав будет обедняться компонентом  $B$  — ведь этот компонент уходит в твердую фазу. Состав расплава меняется по линии  $lE$ .

Точка эвтектики  $E$  расположена одновременно на левой и на правой ветви линии ликвидуса. Получается, что при охлаждении и достижении системой температуры эвтектики в равновесии будут находиться три фазы: кристаллы вещества  $A$ , кристаллы вещества  $B$ , а также расплав эвтектического состава. Следовательно,  $k = 2; f = 3; \omega_p = 2 - 3 + 1 = 0$ . При температуре эвтектики в системе некоторое время происходит выпадение кристаллов из последних порций расплава эвтектического состава. Кристаллизация этого расплава происходит в виде мелкокристаллической смеси кристаллов чистых веществ  $A$  и  $B$ . При этом система безвариантна. На кривых охлаждения наблюдается горизонтальный участок.

*Участок e<sub>1</sub>d:* охлаждение твердой фазы, состоящей из кристаллов  $A$  и кристаллов  $B$ ;  $k = 2; f = 2; \omega_p = 1$ .

*Кривая охлаждения эвтектического состава.* При охлаждении расплава точки  $g$  (эвтектического расплава) кривая охлаждения похожа на кривую охлаждения чистого вещества. Но образующиеся из этого расплава кристаллы — это не какое-то новое химическое вещество, а просто *механическая смесь кристаллов  $A$  и  $B$ , называемая твердой эвтектикой*. Установлено, что такая смесь обладает особыми свойствами: она имеет самую низкую во всей рассма-



триваемой системе температуру плавления. Кристаллы, выпадающие из этой смеси, имеют маленький размер. Дело в том, что при эвтектической температуре расплав становится одновременно насыщенным обоими компонентами. Когда один из них в какой-то точке расплава кристаллизуется, раствор вокруг него обедняется этим компонентом, но зато как бы обогащается другим. Естественно, второй компонент тоже начинает кристаллизоваться. Получается, что рядом с кристаллом первого компонента возникает и кристалл второго. Такое явление препятствует дальнейшему росту каждого из кристаллов. Поэтому появляется *мелкодисперсная смесь* кристаллов — эвтектика. Твердая эвтектика состоит из двух разных по природе твердых фаз: кристаллов *A* и кристаллов *B*. То есть ниже температуры эвтектики в равновесии существуют два вида кристаллов — *A* и *B*, т. е. две разные твердые фазы. Твердую эвтектику нельзя считать отдельной фазой — это те же кристаллы *A* и *B* только очень маленького размера.

#### 4.4.4. Диаграмма плавкости с образованием твердых растворов

Известны диаграммы систем, в которых возможно образование твердых растворов (рис. 4.27).

Обозначения на рис. 4.27:  $T_A^o, T_B^o$  — температуры кристаллизации чистых веществ *A* и *B*;  $L_{AB}$  — область жидкого раствора веществ *A* и *B*;  $S_{AB}$  — область твердого раствора веществ *A* и *B*;  $L_{AB} + S_{AB}$  — двухфазная область, включающая в себя жидкий раствор и твердый раствор обоих веществ; линия ликвидуса  $T_A^o c T_B^o$  — линия зависимости состава жидкой фазы от температуры; линия солидуса  $T_A^o b T_B^o$  — линия зависимости состава твердой фазы от температуры.

Для диаграмм плавкости с образованием твердых растворов понятие линии ликвидуса и линии солидуса строго соответствует тому, что это линии, определяющие состав жидкой и твердой фаз. Выше линии ликвидуса в системе нет твердой фазы, ниже линии солидуса — нет жидкой. И для этих диаграмм состояния можно получить математические уравнения, характеризующие эти линии. Для того чтобы получить уравнения линий ликвидуса  $T = f(N_B^*)$  и солидуса  $T = f(N_B^{tb})$ , теоретически нельзя использовать уравнение Шредера, выведенное ранее, так как при его выводе было высказано предположение, что выкристаллизовывается только растворитель. Выведем еще одно уравнение Шредера, теперь для случая, когда из жидкого расплава кристаллизуется твердый раствор, содержащий сразу оба компонента.

Тут условий равновесия нужно записать больше, так как для системы «жидкий раствор — твердый раствор» равенство химических потенциалов нужно записывать для обоих компонентов:  $T^{kp} = T^*$ ;  $p^{kp} = p^*$ ;  $\mu_k^{kp} = \mu_k^*$ .

Можно воспользоваться выражением для химического потенциала компонента  $k$  в случае, когда раствор (и жидкий и твердый) далек от идеальности, тогда под знаком логарифма будут записаны не только мольные доли, но и коэффициенты активности компонентов. Но эти коэффициенты активности тоже зависят от состава раствора, и в большинстве систем они неизвестны, поэтому можно сразу сделать допущение, что мы принимаем эти коэффициенты равными единице и считаем, что растворы (жидкие и твердые) близки к идеальным.

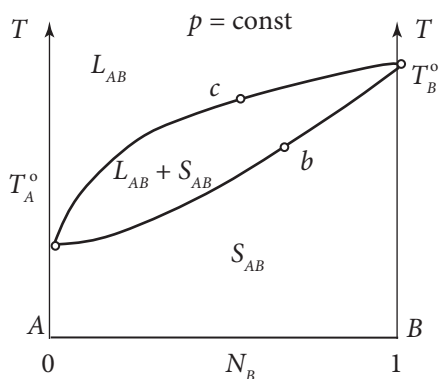


Рис. 4.27. Вид диаграммы плавкости системы, образующей твердые растворы

$$\mu_k^{\text{o, кр}}(p, T) + RT \ln N_k^{\text{кр}} = \mu_k^{\text{o, ж}}(p, T) + RT \ln N_k^{\text{ж}}.$$

Разность между стандартным химическим потенциалом компонента в жидкой фазе и стандартным химическим потенциалом компонента в твердой фазе обозначим следующим образом:  $\mu_k^{\text{o, ж}}(p, T) - \mu_k^{\text{o, кр}} = \Delta\mu_k^{\text{o, пл}}$ .

После преобразования получим выражение

$$\ln \frac{N_k^{\text{кр}}}{N_k^{\text{ж}}} = \frac{\Delta\mu_k^{\text{o, пл}}}{RT}. \quad (4.31)$$

Возьмем из уравнения (4.31) производную по температуре при постоянном давлении и выразим через уравнение Гиббса — Гельмгольца правую часть:

$$\left[ \frac{\partial \left( \ln \frac{N_k^{\text{кр}}}{N_k^{\text{ж}}} \right)}{\partial T} \right]_p = \left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta\mu_k^{\text{o, пл}}}{RT} \right)}{\partial T} \right]_p;$$

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta\mu_k^{\text{o, пл}}}{RT} \right)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta h_k^{\text{o, пл}}}{RT^2}.$$

Тогда получим следующее выражение:

$$\left[ \frac{\partial \left( \ln \frac{N_k^{\text{кр}}}{N_k^{\text{ж}}} \right)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\Delta h_k^{\text{o, пл}}}{RT^2}. \quad (4.32)$$

Уравнение (4.32) — это тоже уравнение Шредера, только оно справедливо для системы, из которой выкристаллизовывается твердый раствор.

Интегральная форма этого уравнения имеет вид:

$$\ln \frac{N_k^{\text{кр}}}{N_k^{\text{ж}}} = \frac{\Delta h_k^{\text{o, пл}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_k^{\text{o}}} \right), \quad (4.33)$$

в уравнении прослеживается связь между температурой кристаллизации раствора  $T$  и составами обеих фаз  $N_k^{\text{кр}}$  и  $N_k^{\text{ж}}$ .

Чтобы получить уравнения линии ликвидуса  $N_B^{\text{ж}} = f(T)$  и линии солидуса  $N_B^{\text{кр}} = f(T)$ , запишем уравнение (4.33) для каждого компонента, помня, что в диаграммах плавкости обычно используют такие обозначения: компонент  $A$  и компонент  $B$ .

$$\ln \frac{N_A^{\text{кр}}}{N_A^{\text{ж}}} = \frac{\Delta h_A^{\text{o, пл}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_A^{\text{o}}} \right);$$

$$\ln \frac{N_B^{\text{кр}}}{N_B^{\text{ж}}} = \frac{\Delta h_B^{\text{o, пл}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_B^{\text{o}}} \right).$$

Правые части этих уравнений, которые содержат ряд констант и переменную температуру кристаллизации, обозначим следующим образом:

$$\frac{\Delta h_A^{\text{o, пл}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_A^{\text{o}}} \right) = b_A;$$

$$\frac{\Delta h_B^{\text{o, пл}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_B^{\text{o}}} \right) = b_B.$$

В сочетании с записанными ранее уравнениями Шредера получим

$$\ln \frac{N_A^{\text{кр}}}{N_A^{\text{ж}}} = b_A; \quad \ln \frac{N_B^{\text{кр}}}{N_B^{\text{ж}}} = b_B.$$

Далее следует ряд преобразований, в результате которых получим следующие уравнения:

$$N_A^{\text{кр}} = N_A^{\text{ж}} e^{b_A} = (1 - N_B^{\text{ж}}) e^{b_A};$$

$$N_B^{\text{кр}} = N_B^{\text{ж}} e^{b_B};$$

$$N_B^{\text{кр}} + N_A^{\text{кр}} = 1, \text{ т.е. } (1 - N_B^{\text{ж}}) e^{b_A} + N_B^{\text{ж}} e^{b_B} = 1.$$

В итоге уравнение линии ликвидуса имеет вид:

$$N_B^{\text{ж}} = \frac{1 - e^{b_A}}{e^{b_B} - e^{b_A}}.$$

а уравнение линии солидуса будет таким:

$$N_B^{\text{кр}} = N_B^{\text{ж}} e^{b_B} = \frac{e^{b_B} (1 - e^{b_A})}{e^{b_B} - e^{b_A}}.$$

При построении диаграммы плавкости системы, в которой возможно образование твердых растворов, сначала по температуре, задаваемой в диапазоне температур кристаллизации чистых веществ, определяют величины  $b_A$  и  $b_B$ , а затем при этих температурах вычисляют значения  $N_B^{\text{ж}}$  и  $N_B^{\text{кр}}$ .

Различают твердые растворы замещения, внедрения и вычитания.

В твердых растворах замещения обычно атомы растворенного вещества просто замещают атомы растворителя, располагаясь вместо него в узлах кристаллической решетки. При растворении одного металла в другом, как правило, образуются именно твердые растворы замещения, и это бывает возможным, если размеры атомов элементов различаются не сильно, не более чем на 15 %.

При образовании так называемого твердого раствора внедрения, наоборот, атомы растворенного элемента и атомы растворителя должны сильно различаться по размерам. Атомы растворенного вещества малого размера помещаются в промежутках между атомами растворителя, в междоузлиях кристаллической решетки растворителя. По типу твердых растворов внедрения в твердом виде растворяются обычно неметаллы типа H, B, C, N, O в переходных металлах с недостроенными внутренними электронными оболочками. Если происходит растворение по типу внедрения, всегда увеличивается объем элементарной ячейки.

В многокомпонентных системах бывают случаи, когда часть атомов вещества может растворяться в растворителе по типу замещения, другая часть — по типу внедрения. Так, в марганцовистой стали наблюдается явление, когда атомы марганца замещают атомы железа в узлах пространственной решетки (образуя твердый раствор замещения), а атомы углерода занимают междоузлия, что характерно для твердого раствора внедрения.

Твердые растворы вычитания могут образовываться только лишь на основе химических соединений. Известно, что в таких твердых растворах избыточные атомы некоторого растворенного соединения занимают нормальные позиции, в то же время некоторые другие позиции атомов второго вещества оказываются пустыми. Обычно твердые растворы вычитания могут образовываться при растворении металлов в карбидах Ti, V, Zr, Nb, Ta или при растворении ионов неметаллического компонента в химических соединениях CoS, FeS, CoSe, CoTe, FeSe, FeTe. Замечено, что по типу образования твердых растворов вычитания растворяется тот компонент раствора, частицы которого (атомы или ионы) большего размера, чем частицы второго компонента; понятно, что незаполненными при этом оказываются позиции компонента с частицами меньшего размера.

Для такой диаграммы плавкости характерны особые кривые охлаждения. Рассмотрим, к примеру, процесс охлаждения расплава точки *a* (рис. 4.28).

*Участок ab*: происходит охлаждение двухкомпонентного расплава,  $k = 2$  (A и B); число фаз:  $f = 1$  (жидкая фаза — расплав); вариантность:  $\omega_p = 2 - 1 + 1 - 0 = 2$ .

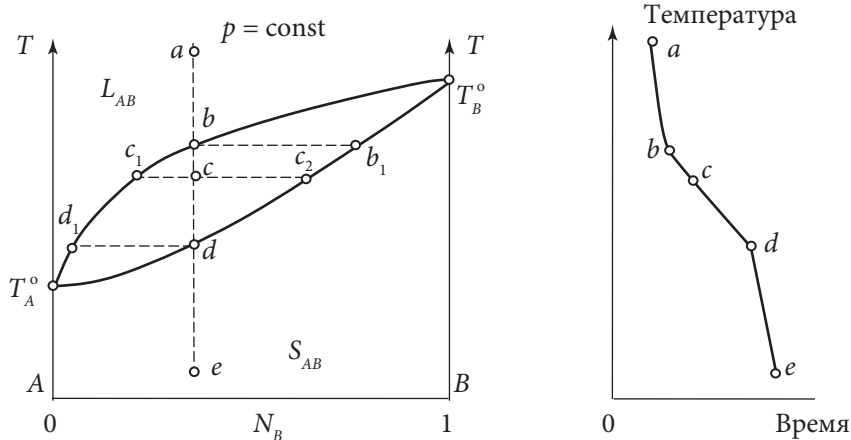


Рис. 4.28. Диаграмма плавкости и кривая охлаждения

*Участок bcd:* при дальнейшем охлаждении начинают образовываться кристаллы твердого раствора. Число компонентов равно:  $k = 2$  (A и B).

Система становится двухфазной,  $f = 2$ . Это жидкая фаза (расплав) и кристаллы твердого раствора;  $\omega_p = 2 - 2 + 1 - 0 = 1$ .

Как следует из диаграммы плавкости, состав жидкой и равновесной с ней твердой фаз меняется при охлаждении: состав жидкости изменяется от точки  $b$  до  $d_1$ , а состав твердой фазы — от точки  $b_1$  до  $d$ .

*Участок de:* происходит дальнейшее охлаждение образовавшихся кристаллов твердого раствора  $k = 2$  (A и B); фаза теперь одна:  $f = 1$ , это кристаллы твердого раствора;  $\omega_p = 2 - 1 + 1 - 0 = 2$ .

Как было ясно из анализа процесса охлаждения системы первоначального состава точки  $a$ , в ходе кристаллизации при разных температурах из расплава выпадают кристаллы твердого раствора разного состава. Поэтому может создаться такое впечатление, что затвердевший расплав будет состоять из кристаллов твердого раствора разного состава. Но нужно понимать, что диаграммы состояния представляют собой только *равновесные состояния* вещества. Поэтому все точки на кривой солидуса соответствуют состоянию равновесия системы, т. е. такому состоянию, когда процесс диффузии прошел до конца. Поскольку на кривой солидуса какой-либо определенной температуре в равновесии соответствует только один определенный состав твердого раствора, то ранее выкристаллизованные кристаллы раствора другого состава обязательно должны исчезнуть. В результате процесса диффузии произойдет некоторое перераспределение вещества между жидким расплавом и уже ранее выпавшими кристаллами твердого раствора. В итоге образуются только кристаллы твердого раствора того состава, который определяется соответствующей температурой. Окончательно затвердевший расплав будет состоять только из однородных кристаллов твердого раствора одного и того же состава, совпадающего с составом исходного расплава.

#### 4.4.5. Сложные диаграммы плавкости

Далее изображена такая диаграмма плавкости, в которой сочетаются элементы двух ранее рассмотренных диаграмм (рис. 4.29) [12, с. 37–48]. В этой диаграмме плавкости твердые растворы могут образовываться не везде, а только в какой-то определенной области. Поэтому такую диаграмму называют диаграммой с ограниченной растворимостью веществ в твердом состоянии.

В области, расположенной рядом с правой осью, существует твердый раствор  $\alpha$ . Это твердая фаза, кристаллы, содержащие компонент A и компонент B.

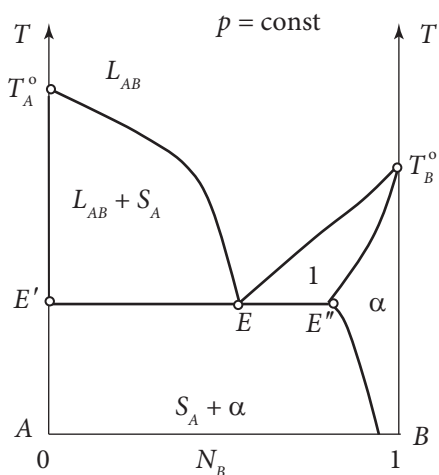


Рис. 4.29. Диаграмма с ограниченной растворимостью веществ в твердом состоянии:  
область 1:  $L_{AB} + \alpha$

В области 1 в равновесии находятся две фазы: жидкий расплав, содержащий оба компонента, и твердый раствор, который тоже содержит оба компонента. В той области диаграммы плавкости, где наблюдается ограниченная растворимость рассматриваемых веществ в твердом виде, естественно, что кривые охлаждения системы будут иметь другой вид, чем в приведенной ранее диаграмме плавкости с простой эвтектикой (рис. 4.30). На участке  $ab$  происходит охлаждение гомогенной системы первоначального состава точки  $a$ , содержащей два компонента. Еще один участок соответствует охлаждению гомогенной системы — это

участок  $cd$ , на котором охлаждаются кристаллы твердого раствора. Это одна фаза — твердая, но в ней два компонента, потому что кристаллы твердого раствора содержат оба компонента. Участки кривой охлаждения  $bc$  и  $de$  характеризуют охлаждение гетерогенных систем. На участке  $bc$  охлаждаются

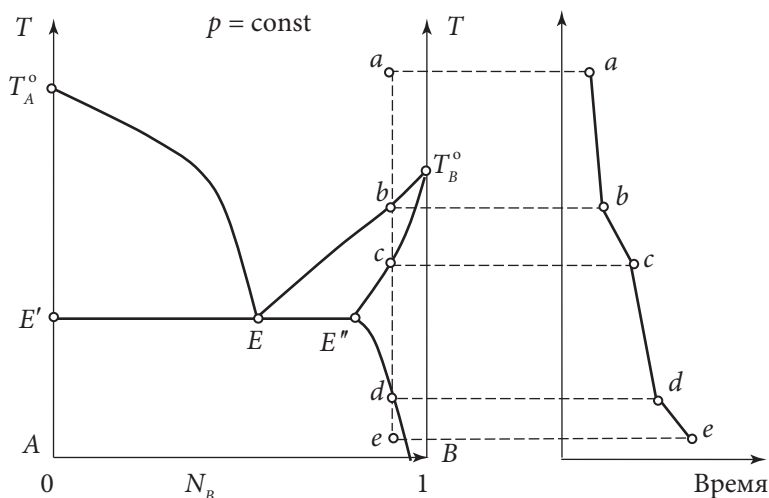


Рис. 4.30. Диаграмма плавкости системы с ограниченной растворимостью веществ в твердом виде и с эвтектикой

кристаллы твердого раствора  $\alpha$  и расплав, состав которого постоянно меняется при охлаждении. На участке  $de$  охлаждается механическая смесь из двух типов кристаллов: кристаллы чистого вещества  $A$  и кристаллы твердого раствора  $\alpha$ . Судя по кривой охлаждения, при изменении температуры от точки  $a$  до точки  $e$  в этом составе нигде не наблюдается безвариантных точек — нет горизонтальных участков.

Существуют также такие диаграммы плавкости, внешний вид которых позволяет предположить, что при определенном составе и определенной температуре в этой системе образуется химическое соединение (рис. 4.31).

Такое соединение обычно обозначается как  $A_xB_y$ . Часто эту диаграмму рассматривают как сочетание двух диаграмм плавкости систем с простой эвтектикой. Первая диаграмма образована веществом  $A$  и устойчивым химическим соединением  $A_xB_y$ . В этой диаграмме эвтектика находится в точке  $E_1$ . Вторая диаграмма образована на основе устойчивого химического соединения  $A_xB_y$  и вещества  $B$  с эвтектикой в точке  $E_2$ . Линия ликвидуса:  $T_A^\circ E_1 C E_2 T_B^\circ$ . Точка  $C$  называется сингулярной точкой.

На диаграмме  $CD$  — ось чистого химического соединения  $A_xB_y$  заканчивается сингулярной точкой  $C$  (рис. 4.31). Если это химическое соединение будет устойчиво при всех температурах до точки плавления, то говорят, что это соединение имеет *конгруэнтную* точку плавления. Такая точка характеризуется тем, что состав кристаллов химического соединения и состав расплава при плавлении совпадают. Система в сингулярной точке ведет себя как однокомпонентная система, чистое вещество, поэтому на кривой охлаждения этой системы появится горизонтальный участок, как при кристаллизации чистого вещества (рис. 4.31). Вариантность системы в сингулярной точке равна нулю. К этому выводу можно подойти двумя путями. Если считать, что диаграмма представляет собой сочетание двух простых диаграмм, то ось устойчивого химического соединения равнозначна оси чистого вещества. Тогда в сингулярной точке мы имеем систему однокомпонентную (чистое устойчивое соединение), двухфазную (расплав и кристаллы), следовательно, вариантность системы равна:  $\omega_p = 1 - 2 + 1 = 0$ . А если рассматривать диаграмму целиком, не разделяя ее на две простые диаграммы, то в сингулярной точке у нас будут находиться две фазы: расплав, содержащий оба компонента, и кристаллы устойчивого химического соединения. Система будет содержать два компонента. Но в сингулярной точке в системе имеется уравнение, связывающее параметры, — стехиометрическое уравнение образования химического соединения  $xA + yB = A_xB_y$ . Поэтому вариантность системы все также равна нулю:  $\omega_p = 2 - 2 + 1 - 1 = 0$ .



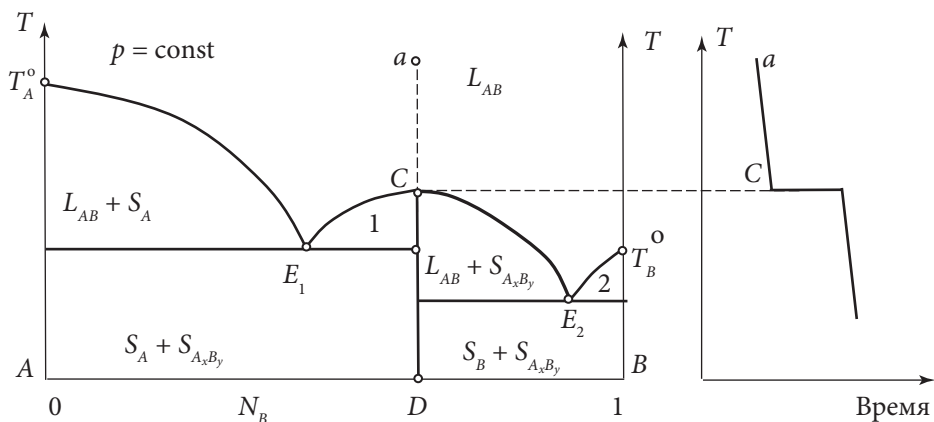


Рис. 4.31. Вид диаграммы плавкости системы с образованием устойчивого химического соединения и кривая охлаждения расплава, соответствующего этому соединению: область 1:  $L_{AB} + S_{A_xB_y}$ ; область 2:  $L_{AB} + S_B$

Но бывают такие системы, в которых максимум на линии ликвидуса как бы скрыт (рис. 4.32).

В такой системе тоже образуется химическое соединение из двух компонентов  $A_xB_y$ . Но при плавлении этого соединения существуют особенности: оно не может быть расплавлено таким образом, чтобы составы жидкой и твердой фаз совпадали. Такое плавление называется *инконгруэнтным*. Неустойчивое химическое соединение при нагревании начинает плавиться, не достигая максимума. На диаграмме состояния ось *tn* соответствует чистому неустойчивому химическому соединению  $A_xB_y$ . Линия ликвидуса —  $T_A^oEcT_B^o$ . Линия  $Cc_1$  называется перитектической горизонталью. Точка  $C$  — перитектическая точка.

Рассмотрим подробнее охлаждение расплава состава точки  $a$  системы, в которой образуется неустойчивое химическое соединение (рис. 4.33).

На участке  $ab$  происходит охлаждение жидкой фазы расплава, содержащего два компонента —  $A$  и  $B$ . В точке  $b$  начинают выделяться кристаллы чистого вещества  $B$ . При температуре, соответствующей точке  $c$ , в термодинамическом равновесии находятся три фазы: это расплав состава точки  $c$ , твердая фаза — кристаллы чистого вещества  $B$ , а также кристаллы образующегося в системе неустойчивого химического соединения.  $\omega_p = 2 - 3 + 1 - 0 = 0$ . На кривой охлаждения будет горизонтальный участок  $cd$ .

Далее на кривой охлаждения следует участок от точки  $d$  до точки  $e$ . Что охлаждается на этом участке? Очевидно, это будет расплав, содержащий оба компонента и кристаллы неустойчивого химического соединения. А куда делись

кристаллы вещества  $B$ , которые выпадали в системе вплоть до температуры точки  $c$ ? Мы рассматриваем равновесную диаграмму состояния, и можно утверждать, что выпавшие ранее кристаллы вещества  $B$  при температуре точки  $c$  растворились в период времени, соответствующий участку  $cd$  на кривой охлаждения. При достижении системной температуры точки  $E$  на кривой охлаждения снова появится горизонтальный участок, потому что система становится безвариантной. Тут в равновесии будут находиться расплав, содержащий оба компонента, кристаллы вещества  $A$  и кристаллы неустойчивого химического соединения. При дальнейшем охлаждении (участок  $ef$ ), когда весь эвтектический расплав будет исчерпан, появится одна степень свободы, а охлаждаться будет механическая смесь из кристаллов вещества  $A$  и кристаллов неустойчивого химического соединения.

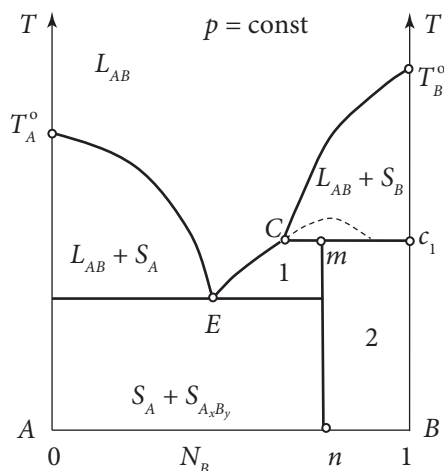


Рис. 4.32. Вид диаграммы плавкости системы с образованием неустойчивого химического соединения:

область 1:  $L_{AB} + S_{A_xB_y}$ ;

область 2:  $S_{A_xB_y} + S_B$

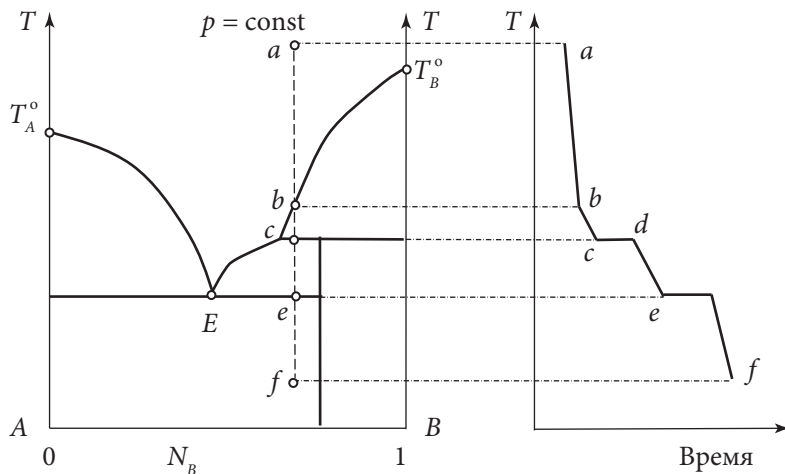


Рис. 4.33. Диаграмма плавкости с неустойчивым химическим соединением и кривая охлаждения



Как можно было заметить, диаграммы плавкости таят в себе много интересного, хотя они строятся согласно физико-химическим уравнениям и анализируются согласно законам равновесия. Конечно, теоретический материал по сложным диаграммам плавкости изложен здесь довольно кратко, но в библиографическом списке присутствуют литературные источники, в которых понятно и подробно рассматривается эта тема.

### Вопросы для самоконтроля

1. Назовите и объясните суть основных понятий, характеризующих фазовое равновесие.
2. Выведите условия равновесия фаз.
3. Что такое вариантность системы?
4. Выведите правило равновесия фаз Гиббса.
5. Что называется фазовой диаграммой?
6. Чему равна вариантность системы в разных точках фазовой диаграммы?
7. Какой вид могут иметь фазовые диаграммы однокомпонентных систем?
8. Что такое фазовые переходы? Дайте классификацию фазовых переходов.
9. Что такое стабильность фаз и какие критерии используются для оценки стабильности?
10. Как выводится уравнение Клаузиуса — Клапейрона в общем виде для любого фазового превращения?
11. Как изменится уравнение Клаузиуса — Клапейрона, если рассматривать фазовый переход «испарение»?
12. Как можно определить экспериментально мольную энтальпию испарения чистого вещества?
13. Каким уравнением можно описать фазовое равновесие между двумя фазами на диаграмме состояния?
14. Что называется сублимацией? Каким уравнением состояния характеризуется этот процесс?
15. Как на диаграмме состояния будут расположены относительно друг друга линия испарения и линия возгонки?
16. Какими уравнениями можно записать условия фазового равновесия в случае парожидкостной двухкомпонентной системы?
17. Какой должна быть диаграмма состояния двухкомпонентной системы? Каким образом можно прийти к ее «плоскому» варианту?
18. Выведите закон Рауля.

19. Как можно графически проиллюстрировать закон Рауля?
20. Для каких систем справедлив закон Рауля? Какие бывают отклонения от закона Рауля?
21. Что такое диаграмма «давление — состав»? Какими уравнениями описываются линии на этой диаграмме?
22. Что позволяет определить правило рычага?
23. Какой вид имеет диаграмма «давление — состав» в случае неидеального поведения жидкого раствора?
24. Сформулируйте законы Коновалова — Гиббса.
25. Что такое диаграмма кипения и как ее можно получить?
26. Покажите, как можно получить уравнения линий кипения и конденсации для диаграмм кипения.
27. Как зависит температура кристаллизации раствора от его состава? Какую форму имеет уравнение Шредера для идеального раствора?
28. Расскажите о диаграммах плавкости. Каковы основные элементы этих диаграмм?
29. Что такое кривые охлаждения?
30. Какой вид имеет диаграмма плавкости с простой эвтектикой?
31. Какой вид имеет диаграмма плавкости с образованием устойчивого химического соединения?
32. Какой вид имеет диаграмма с образованием неустойчивого химического соединения?
33. Бывают ли диаграммы плавкости с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии?
34. Какой вид имеют диаграммы плавкости систем с ограниченной растворимостью веществ в твердом состоянии?

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Стромберг А. Г.* Физическая химия. М. : Высш. школа, 2006. 527 с.
2. *Булатов Н. К., Лундин А. Б.* Термодинамика необратимых физико-химических процессов. М. : Химия, 1984. 336 с.
3. *Пригожин И. Р., Дефей Р.* Химическая термодинамика. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 533 с.
4. *Бажин Н. М., Иванченко В. А., Пармон В. Н.* Термодинамика для химиков. М. : Химия : Колос-с, 2004. 416 с.
5. *Казанская А. С., Скобло В. А.* Расчеты химических равновесий. М. : Высш. школа, 1974. 286 с.
6. *Степановских Е. И., Брусницына Л. А., Маскаева Л. Н.* Химическая термодинамика в вопросах и ответах. Екатеринбург : ООО «УИПЦ», 2014. 204 с.
7. *Еремин В. В., Борщевский А. Я.* Основы общей и физической химии. Долгопрудный : Интеллект, 2018. 848 с.
8. *Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В.* Задачи и вопросы по аналитической химии. М. : Мир, 2001. 267 с.
9. *Карякин Н. В.* Основы химической термодинамики : учеб. пособие для вузов. М. : Академия, 2003. 464 с.
10. *Тиного И., Зауэр К., Вэнг Дж.* Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках. М. : Техносфера, 2005. 744 с.
11. *Копылов А. С., Лавыгин В. М., Очков В. М.* Водоподготовка в энергетике. М. : Изд. дом МЭИ, 2006. 309 с.
12. *Степановских Е. И.* Анализ диаграмм плавкости // Урал. федер. ун-т. Портал информ.-образоват. ресурсов : [сайт]. 2018. 7 февр. URL: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13708> (дата обращения: 05.05.2021).

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

*Афанасьев Б. Н.* Физическая химия : учеб. пособие / Б. Н. Афанасьев, Ю. П. Акулова. — Санкт-Петербург : Лань, 2012. — 464 с. — ISBN 978-5-8114-1402-4.

*Бажин Н. М.* Термодинамика для химиков : учеб. пособие для вузов / Н. М. Бажин, В. А. Иванченко, В. Н. Пармон. — Москва : Химия : Колос-с, 2004. — 416 с. — ISBN 978-5-8114-3917-1.

*Брусницына Л. А.* Физическая химия. ЭОР УрФУ № 13668 / Л. А. Брусницына // Урал. федер. ун-т. Портал информ.-образоват. ресурсов : [сайт]. — 2018. — 16 янв. — URL: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13668> (дата обращения: 05.05.2021).

*Виноградова Т. В.* Физическая химия для студентов МТ. ЭОР УрФУ № 13764 / Т. В. Виноградова // Урал. федер. ун-т. Портал информ.-образоват. ресурсов : [сайт]. — 2018. — 13 дек. — URL: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13764> (дата обращения: 05.05.2021).

*Гамбург Ю. Д.* Химическая термодинамика : учеб. пособие. — Москва : Лаборатория знаний, 2016. — 237 с. — ISBN 978-5-906828-74-3.

*Еремин В. В.* Основы физической химии : учеб. пособие : в 2 ч. — Ч. 1 : Теория / В. В. Еремин [и др.]. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. — 320 с. — ISBN 978-5-9963-0535-3(41).

*Карякин Н. В.* Основы химической термодинамики : учеб. пособие для вузов / Н. В. Карякин. — Москва : Академия, 2003. — 464 с. — ISBN 978-5-7695-1596-1.

*Краснов К. С.* Физическая химия : учеб. пособие для вузов : в 2 кн. — Кн. 1 : Строение вещества. Термодинамика / ред. К. С. Краснов. — 3-е изд., испр. — Москва : Высш. школа, 2001. — 512 с. — ISBN 5-06-004025-9.

*Кудряшева Н. С.* Физическая химия : учебник для бакалавров / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. — Москва : Юрайт, 2012. — 340 с. (Сер. : Бакалавр. Базовый курс). — ISBN 978-5-9916-1293-7.

*Пригожин И. Р.* Химическая термодинамика / И. Р. Пригожин, Р. Дефей ; пер. с англ. — 2-е изд. — Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. — 533 с. — ISBN 978-5-9963-0201-7.

*Равдель А. А.* Краткий справочник физико-химических величин / А. А. Равдель ; под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. — Санкт-Петербург : Иван Федоров, 2003. — 240 с. — ISBN 978-5-8194-0071-2.

*Степановских Е. И.* Физическая химия: теория и практика выполнения расчетных работ. — Ч. 1 : учеб. пособие / Е. И. Степановских, Т. В. Виноградова, Л. А. Брусницына [и др.]. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. — 160 с. — ISBN 978-5-7996-1689-2 (ч. 1).

*Степановских Е. И.* Физическая химия: теория и практика выполнения расчетных работ. — Ч. 2 : учеб. пособие / Е. И. Степановских, Т. В. Виноградова, Л. А. Брусницына [и др.]. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. — 150 с. — ISBN 978-5-7996-1691-5 (ч. 2).

*Степановских Е. И.* Физическая химия. ЭОР УрФУ № 13732 / Е. И. Степановских // Урал. федер. ун-т. Портал информ.-образоват. ресурсов : [сайт]. — 2018. — 10 нояб. — URL: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13732> (дата обращения: 05.05.2021).

*Степановских Е. И.* Энтропия равновесных и неравновесных процессов. ЭОР УрФУ № 13880 / Е. И. Степановских // Урал. федер. ун-т. Портал информ.-образоват. ресурсов : [сайт]. — 2019. — 11 июля. — URL: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13880> (дата обращения: 05.05.2021).



## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1

#### ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ АТОМНЫЕ МАССЫ

Элемент		Атомная масса, $M \cdot 10^3$ , кг/моль	Элемент		Атомная масса, $M \cdot 10^3$ , кг/моль
Ag	Серебро	107,87	Kr	Криптон	83,80
Al	Алюминий	26,98	La	Лантан	138,91
Ar	Аргон	39,95	Li	Литий	6,94
As	Мышьяк	74,92	Mg	Магний	24,30
Au	Золото	196,97	Mn	Марганец	54,94
B	Бор	10,81	Mo	Молибден	95,94
Ba	Барий	137,33	N	Азот	14,01
Be	Бериллий	9,01	Na	Натрий	22,99
Bi	Висмут	108,98	Ne	Неон	20,18
Br	Бром	79,90	Ni	Никель	58,69
C	Углерод	12,01	O	Кислород	16,00
Ca	Кальций	40,08	P	Фосфор	30,98
Cd	Кадмий	112,41	Pb	Свинец	207,2
Cl	Хлор	35,45	Pd	Палладий	106,42
Co	Кобальт	58,93	Pt	Платина	195,08
Cr	Хром	52,00	S	Сера	32,07
Cs	Цезий	132,91	Sb	Сурьма	121,75
Cu	Медь	63,5	Se	Селен	78,96
F	Фтор	19,00	Si	Кремний	28,09

Окончание прил. 1

Элемент		Атомная масса, $M \cdot 10^3$ , кг/моль	Элемент		Атомная масса, $M \cdot 10^3$ , кг/моль
Fe	Железо	55,85	Sn	Олово	118,71
Ge	Германий	72,61	Sr	Стронций	87,62
H	Водород	1,01	Te	Теллур	127,60
He	Гелий	4,00	Ti	Титан	47,88
Hg	Ртуть	200,59	V	Ванадий	58,94
I	Иод	126,90	Xe	Ксенон	131,29
K	Калий	39,10	Zn	Цинк	65,39

## Приложение 2

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ И СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\text{CT}}$  — стандартная молярная энтальпия образования данного вещества из простых веществ, термодинамически устойчивых при давлении 101,325 кПа (1 атм) и при выбранной температуре 298 К.

$s_{k, 298}^{\text{CT}}$  — стандартная молярная энтропия вещества вида  $k$  при 298 К.

Изобарная молярная теплоемкость вещества вида  $k$  при температуре  $T$  в указанном интервале температур выражается уравнением, Дж/(моль · К):

$$\Delta c_{p, k}^{\text{CT}}(T) = a + bT + c'T^{-2} + cT^2.$$

Вещество	$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\text{CT}}$ кДж/моль	$s_{k, 298}^{\text{CT}}$ Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения		
			$\Delta c_{p, k}^{\text{CT}}(T)$		
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
<i>Простые вещества</i>					
Ag (крист.)	0	42,55	23,97	5,27	−0,25
Al (крист.)	0	28,33	20,67	12,38	–
Br <sub>2</sub> (ж.)	0	152,21	75,69	–	–
Br <sub>2</sub> (г.)	30,91	245,37	37,32	0,50	−1,26
C (алмаз)	1,83	2,37	9,12	13,22	−6,19
C (графит)	0	5,74	16,86	4,77	−8,54
C (г.)	716,67	157,99	20,80		
Cl (г.)	121,34	165,08	23,14	− 0,67	−0,96
Cl <sup>−</sup> (г.)	−233,63	153,25	20,79	–	–
Cl <sub>2</sub> (г.)	0	222,98	37,03	0,67	−2,85
H (г.)	217,98	114,6	20,79	–	–
H <sub>2</sub> (г.)	0	130,52	27,28	3,26	0,5
I <sub>2</sub> (крист.)	0	116,14	40,12	49,79	–
I (г.)	106,76	180,67	10,07	0,68	0,46
I <sup>−</sup> (г.)	−195,02	169,15	20,79	–	–
I <sub>2</sub> (г.)	62,43	260,6	37,40	0,59	−0,71
K (крист.)	0	64,18	5,61	81,17	–

## Продолжение прил. 2

Вещество	$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\text{ст}}$ кДж/моль	$S_{k, 298}^{\text{ст}}$ Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $\Delta c_{p, k}^{\text{ст}} (T)$		
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
Li (крист.)	0	28,24	6,86	46,44	3,51
Mg (крист.)	0	32,68	22,30	10,63	–0,42
N <sub>2</sub> (г.)	0	191,5	27,88	4,27	–
Na (крист.)	0	51,21	16,82	37,82	–
O <sub>2</sub> (г.)	0	205,04	31,46	3,39	–3,77
S (г.)	278,81	167,75	23,67	–	–
S <sub>2</sub> (г.)	128,37	228,03	36,11	1,09	–3,51
Sr (крист.)	0	55,69	22,22	13,89	–
Zn (крист.)	0	41,63	22,38	10,04	–

**Неорганические соединения**

AgBr (крист.)	–100,42	107,11	33,18	64,43	–
AgCl (крист.)	–126,78	96,23	62,26	4,18	–11,30
AgI (крист.)	–61,92	115,48	24,35	100,83	–
AgNO <sub>3</sub> (крист.)	–124,52	140,92	36,65	189,12	–
AlBr <sub>3</sub> (крист.)	–513,38	180,25	49,95	169,58	–
AlCl <sub>3</sub> (крист.)	–704,17	109,29	77,12	47,83	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд)	–1675,69	50,92	114,56	12,89	–34,31
BaCO <sub>3</sub> (крист.)	–1210,85	112,13	86,90	48,95	–11,97
BaCl <sub>2</sub> (крист.)	–859,39	123,64	71,13	13,97	–
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (крист.)	–992,07	213,80	125,73	149,37	–16,78
BaO (крист.)	–553,54	70,29	53,30	4,35	–8,28
Ba(OH) <sub>2</sub> (крист.)	–943,49	100,83	70,71	91,63	–
BaSO <sub>4</sub> (крист.)	–1458,88	132,21	141,42	0,0	–35,27
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (крист.)	–570,70	151,46	103,51	33,47	–
CO (г.)	–110,53	197,55	28,41	4,1	–0,46
CO <sub>2</sub> (г.)	–393,51	213,66	41,14	9,04	–8,54
COCl <sub>2</sub> (г.)	–219,5	283,64	67,15	12,03	–9,04
COS (г.)	–141,7	231,53	48,12	8,45	–8,2

Продолжение прил. 2

Вещество	$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\text{CT}}$ кДж/моль	$s_{k, 298}^{\text{CT}}$ Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $\Delta c_{p, k}^{\text{CT}}(T)$		
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
CaCO <sub>3</sub> (крист.)	-1206,33	91,71	104,52	21,92	-25,94
CaCl <sub>2</sub> (крист.)	-795,92	108,37	71,88	12,72	-2,51
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (крист.)	-938,76	193,30	122,88	153,97	-17,28
CaO (крист.)	-635,09	38,07	49,62	4,52	-6,95
Ca(OH) <sub>2</sub> (крист.)	-985,12	83,39	105,19	12,01	-19,0
CaSO <sub>4</sub> (крист.)	-1436,28	106,69	70,21	98,74	-
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> - α	-4120,82	235,98	201,84	166,02	-20,92
CdCl <sub>2</sub> (крист.)	-390,79	115,27	61,25	40,17	-
CdO (крист.)	-258,99	54,81	48,24	6,38	-4,90
CdS (крист.)	-156,90	71,13	53,97	3,77	-
CoCl <sub>2</sub> (крист.)	-312,34	109,29	60,29	61,09	-
CrO <sub>3</sub> (крист.)	-590,36	73,22	82,55	21,67	-17,49
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (крист.)	-1140,36	81,17	119,37	9,20	-15,65
CuCl (крист.)	-137,24	87,02	38,27	34,38	-
CuCl <sub>2</sub> (крист.)	-205,85	108,07	67,44	17,56	-
CuO (крист.)	-162,00	42,63	43,83	16,77	-5,88
CuS (крист.)	-53,14	66,53	44,35	11,05	-
CuSO <sub>4</sub> (крист.)	-770,90	109,20	78,53	71,96	-
Cu <sub>2</sub> O (крист.)	-173,18	92,93	56,57	29,29	-
Cu <sub>2</sub> S (крист.)	-79,50	120,92	39,25	130,54	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (крист.)	-322,16	87,45	97,74	72,13	-12,89
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (крист.)	-1117,13	146,19	86,27	208,92	-
HBr (г.)	-36,38	198,58	26,15	5,86	1,09
HCN (г.)	132,00	201,71	39,37	11,30	-6,02
HCl (г.)	-92,31	186,79	26,53	4,6	1,09
HJ (г.)	26,36	206,48	26,32	5,94	0,92
HNCS (г.)	127,61	248,03	26,48	76,99	-34,18
H <sub>2</sub> O (ж.)	-285,83	69,95	39,02	76,64	11,96

## Продолжение прил. 2

Вещество	$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\text{ст}}$ , кДж/моль	$S_{k, 298}^{\text{ст}}$ , Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $\Delta c_{p, k}^{\text{ст}}(T)$		
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
H <sub>2</sub> O (г.)	-241,81	188,72	30,00	10,71	0,33
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ж.)	-187,86	109,60	53,60	117,15	–
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (г.)	-135,88	234,41	52,30	11,88	-11,88
H <sub>2</sub> S (г.)	-20,6	205,7	29,37	15,4	
KBr (крист.)	-393,80	95,94	48,37	13,89	–
KCl (крист.)	-436,68	82,55	41,38	21,76	3,22
KJ (крист.)	-327,90	106,40	38,84	28,92	4,93
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (крист.)	-1150,18	155,52	80,29	109,04	–
KOH (крист.)	-424,72	79,28	42,66	76,96	–
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (крист.)	-1433,69	175,56	120,37	99,58	-17,82
MgCO <sub>3</sub> (крист.)	-1095,85	65,10	77,91	57,74	-17,41
MgO (крист.)	-601,49	27,07	48,98	3,14	-11,44
MgSO <sub>4</sub> (крист.)	-287,42	91,55	106,44	46,28	-21,90
NH <sub>3</sub> (г.)	-45,94	192,66	29,80	25,48	-1,67
NO (г.)	91,26	210,64	29,58	3,85	-0,59
NO <sub>2</sub> (г.)	34,19	240,06	41,16	11,33	-7,02
N <sub>2</sub> O (г.)	82,01	219,83	45,69	8,62	-8,53
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (г.)	11,11	304,35	83,89	39,75	-14,90
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (г.)	13,30	355,65	127,45	16,54	-32,85
NaBr (крист.)	-361,41	86,82	47,92	13,31	–
NaCl (крист.)	-411,12	72,13	45,94	16,32	–
NaF (крист.)	-573,63	51,30	43,51	16,23	-1,38
NaHCO <sub>3</sub> (крист.)	-947,30	102,10	44,89	143,89	–
NaJ (крист.)	-287,86	98,32	48,88	12,05	–
NaNO <sub>3</sub> (крист.)	-466,70	116,50	25,69	225,94	–
NaOH (крист.)	-426,35	64,43	7,34	125,00	13,38
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (крист.)	-1130,80	138,80	70,63	135,6	–
NiCl <sub>2</sub> (крист.)	-304,18	98,07	73,27	13,23	-4,98

Продолжение прил. 2

Вещество	$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\text{CT}}$ кДж/моль	$s_{k, 298}^{\text{CT}}$ Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $\Delta c_{p,k}^{\text{CT}}(T)$		
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
PCl <sub>3</sub> (г.)	–287,02	311,71	80,11	3,1	7,99
PCl <sub>3</sub> (ж.)	–320,91	218,49	131,38	–	–
PCl <sub>5</sub> (г.)	–374,89	364,47	129,49	2,93	–16,40
PbBr <sub>2</sub> (крист.)	–282,42	161,75	77,78	9,20	–
PbCO <sub>3</sub> (крист.)	–699,56	130,96	51,84	119,66	–
PbCl <sub>2</sub> (крист.)	–359,82	135,98	66,78	33,47	–
PbCl <sub>2</sub> (г.)	–173,64	315,89	56,62	0,96	–
PbS (крист.)	–100,41	91,21	46,74	9,20	–
PbS (г.)	122,34	251,33	37,32	–2,05	–
SO <sub>2</sub> (г.)	–296,9	248,07	46,19	7,87	–7,7
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (г.)	–363,17	311,29	87,91	16,15	–14,23
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ж.)	–394,13	216,31	133,89	–	–
SO <sub>3</sub> (г.)	–395,85	256,69	64,98	11,75	–16,37
ZnCO <sub>3</sub> (крист.)	–812,53	80,33	38,91	138,07	–
ZnCl <sub>2</sub> (крист.)	–415,05	111,46	60,67	23,01	–
ZnCl <sub>2</sub> (г.)	–265,68	276,56	60,25	0,84	–
ZnO (крист.)	–348,11	43,51	48,99	5,1	–9,12
ZnS (крист.)	–205,18	57,66	49,25	5,27	–4,85

## Продолжение прил. 2

Вещество	$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\text{ст}}$ , кДж/моль	$s_{k, 298}^{\text{ст}}$ , Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $\Delta c_{p, k}^{\text{ст}}(T)$		
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
<b>Органические соединения</b>					
CH <sub>4</sub> (г.) метан	−74,85	186,27	14,32	74,66	−17,43
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г.) ацетилен	226,75	200,82	20,44	66,65	−26,48
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г.) этилен	52,3	219,45	11,32	122,01	−37,9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г.) этан	−84,67	229,49	5,75	175,11	−57,85
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (г.) пропadiен	192,13	243,93	13,05	175,31	−71,17
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (г.) метилацетилен	185,43	248,11	18,45	151,36	60,17
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (г.) циклопропан	53,30	237,44	−14,94	268,91	−105,90
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (г.) пропилен	20,41	266,94	12,44	188,38	−47,60
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г.) пропан	−103,85	269,91	1,72	270,75	−94,48
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (г.) бутадиен	110,16	278,74	8,08	273,22	−111,75
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г.) циклобутан	26,65	265,39	−24,43	365,97	−140,88
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г.) 1-бутен	−0,13	305,6	21,47	258,4	−80,84
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г.) <i>цис</i> -2-бутен	−5,69	300,83	8,56	269,08	82,98
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г.) <i>транс</i> -2-бутен	−11,17	296,45	8,38	307,54	−148,26
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г.) 2-метилпропен	−16,90	293,59	7,08	321,63	−166,07
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г.) бутан	−126,15	310,12	18,23	303,56	−92,65
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> (ж.) циклопентан	−105,97	204,40	126,82	−	−
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> (г.) циклопентан	−77,24	292,88	−42,43	475,30	−182,51
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> (г.) 1-пентен	−20,92	345,81	7,48	424,0	−232,1
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (ж.) пентан	173,33	262,85	172,90	−	−
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (г.) пентан	−146,44	348,95	6,90	425,93	−154,39
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (г.) бензол	82,93	269,2	−21,09	400,12	−169,87



Продолжение прил. 2

Вещество	$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\text{ст}}$ кДж/моль	$s_{k, 298}^{\text{ст}}$ Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $\Delta c_{p,k}^{\text{ст}}(T)$		
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
$\text{C}_6\text{H}_6$ (ж.) бензол	49,03	173,26	59,50	255,01	–
$\text{C}_6\text{H}_{10}$ (г.) циклогексен	–40,17	310,45	105,02	–	–
$\text{C}_6\text{H}_{12}$ (ж.) циклогексан	–156,23	204,35	156,48	–	–
$\text{C}_6\text{H}_{12}$ (г.) циклогексан	–123,14	298,24	–51,71	598,77	–230,00
$n\text{-C}_6\text{H}_{12}$ (г.) 1-гексен	–41,67	384,64	8,63	514,63	–282,0
$\text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{CH}_{2\text{цикл}}$ (г.) метил- циклопентан	–106,69	339,9	–50,14	638,0	–365,0
$\text{C}_6\text{H}_{12}$ (г.) <i>транс</i> -2-гексен	–84,05	315,0	8,32	487,0	–
$\text{C}_6\text{H}_{14}$ (ж.) гексан	–198,82	296,02	194,93	–	–
$\text{C}_6\text{H}_{14}$ (г.) гексан	–167,19	388,40	8,66	505,85	–184,43
$\text{C}_7\text{H}_8$ (ж.) толуол	12,01	220,96	59,62	326,98	–
$\text{C}_7\text{H}_8$ (г.) толуол	50,00	320,66	–21,95	476,85	–190,33
$\text{C}_7\text{H}_{16}$ (ж.) гептан	–224,54	328,79	138,91	–	–
$\text{C}_7\text{H}_{16}$ (г.) гептан	–187,78	427,90	10,00	587,14	–215,56
$\text{C}_7\text{H}_{16}$ (г.) 2,3-диметилпентан	45,6	910,2	12,3	775,0	–848,0
$o\text{-C}_8\text{H}_{10}$ (ж.) <i>о</i> -ксилол	–24,43	246,02	187,86	–	–
$o\text{-C}_8\text{H}_{10}$ (г.) <i>о</i> -ксилол	19,00	352,75	0,04	504,59	–193,55
$m\text{-C}_8\text{H}_{10}$ (г.) <i>м</i> -ксилол	17,24	357,69	–11,30	526,64	–204,76
$p\text{-C}_8\text{H}_{10}$ (г.) <i>п</i> -ксилол	17,95	352,42	–10,67	521,03	–200,66
$\text{C}_8\text{H}_{10}$ (г.) этилбензол	29,79	360,45	–15,61	548,82	–220,37
$\text{C}_8\text{H}_{18}$ (г.) октан	–208,45	466,73	6,91	741,9	–397,27
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7$ (г.) пропилбензол	7,82	400,58	–29,95	742,07	–452,3
$\text{C}_9\text{H}_{12}$ (г.) изопропилбензол (кумол)	3,93	388,57	–38,4	772,46	–482,99

## Продолжение прил. 2

Вещество	$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\text{ст}}$ кДж/моль	$S_{k, 298}^{\text{ст}}$ Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $\Delta c_{p, k}^{\text{ст}}(T)$		
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
$\text{C}_9\text{H}_{20}$ (г.) нонан	-229,03	505,68	8,73	578,7	487,56
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ (г.) <i>n</i> -дизопропилбензол	5,67	679,0	97,8	88,0	-541,0
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ (г.) додекан	-286,69	622,54	14,19	844,82	593,08
$\text{CH}_2\text{O}$ (г.) формальдегид	-115,9	218,75	18,82	58,38	-15,61
$\text{CH}_2\text{O}_2$ (ж.) муравьиная кислота	-424,76	128,95	99,04	—	—
$\text{CH}_2\text{O}_2$ (г.) муравьиная кислота	-387,80	248,77	19,40	142,80	-47,50
$\text{CH}_4\text{O}$ (ж.) метанол	-238,57	126,78	81,60	—	—
$\text{CH}_4\text{O}$ (г.) метанол	-201,00	239,76	15,28	105,2	-34,04
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (г.) ацетальдегид	-166,00	264,20	13,00	153,50	-53,70
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (крист.) щавелевая кислота	-829,94	120,08	109,00	—	—
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (ж.) уксусная кислота	-484,09	159,83	123,43	—	—
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (г.) уксусная кислота	-434,84	282,5	14,82	196,7	-77,7
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (ж.) этанол	-276,98	160,67	111,96	—	—
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (г.) этанол	-234,80	281,38	10,99	204,70	-74,20
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (г.) диметиловый эфир	184,05	267,06	16,18	183,90	-58,70
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (г.) пропанол	-257,53	324,80	13,10	277,50	-98,44
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (ж.) ацетон	-248,11	200,44	125,00	—	—
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (г.) ацетон	-217,57	294,93	22,47	201,80	-63,50
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (ж.) бутанол	-325,56	225,73	183,26	—	—
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (г.) бутанол	-274,43	363,17	14,68	358,10	-129,00
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ (крист.) фенол	-164,85	144,01	134,70	—	—

Окончание прил. 2

Вещество	$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\text{CT}}$ кДж/моль	$s_{k, 298}^{\text{CT}}$ Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $\Delta c_{p, k}^{\text{CT}}(T)$		
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
$\text{CCl}_4$ (ж.) тетрахлорметан	-132,84	216,19	131,70	–	–
$\text{CCl}_4$ (г.) тетрахлорметан	-100,42	310,12	59,36	97,00	-49,57
$\text{CHCl}_3$ (ж.) трихлорметан	-132,21	202,92	116,30	–	–
$\text{CHCl}_3$ (г.) трихлорметан	-101,25	295,64	29,50	148,90	-90,70
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (ж.) дихлорметан	-124,26	178,66	100,00	–	–
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (г.) дихлорметан	-95,39	270,24	22,09	111,30	-46,36
$\text{CH}_3\text{Cl}$ (г.) хлорметан	-66,31	234,17	15,57	92,74	-28,31
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (ж.) хлорбензол	10,79	209,20	145,60	–	–
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (г.) хлорбензол	51,84	313,46	-3,09	388,92	-166,25
$\text{CH}_5\text{N}$ (г.) метиламин	-23,01	242,59	14,70	132,60	-41,08
$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ (г.) диметиламин	-18,83	272,96	4,54	242,10	-86,84
$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ (г.) триметиламин	-23,85	288,78	1,60	341,00	-129,30
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (ж.) пиридин	99,96	177,90	132,72	–	–
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (г.) пиридин	140,16	282,80	-18,45	370,10	-154,30
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (ж.) нитробензол	15,90	224,26	186,0	–	–
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (ж.) анилин	31,09	191,29	190,79	–	–
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (г.) анилин	86,86	319,20	-6,00	439,40	-185,30

Приложение 3

**МОЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ  
И ЭНТРОПИИ ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ**

Вещество	Состояние		Температура, К	$\Delta l_k^{\circ, \alpha \rightarrow \beta}$ , кДж/моль	$\Delta s_k^{\circ, \alpha \rightarrow \beta}$ , Дж/(моль · К)
	$\alpha$	$\beta$			
<i>Неорганические вещества</i>					
Ag	крист.	ж.	1235,08	11,30	9,17
Al	крист.	ж.	933,52	10,80	11,55
Br <sub>2</sub>	ж.	г.	332,35	29,56	88,93
J <sub>2</sub>	крист.	ж.	386,75	15,78	40,82
	ж.	г.	458,65	41,83	91,19
K	крист.	ж.	336,35	2,336	6,91
Mg	крист.	ж.	922	8,482	9,2
Na	крист.	ж.	371,01	2,599	7,009
S	ж.	г.	717,75	9,2	12,85
Zn	крист.	ж.	692,73	7,24	10,46
	ж.	г.	1179,35	115,39	97,85
AgBr	крист. I	ж.	697	8,79	12,60
AgCl	крист.	ж.	728	13,23	18,17
AgNO <sub>3</sub>	крист. I	ж.	482,85	12,1	25,16
AlCl <sub>3</sub>	крист.	ж.	465,65	35,34	76,62
BaCO <sub>3</sub>	крист. (α)	крист. (β)	1079	18,80	17,42
	крист. (β)	крист. (γ)	1241	3,06	2,47
BaCl <sub>2</sub>	крист. (α)	крист. (β)	1198	16,96	14,15
	крист. (β)	ж.	1235	15,99	12,94
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	крист.	ж.	868,7	25	29
BaO	крист.	ж.	2198	57,8	26,3
Ba(OH) <sub>2</sub>	крист.	ж.	681	15,57	23,0
BaSO <sub>4</sub>	крист.	ж.	1623	40,6	25,1
CS <sub>2</sub>	ж.	г.	319,39	26,79	83,90
CaCO <sub>3</sub>	крист. (араго- нит)	крист. (кальцит)	323	0,188	0,582

Продолжение прил. 3

Вещество	Состояние		Температура, К	$\Delta h_k^{\circ, \alpha \rightarrow \beta}$ , кДж/моль	$\Delta s_k^{\circ, \alpha \rightarrow \beta}$ , Дж/(моль · К)
	$\alpha$	$\beta$			
$\text{CaCl}_2$	крист.	ж.	1055	28,39	25,88
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	крист.	ж.	834	21,3	25,5
$\text{CaO}$	крист.	ж.	2888	79,5	27,545
$\text{CoCl}_2$	крист.	ж.	1013	38,5	8,71
$\text{CrO}_3$	крист.	ж.	470	14,2	30,3
$\text{CuO}$	крист.	ж.	1720	55,7	32,36
$\text{CuS}$	крист.	г.	1383	316,1	228,4
$\text{Cu}_2\text{O}$	крист.	ж.	1515	64,27	42,41
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	крист. ( $\alpha$ )	крист. ( $\beta$ )	950	0,67	0,71
	крист. ( $\beta$ )	крист. ( $\gamma$ )	1050	0	0
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	крист. ( $\alpha$ )	крист. ( $\beta$ )	900	0	0
	крист. ( $\beta$ )	ж.	1870	138,2	73,9
$\text{HCN}$	ж.	г.	298,8	25,234	84,45
$\text{HNO}_3$	ж.	г.	298,15	38,19	131,42
$\text{H}_2\text{O}$	ж.	г.	373,15	40,683	109,02
$\text{H}_2\text{O}_2$	ж.	г.	431	43,1	100
$\text{KBr}$	крист.	ж.	1001	25,163	25,08
$\text{KCl}$	крист.	ж.	1044	26,301	25,192
$\text{KJ}$	крист.	ж.	958	24,07	25,1
$\text{K}_2\text{CO}_3$	крист.	ж.	1174	27,6	23,5
$\text{KOH}$	крист. ( $\alpha$ )	крист. ( $\beta$ )	517±5	6,45	12,5
	крист. ( $\beta$ )	ж.	678	8,92	13,4
$\text{K}_2\text{SO}_4$	крист. ( $\alpha$ )	крист. ( $\beta$ )	855	8,96	10,46
	крист. ( $\beta$ )	ж.	1341	36,82	27,46
$\text{N}_2\text{O}_4$	ж.	г.	294	38,56	131,17
$\text{N}_2\text{O}_5$	ж.	г.	306	54,0	176,7
$\text{NaBr}$	кр	ж.	1023	26,17	25,615
$\text{NaCl}$	кр	ж.	1074	28,18	26,239
$\text{NaF}$	кр	ж.	1269	33,45	26,38
$\text{NaJ}$	кр	ж.	933	23,65	25,309

Продолжение прил. 3

Вещество	Состояние		Температура, К	$\Delta h_k^{\circ, \alpha \rightarrow \beta}$ , кДж/моль	$\Delta s_k^{\circ, \alpha \rightarrow \beta}$ , Дж/(моль · К)
	$\alpha$	$\beta$			
NaOH	крист. ( $\alpha$ )	крист. ( $\beta$ )	566	6,36	11,246
	крист. ( $\beta$ )	ж.	592,3	6,36	10,730
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	крист. ( $\alpha$ )	крист. ( $\beta$ )	723,15	0,690	0,954
	крист. ( $\beta$ )	ж.	1123	37,68	26,431
NiCl <sub>2</sub>	крист.	ж.	1282,35	77,33	60,29
PbCl <sub>2</sub>	крист.	ж.	768	23,86	31,07
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	ж.	г.	342,65	28,05	82,1
ZnCl <sub>2</sub>	крист.	ж.	590	10,26	17,36

**Органические вещества**

CCl <sub>4</sub> тетрахлорметан	ж.	г.	349,88	30,02	85,79
CHCl <sub>3</sub> хлороформ	ж.	г.	334,35	29,52	88,3
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> дихлорметан	ж.	г.	313,25	28,05	89,6
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> муравьиная кислота	ж.	г.	298,15	46,55	156,17
CH <sub>4</sub> O метиловый спирт	ж.	г.	337,77	35,29	104,7
CH <sub>5</sub> N метиламин	ж.	г.	266,75	27,6	103,58
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> нитрометан	ж.	г.	298,15	38,26	128,37
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O этиловый спирт	ж.	г.	351,47	39,3	111,8
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> этиленгликоль	ж.	г.	470,39	48,6	103,4
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N диметиламин	ж.	г.	279,95	26,4	94,2
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O ацетон	ж.	г.	329,28	29,107	88,3
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> пропионовая кислота	крист.	ж.	250,75	7,5	29,9
	ж.	г.	298,15	57,3	68,4

Окончание прил. 3

Вещество	Состояние		Температура, К	$\Delta h_k^{\circ, \alpha \rightarrow \beta}$ , кДж/моль	$\Delta s_k^{\circ, \alpha \rightarrow \beta}$ , Дж/(моль · К)
	$\alpha$	$\beta$			
$C_3H_8O$ пропиловый спирт	ж.	г.	370,35	41,248	111,3
$C_4H_8$ бутан	ж.	г.	272,65	22,408	82,2
$C_4H_{10}O$ бутиловый спирт	ж.	г.	390,83	43,17	110,4
$C_5H_{10}$ циклопентан	ж.	г.	222,41	27,315	84,8
$C_5H_{12}$ пентан	ж.	г.	309,22	25,797	83,5
$C_5H_5N$ пиридин	ж.	г.	388,38	35,136	90,5
$C_6H_6$ бензол	ж.	г.	353,25	30,78	87,2
$C_6H_{12}$ циклогексан	ж.	г.	353,88	29,98	84,7
$C_6H_{14}$ гексан	ж.	г.	341,89	24,872	84,4
$C_6H_5Cl$ хлорбензол	ж.	г.	404,85	36,55	90,3
$C_6H_6O$ фенол	крист.	ж.	314,06	11,522	36,7
	ж.	г.	454,99	40,74	89,5
$C_6H_7N$ анилин	ж.	г.	457,55	44,560	97,4
$C_6H_5NO_2$ нитробензол	крист.	ж.	278,9	11,64	41,7
	ж.	г.	484	40,796	84,3
$C_7H_8$ толуол	ж.	г.	383,77	33,205	86,5
$C_8H_{10}$ о-ксилол	ж.	г.	417,56	36,84	88,2

*Учебное издание*

*Серия «Учебник УрФУ»*

Степановских Елена Ивановна  
Брусницына Людмила Александровна  
Виноградова Татьяна Владимировна

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДЛЯ ИНЖЕНЕРОВ

Учебник

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*  
Редактор *Н. В. Чапаева*  
Корректор *Н. В. Чапаева*  
Компьютерная верстка *В. К. Матвеев*



Подписано в печать 23.03.2022 г. Формат 70 × 100  $\frac{1}{16}$ .  
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 21,29.  
Уч.-изд. л. 15,5. Тираж 40 экз. Заказ 39

Издательство Уральского университета  
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ  
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4  
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28  
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ  
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4  
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13  
Факс: +7 (343) 358-93-06  
<http://print.urfu.ru>

