

А.В. ЛЕВАНОВ, О.Я. ИСАЙКИНА

**ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКУЮ
ТЕРМОДИНАМИКУ**

Москва 2024

УДК 544.3 (075.8)

ББК 24.53я73

Л34

Леванов Александр Владимирович,

Исайкина Оксана Яковлевна

Л34 **Введение в химическую термодинамику. – М.: Издательство «Перо», 2024. – 5 Мб. [Электронное издание].**

ISBN 978-5-00244-739-8

Настоящее пособие рассчитано на студентов, впервые приступающих к систематическому изучению химической термодинамики, и призвано помочь в освоении этого предмета. Пособие предназначено для студентов-химиков 3-го курса бакалавриата филиала МГУ имени М.В. Ломоносова в городе Баку. Его материал соответствует программе общего курса физической химии на химическом факультете МГУ.

Рецензент: профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова, доктор химических наук А. Я. Борщевский

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

УДК 544.3 (075.8)

ББК 24.53я73

ISBN 978-5-00244-739-8

© Леванов А. В., Исайкина О. Я., 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И ПЕРВЫЙ ЗАКОН	7
1.1. Основные понятия термодинамики	7
1.2. Температура – часть I	9
1.3. Равновесные процессы. работа расширения	16
1.4. Эквивалентность теплоты и работы. Первый закон термодинамики.	25
1.5. Энтальпия	31
1.6. Теплоемкость	32
1.7. Характеристика простой термодинамической системы. идеальный газ	34
1.8. Теплота, работа, энергия и энтальпия в процессах с идеальным газом	38
1.9. Уравнение адиабаты идеального газа	39
ГЛАВА 2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ	44
2.1. Свойства газов и уравнение состояния	44
2.2. Уравнение состояния в приведенном виде	53
2.3. Закон соответственных состояний	55
2.4. Термические коэффициенты и уравнение состояния твердых тел и жидкостей	60
ГЛАВА 3. ТЕРМОХИМИЯ	66
3.1. Тепловые эффекты химических реакций. Основные определения	66
3.2. Основной закон термохимии	67
3.3. Связь между изохорным тепловым эффектом и энтальпией реакции	76
3.4. Формула Кирхгофа. Теплоемкость и высокотемпературные составляющие энтальпии	77
3.5. Понятие о калориметрии	85
ГЛАВА 4. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ	86
4.1. Обратимый цикл Карно с идеальным газом	86

4.2. Классические формулировки второго закона термодинамики	91
4.3. Энтропия. Обоснование по Карно – Клаузиусу	93
4.4. Третий закон термодинамики	100
4.5. Температура – часть II. Термодинамическая шкала температуры	102
ГЛАВА 5. МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ	
ТЕРМОДИНАМИКИ	105
5.1. Основные положения	105
5.2. Формы фундаментального уравнения.....	107
5.3. Интегрирование фундаментального уравнения.....	109
5.4. Характеристические функции.....	111
5.5. Термодинамические потенциалы и полезная работа	116
5.6. Второй закон термодинамики для необратимых процессов. Некомпенсированная теплота Клаузиуса. Потерянная работа... ..	119
5.7. Соотношения Максвелла	121
5.8. Определение термодинамических свойств чистых веществ на основе уравнения состояния и теплоемкости.....	123
5.9. Химический потенциал. Зависимость химического потенциала газа от давления	140
ГЛАВА 6. ОБЩИЕ УСЛОВИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ	
147	
6.1. Экстремальные свойства термодинамических потенциалов и энтропии	147
6.2. Условия фазового равновесия.....	152
6.3. Правило фаз Гиббса	153
6.4. Уравнение Клаузиуса - Клапейрона.....	157
6.5. Диаграммы состояния однокомпонентных систем	167
6.6. Понятие о классификации фазовых переходов по Эренфесту	176
ГЛАВА 7. РАСТВОРЫ	
179	
7.1. Активность компонента раствора.....	179
7.2. Коллигативные свойства растворов	186

7.3. Коллигативные свойства растворов электролитов. Осмотический коэффициент	199
ГЛАВА 8. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ	207
8.1. Парциальные мольные величины	207
8.2. Уравнение Гиббса - Дюгема.....	211
8.3. Определение химического потенциала и парциальных мольных величин по зависимости мольного свойства раствора от состава.....	214
8.4. Функции смешения и избыточные функции	216
ГЛАВА 9. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ.....	224
9.1. Определение вида диаграмм на основе минимизации энергии Гиббса системы.....	224
9.2. Фазовая диаграмма при неограниченной взаимной растворимости в обеих фазах	225
9.3. Фазовая диаграмма при неограниченной взаимной растворимости в жидкости и отсутствии растворимости в твердом состоянии.....	231
9.4. Типы фазовых диаграмм двухкомпонентных систем	239
ГЛАВА 10. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	252
10.1. Термодинамика химического равновесия	252
10.2. Константа равновесия химической реакции в газовой фазе	258
10.3. Зависимость константы равновесия от температуры.....	263
10.4. Термодинамический анализ промышленного процесса	265
10.5. Термодинамика гетерогенных химических реакций.....	270
ГЛАВА 11. АДСОРБЦИЯ	277
11.1. Изотермы адсорбции.....	277
11.2. Особенности строения поверхности жидкости. Поверхностное натяжение.....	286
11.3. Термодинамика адсорбции.....	288

ГЛАВА 12. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ	
ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	292
12.1. Бесконечно разбавленные растворы. Закон Генри	292
12.2. Зависимость химического потенциала компонента бесконечно разбавленного раствора от состава	293
12.3. Активности и коэффициенты активности в растворах электролитов	297
12.4. Формулы Дебая - Хюккеля для расчета коэффициентов активности ионов в растворе.....	299
12.5. Активность и осмотический коэффициент растворителя в растворах электролитов	304
12.6. Химические равновесия в растворах электролитов.....	307
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	315

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И ПЕРВЫЙ ЗАКОН

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Первоначально термодинамика возникла как наука о температуре, теплоте, и взаимных превращениях теплоты и работы, однако практически сразу же её стали использовать для исследования химических процессов. Химическая термодинамика является разделом физической химии, посвященным изучению макроскопических химических систем (вещества, растворы в различных агрегатных состояниях и пр.) и процессов в них (химические реакции, фазовые переходы и пр.) с помощью термодинамического метода. Его характерными особенностями является рассмотрение систем в состоянии равновесия или движения к нему, и исследование влияния внешних условий на равновесие.

Классическая термодинамика является феноменологической наукой, то есть, она изначально основана на опытных данных и теоретически описывает их. Термодинамическая теория базируется на постулатах, представляющих собой обобщение известных макроскопических эмпирических закономерностей. В ней используются величины, которые могут быть определены только для макроскопических систем; вещество рассматривается как сплошная среда, свойства которой определяются характеристическими параметрами (такими как плотность, теплоемкость и пр.). В термодинамике можно не использовать представления об атомно-молекулярном строении вещества. Это позволяет использовать термодинамический метод при ограниченности информации об объекте исследования. Кроме того, в равновесной термодинамике отсутствует понятие времени и нет производных по координатам физического пространства. Благодаря этим особенностям, математический аппарат термодинамики очень прост и доступен для усвоения всеми студентами, которые прошли базовый курс математического анализа. В то

же время, основные понятия термодинамики чрезвычайно абстрактны, и именно в этом заключена трудность её изучения.

Объектом исследования термодинамики является *термодинамическая система*, то есть интересующая нас часть пространства, содержащая материальные тела, находящаяся в *окружающей среде*, ограниченная реальной или воображаемой *контрольной поверхностью*, и обладающая определенными свойствами. В классической (феноменологической) термодинамике, судить о внутренних свойствах системы мы можем только на основании того, как система взаимодействует с окружающей средой. По способам такого взаимодействия, системы можно разделить на *изолированные* (нет обмена веществом и теплотой, невозможно совершение работы), *адиабатически изолированные* (нет обмена веществом и теплотой, но возможно совершение работы), *закрытые* (нет обмена веществом, возможны теплообмен и совершение работы) и *открытые* (возможны теплообмен, совершение работы, обмен веществом).

Основные положения и постулаты термодинамики можно представить в виде определяющих признаков термодинамических систем:

1) Термодинамическая система содержит достаточно большое число частиц (порядка числа Авогадро), но не является настолько большой, чтобы в ней были существенны гравитационные силы.

2) **Постулат о термодинамическом равновесии:** изолированная система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия, и самопроизвольно выйти из него не может. В состоянии термодинамического равновесия макроскопические параметры системы не изменяются с течением времени, и в системе отсутствуют какие-либо потоки вещества и энергии.

Важно отметить, что равновесие достигается и в том случае, когда внешние воздействия на систему имеются, но уравновешиваются на контрольной поверхности силами, действующими изнутри системы. Таким образом, в общем случае термодинамическое рав-

новесие является динамическим, и может быть обусловлено как отсутствием взаимодействия с окружающей средой, так и уравниванием внешних и внутренних сил.

3) **Постулат о температуре (нулевое начало термодинамики)**: существует функция состояния, называемая *температурой*, и принимающая одно и то же значение для всех систем (или частей одной системы), находящихся в термическом равновесии друг с другом. Более подробно постулат о температуре рассмотрен в следующем разделе.

4) При заданных внешних параметрах, в состоянии равновесия энергия системы является монотонной функцией температуры. Также можно использовать уточненное утверждение о том, что энергия является монотонной и возрастающей функцией температуры, или, что то же самое, температура увеличивается при росте энергии системы.

5) По отношению к зависимости от количества вещества, термодинамические величины могут быть только *экстенсивными* (*аддитивными*) или *интенсивными* (*неаддитивными*). Если однородную термодинамическую систему разделить на две части 1 и 2, то будем иметь для экстенсивного свойства F всей системы $F = F_1 + F_2$, для интенсивного свойства $f = f_1 = f_2$.

6) По отношению к термодинамическим системам справедливы *первое, второе и третье начала термодинамики* (которые подробно обсуждаются в следующих разделах).

1.2. ТЕМПЕРАТУРА – ЧАСТЬ I

1.2.1. Постулат о температуре (нулевой закон термодинамики)

Температура - физическая величина, характеризующая равновесное состояние термодинамической системы. Нулевое начало термодинамики постулирует существование и единственность температуры как особой функции состояния термодинамической равновесной системы.

Термическое (тепловое) равновесие - частный случай термодинамического равновесия, когда рассматривается только теплообмен. Наличие теплообмена между системами (телами) можно установить экспериментально. Системы находятся в тепловом равновесии, если между ними не происходит теплообмена. При этом подразумевается, что для систем обеспечена возможность теплообмена, и системы не могут обмениваться веществом. Опыт показывает, что если две термодинамически равновесные системы привести в тепловой контакт друг с другом, то, независимо от различия или равенства у них внешних параметров (давление, объём), они либо останутся в состоянии равновесия, либо равновесие в них нарушится, и спустя некоторое время они перейдут в новое равновесное состояние.

Постулат о температуре (нулевой закон термодинамики) можно сформулировать как **принцип транзитивности термического равновесия**. Пусть мы имеем три тела (три равновесные термодинамические системы) A , B , C . *Если тело A находится в тепловом равновесии с телом B , а тело B находится в тепловом равновесии с телом C , то тела A и C находятся в тепловом равновесии друг с другом.* «То, что два тела, находясь в термическом равновесии с третьим телом, находятся и между собой в термическом равновесии, вовсе не само собой понятно, но очень замечательно и важно» (М. Планк).

В макроскопической физике условия равновесия всегда записывают в виде равенства каких-то величин. Следовательно, существует параметр состояния термодинамической системы, который при наличии термического равновесия между системами принимает для этих систем одно и то же значение. Этот параметр называют *температурой (эмпирической температурой) θ* . Любая из систем может быть использована в качестве термометра для отсчёта температуры по надлежащим образом выбранной шкале. Таким образом, принцип транзитивности приводит к выводу о том, что любое тело

в состоянии равновесия обладает эмпирической температурой – измеримым свойством такого рода, что если $\theta_A = \theta_B$ и $\theta_B = \theta_C$, то $\theta_A = \theta_C$ (если каждое из тел А и С находится в тепловом равновесии с системой В, термометром, то тела А и С имеют одинаковую температуру).

Мы выяснили, что каждому состоянию теплового равновесия поставлено в соответствие действительное число – эмпирическая температура θ . Два различных тела находятся в тепловом равновесии тогда и только тогда, когда их эмпирическая температура одинаковая. При тепловом контакте тел с различными значениями температуры, между ними происходит теплообмен, в результате которого эмпирические температуры тел становятся одинаковыми. Поэтому нулевой закон термодинамики можно сформулировать следующим образом: *Существует функция состояния термодинамической равновесной системы – температура. Равенство температур есть условие термического равновесия двух систем или двух частей одной системы.* Равенство температур является необходимым условием термодинамического равновесия.

1.2.2. Построение температурной шкалы

Принцип транзитивности термодинамического равновесия позволяет сравнивать значения эмпирической температуры различных систем, не приводя их в непосредственный термический контакт между собой, а пользуясь какой-либо одной системой сравнения – термометром. Понятно, что термометр показывает свою собственную температуру, равную температуре тела, с которым он находится в термическом равновесии. В качестве меры температуры используют величину какого-нибудь физического свойства термометра (термометрического свойства).

Температуру в принципе невозможно измерить без использования температурной шкалы, устанавливающей связь температуры θ с измеряемым термометрическим свойством x . Построение температурной шкалы производится следующим образом.

- 1) Выбирают термометрическое свойство $x(\theta)$. Это, например, может быть объём тела при постоянном давлении, высота столбика жидкости в тонкой трубке, давление газа при постоянном объёме, ЭДС термопары, электрическое сопротивление проводника и пр.
- 2) Принимают линейную зависимость термометрического свойства от температуры.
- 3) Задают значения температуры θ_1 и θ_2 в двух определенных состояниях (реперных точках), характеризующихся значениями термометрического свойства x_1 и x_2 . Это отвечает тому, что интервал между реперными точками разделен на определенное количество градусов.

Как правило, термометрическое свойство зависит от температуры нелинейно (в большей или меньшей степени), а поэтому значения температуры, определяемые с помощью термометра, отличаются от истинных (за исключением реперных точек).

Наиболее распространенными температурными шкалами является шкала Цельсия и абсолютная термодинамическая шкала температур (построена так, что совпадает с абсолютной шкалой идеально-газового термометра).

Международная температурная шкала (МТШ) – основана на хорошо воспроизводимых реперных точках (напр., тройная точка кислорода 54.361 К, тройная точка воды 273.16 К, температура кипения воды при 1 атм 373.15 К), значение температуры которых определяют по газовому термометру. Для практических измерений, используют другие термометры (термопара, термометр сопротивления, ртутный термометр, и пр.), более удобные в работе. Их калибруют по указанным реперным точкам, температура которых предварительно определена по газовому термометру.

1.2.3. Термометрическая шкала Цельсия

В этой шкале, термометрическим веществом является ртуть Hg, а термометрическим свойством – объём, или высота столбика ртути в трубочке с постоянной площадью сечения. При построении

шкалы принимается, что зависимость между температурой и объемом (высотой) ртути линейная.

Реперные точки: 1) $t_1 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ – температура таяния льда,

2) $t_2 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ – температура кипения воды (при давлении 1 атм).

Уравнение для определения температуры в шкале Цельсия имеет вид

$$t \text{ (}^\circ\text{C)} = 100 \cdot \frac{h - h_0}{h_{100} - h_0}, \quad (1)$$

где h – высота (объем) столбика ртути при измеряемой температуре, h_0 и h_{100} – значения высоты (объема) ртути при $0 \text{ }^\circ\text{C}$ и $100 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Обычно ртутные термометры градуируют в шкале Цельсия при изготовлении, поэтому при их использовании не нужно измерять высоты и выполнять расчет по уравнению (1).

Замечания: 1) На самом деле, зависимость удельного объема ртути от температуры нелинейная (но отклонения от линейности невелики). Поэтому ртутный термометр показывает истинную температуру только при $0 \text{ }^\circ\text{C}$ и $100 \text{ }^\circ\text{C}$, а при остальных температурах имеются небольшие расхождения. Обычно к прецизионным ртутным термометрам приложена документация, где указана величина расхождений.

2) Использовать наиболее распространенную жидкость, воду, в качестве термометрического вещества нельзя. У воды при $4 \text{ }^\circ\text{C}$ имеет место минимум плотности, и в результате зависимость удельного объема воды от температуры в окрестности $4 \text{ }^\circ\text{C}$ будет неоднозначной.

1.2.4. Существование нижнего предела температуры. Закон Шарля

Закон Шарля (называемый также *вторым законом Гей-Люссака*, или *законом Амонтона* о давлении и температуре) установлен в экспериментах с газами при небольших давлениях: при постоянном объеме $V = \text{const}$, давление газа линейно зависит от его температуры и представляется выражением

$$p = p_0[1 + 3.661 \times 10^{-3}(t - t_0)],$$

где t – температура по шкале Цельсия, t_0 – значение температуры по Цельсию в определенном состоянии. Строго говоря, закон Шарля справедлив для идеального газа.

Анализ закона Шарля привел к мысли о том, что существует нижний предел температуры $t_{\text{нп}}$, при котором давление газа (конечной массы газа при $V = \text{const}$) стремится к нулю, $p \rightarrow 0$. При этом

$$t_{\text{нп}} - t_0 = -1 / 3.661 \times 10^{-3} = -273.15 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Если $t_0 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, то

$$t_{\text{нп}} = -273.15 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Это минимально возможное значение температуры, абсолютный нуль. Более низкие температуры невозможны. Если температурная шкала построена так, что её нуль совпадает с абсолютным нулем, она называется *абсолютной шкалой температур*.

1.2.5. Идеально-газовый термометр

Термометрическим веществом является идеальный газ. На практике применяют достаточно разреженные реальные газы (He, H₂). В качестве термометрического свойства используется давление газа p при его постоянном объёме $V = \text{const}$.

Будем исходить из эмпирического закона *Бойля - Мариотта*

$$pV = f(\theta)$$

– для идеального газа, величина pV зависит только от температуры, и при постоянной температуре постоянна. При $V = \text{const}$, отношение давлений при температурах θ_2 и θ_1 зависит только этих температур:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}. \quad (2)$$

Важно, что числитель и знаменатель зависят только от одной «своей» температуры. Сами температуры задаются состояниями двух термостатов (например, тающий лёд при давлении 1 атм, кипящая вода при 1 атм). Отметим, что имеющаяся на данном этапе формула (2) пока не определяет конкретного математического соотношения между p_2/p_1 и температурами термостатов.

При построения идеально-газовой температурной шкалы приняты следующие допущения. *Допущение №1*: температура T по шкале идеально-газового термометра подчиняется соотношению

$$f(\theta) = \text{const} \cdot T.$$

Тогда формула (2) преобразуется к виду

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Это позволяет, измерив отношение p_2/p_1 , найти отношение T_2/T_1 . Выберем в качестве реперной точки 1 температуру тающего льда при 1 атм, реперной точки 2 – температуру воды, кипящей при 1 атм. Из опыта известно, что

$$p_2/p_1 = 1.3661,$$

следовательно, отношение температур в этих точках

$$T_2/T_1 = 1.3661.$$

Допущение №2: Температура кипения воды при давлении 1 атм превышает температуру плавления льда на 100 градусов,

$$T_2 - T_1 = 100.$$

В результате получаем

$$T_1 = 273.15^\circ, \quad T_2 = 373.15^\circ,$$

температуру определяем из уравнения

$$p/p_1 = T/273.15.$$

В настоящее время принят несколько иной выбор реперных точек для идеально-газовой температурной шкалы. Первая реперная точка – это гипотетическое состояние, при котором давление газа (конечной массы газа при $V = \text{const}$) равно нулю, $p = 0$. Ей соответствует температура $T = 0$. Вторая реперная точка – тройная точка воды. Ей приписывается температура $T_0 = 273.16$ К, при этом давление газа в термометре равно p_0 . Температура T определяется по давлению газа p из уравнения

$$p/p_0 = T/273.16.$$

Шкала идеально-газового термометра является абсолютной температурной шкалой. Единица измерения температуры в ней называется *Кельвин*.

Замечания: 1) Шкала идеально-газового термометра специально построена так, чтобы градус Кельвина совпадал с градусом Цельсия (но при этом $T = t + 273.15$).

2) Абсолютная термодинамическая шкала температур будет построена таким образом, чтобы температуры по идеально-газовой и термодинамической шкалам были идентичными.

1.3. РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ. РАБОТА РАСШИРЕНИЯ

Получим выражение работы, которая производится при расширении газа в цилиндре с поршнем. Рассмотрим бесконечно малое перемещение поршня $d\ell$, при котором совершается бесконечно малая работа δW (рис. 1). Механическая работа определяется как произведение силы F на пройденный под её действием путь $d\ell$:

$$\delta W = F \cdot d\ell.$$

При расширении газа в цилиндре с поршнем сила F , действующая на поршень, равна произведению давления p на площадь поршня S :

$$F = p \cdot S.$$

Тогда

$$\delta W = pSd\ell = pdV,$$

где $dV = Sd\ell$ - бесконечно малое изменение

объёма системы. Выражение для беско-

нечно малой работы расширения справедливо не только для рассматриваемого в настоящем примере цилиндра с поршнем, но и для сосудов любой другой формы. Действительно, оболочку любой системы можно разбить на такие малые участки, движение которых при расширении можно представить как движение поршня. Работа, совершаемая каждым таким участком, равна $\delta W_i = pdV_i$. Суммируя по всей системе, получаем

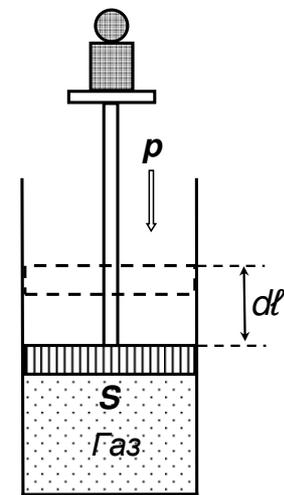


Рис. 1. Схема расширения газа в цилиндре с поршнем (поршень плотно прилегает к цилиндру и движется без трения).

$\delta W = \sum \delta W_i = \sum p dV_i = p \sum dV_i = p dV$, так как изменение объёма всей системы равно сумме изменений объёмов участков её оболочки.

Выражение для расчета работы, которую система совершает при изменении объёма на конечную не малую величину, от V_1 до V_2 (рис. 2), имеет вид

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV.$$

Для того, чтобы взять интеграл, надо знать, каким образом давление в ходе процесса зависит от объёма. Если процесс изображен в виде линии на плоскости параметров $p - V$, то по смыслу интеграла работа равна площади под участком линии от начального состояния (1) до конечного состояния (2) (равна площади заштрихованной фигуры на рис. 2).

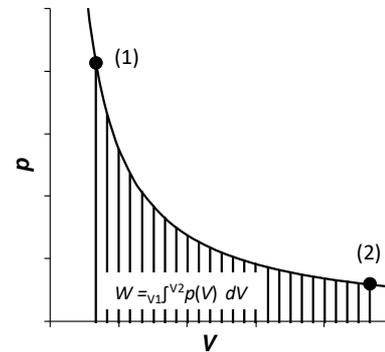


Рис. 2. Определение работы процесса на основе диаграммы в координатах $p - V$.

Очень важно, что мы рассматриваем работу, которую система совершает над каким-либо внешним объектом. То есть, сила или давление, которые стоят в выражении работы, действуют на систему снаружи, это внешняя сила F^{ex} , или внешнее давление p^{ex} . Поэтому в общем случае выражение работы расширения необходимо записывать в виде

$$\delta W = p^{ex} dV.$$

Если внешняя сила отсутствует, например, при расширении газа в вакуум, то работа расширения равна нулю, $\delta W = 0$ – система при расширении не совершает никакой работы

В классической термодинамике, иначе называемой равновесной термодинамикой, рассматривают в основном равновесные процессы. Равновесный процесс – это процесс, протекающий как непрерывный ряд равновесных состояний, причем соседние состояния находятся очень близко друг к другу и различаются бесконечно мало. Понятие равновесного процесса, хотя и противоречиво (объ-

единяет противоположные по смыслу понятия равновесия и процесса), но чрезвычайно плодотворно, поскольку позволяет применять выводы о равновесных состояниях к процессам, то есть к изменениям.

Для того, чтобы процесс был равновесным, необходимо, чтобы в каждый момент протекания процесса существовало подвижное механическое равновесие, то есть силы давления, действующие на поршень изнутри системы, p^{in} , и из окружающей среды, p^{ex} , уравновешивали бы друг друга,

$$p^{in} = p^{ex}.$$

Однако в этом случае процесс протекать не будет, а будет иметь место устойчивое состояние равновесия. Чтобы процесс протекал, и при этом в каждый момент времени существовало бы равновесие, необходимо, чтобы силы различались на бесконечно малую величину (δp):

$$p^{in} = p + \delta p, p^{ex} = p.$$

В термодинамике свойства системы определяются по её взаимодействию с телами, находящимися снаружи. Для равновесного процесса нам точно известно давление внутри системы, поскольку оно практически равно внешнему давлению, $p^{in} \simeq p^{ex} = p$, которое можно определить с помощью какого-либо измерительного прибора. Из этого вытекает, что для работы расширения в равновесном процессе справедливы равенства $\delta W = p^{ex} dV = p^{in} dV = p dV$. Поэтому её выражение записывают в виде

$$\delta W = p dV$$

(без индекса « ex » или « in » около давления).

В неравновесном процессе давления изнутри и снаружи системы не равны друг другу, $p^{in} \neq p^{ex}$. Поэтому в неравновесном процессе давление внутри системы неизвестно и, вообще говоря, является неопределенной величиной. Работа расширения в неравновесном процессе определяется выражением $\delta W = p^{ex} dV$.

В силу практического равенства внешнего и внутреннего давлений, равновесный процесс является бесконечно медленным. Реальный процесс расширения газа протекает с конечной скоростью. При этом давление газа на поршень изнутри системы, p^{in} , больше, чем давление p^{ex} , действующее на поршень снаружи: $p^{in} > p^{ex}$ – это неравновесный процесс. При достаточно быстром движении поршня, часть запаса энергии системы, из которой могла бы быть получена работа, расходуется на преодоление так называемого *внутреннего трения* (образование струй, вихрей, турбулентных движений и пр. внутри системы). В результате **получаемая работа** $p^{ex}dV$ будет всегда меньше, чем та, которая могла бы быть произведена при равновесном расширении ($p^{in}dV$):

при неравновесном расширении $p^{ex} dV < p^{in} dV$.

Аналогично, при реальном неравновесном сжатии мы расходует больше работы, чем при равновесном, так как $p^{in} < p^{ex}$, и часть прикладываемой внешней работы идет на преодоление внутреннего трения:

при неравновесном сжатии $p^{ex} dV > p^{in} dV$.

Таким образом, работа, совершаемая системой в равновесном процессе, всегда больше, чем работа, совершаемая в неравновесном процессе между теми же состояниями. Поэтому работа, совершаемая системой в равновесном процессе, называется *максимальной работой*.

Рассмотрим на мысленном примере, каким образом можно приблизиться к реализации равновесного процесса.

Задача. Условие. Пусть происходит изотермическое расширение газа, заключенного в цилиндр с поршнем; поршень плотно прилегает к цилиндру, и механическое трение при движении поршня полностью отсутствует (рис. 3). Внутри цилиндра находится 1 моль идеального газа, температура равна 298 К. Уравнение изотермы газа имеет вид $pV = 24.78$ бар л; на рис. 4-6, изотерма изображена в виде черной сплошной линии. На поршень помещен груз, и они вместе, благодаря своему весу, создают давление 14 бар. Поршень

без груза создает давление 2 бар.

Требуется: а) определить работу, которую можно получить от системы в прямом процессе расширения газа, и которую необходимо затратить на обратный процесс сжатия, при снятии груза целиком или по частям; б) выяснить, каким образом процессы расширения и сжатия можно осуществить так, чтобы они были равновесными.

Решение. В начальном состоянии, давление газа под поршнем (p^{in}) уравнивается внешним давлением (p^{ex}), создаваемым весом груза и самого поршня. Согласно рис. 4 $p^{in} = p^{ex} = 14$ бар, объём газа в цилиндре $V_1 = 1.77$ л. Снимем весь груз целиком. Давление изнутри системы станет больше внешнего, $p^{in} > p^{ex}$, начнется расширение и поднятие поршня, и система придет в новое состояние равновесия, когда $p^{in} = p^{ex} = 2$ бар, $V_2 = 12.4$ л (см. рисунок). Такой процесс расширения неравновесный (его ход условно представлен на рисунке зеленым пунктиром). Внешнее давление создается весом только поршня и всё время равно $p^{ex} = 2$ бар. Внутреннее давление в ходе процесса точно неизвестно; оно строго определено только в начальной (14 бар) и конечной точках (2 бар). В процессе выполнена работа поднятия поршня, и она равна

$$W = p^{ex}(V_2 - V_1) = 2 \text{ бар} \times (12.4 \text{ л} - 1.77 \text{ л}) = 2124 \text{ Дж.}$$

Для того, чтобы вернуть систему в первоначальное состояние, вернём груз на поршень. Произойдет неравновесное сжатие (оно представлено синим пунктиром). При этом

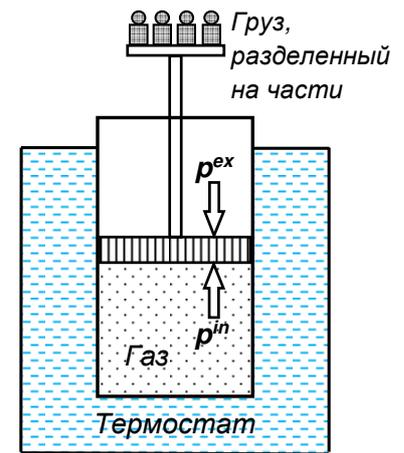


Рис. 3. Изотермическое расширение газа. Поршень плотно прилегает к цилиндру и движется без трения. На поршне находится груз, который можно снимать целиком, либо, разделить его на части, и снимать по частям.

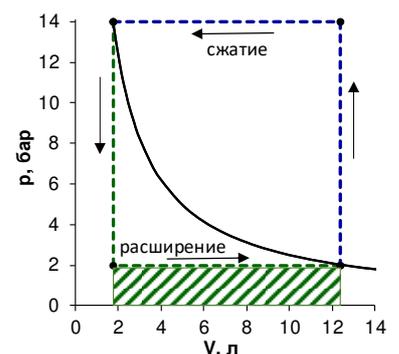


Рис. 4. p - V диаграмма расширения - сжатия газа. Снимаем груз целиком. Система выполняет работу поднятия только поршня без груза. Работа системы равна площади заштрихованной фигуры.

внешнее давление равно 14 бар, и мы произведем над системой работу

$$W_{\text{над_системой}} = 14 \text{ бар} \times (12.4 \text{ л} - 1.77 \text{ л}) = 14866 \text{ Дж}$$

– больше, чем смогли получить от системы при расширении.

В следующем мысленном опыте (рис. 5), разделим груз на две части, и сначала снимем одну из них, а затем вторую.

Согласно рисунку, при снятии первой части груза будет получена работа

$$8 \text{ бар} \times (3.1 \text{ л} - 1.77 \text{ л}) = 1062 \text{ Дж},$$

при снятии второй части

$$2 \text{ бар} \times (12.4 \text{ л} - 3.1 \text{ л}) = 1858 \text{ Дж},$$

а во всем процессе система произведет работу

$$1062 + 1858 = 2920 \text{ Дж}.$$

Мы получим больше работы по сравнению с опытом, когда снимали груз целиком. Для возвращения системы в первоначальное состояние, будем возвращать на поршень сначала одну, а потом вторую части груза. Мы произведем над системой работу

$$8 \text{ бар} \times (12.4 \text{ л} - 3.1 \text{ л}) + 14 \text{ бар} \times (3.1 \text{ л} - 1.77 \text{ л}) = 7433 + 1858 = 9291 \text{ Дж},$$

и это меньше чем в случае, когда возвращали груз целиком.

Процессы являются неравновесными, но давление внутри системы может быть строго определено уже не только в начальном и конечном состояниях, но и в промежуточном состоянии (где $p^{in} = p^{ex} = 8 \text{ бар}$).

Таким образом, простое деление груза на части позволяет получить от системы больше работы. Это происходит из-за того, что при снятии груза по частям разница в давлениях внутри и снаружи системы будет меньше, чем при снятии груза целиком.

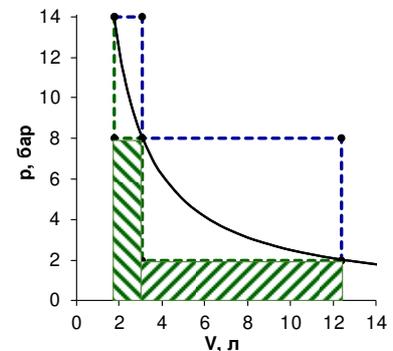


Рис. 5. p - V диаграмма расширения - сжатия газа. Делим груз пополам, и снимаем половинки одну за другой. Система производит больше работы – сначала поднятие поршня с половинкой груза, затем – поднятие только поршня.

Следующий рис. 6 демонстрирует, что при делении груза на четыре части и снятии их по очереди, работа, производимая системой при расширении, становится еще больше, а работа сжатия, требуемая для возвращения системы в начальное состояние – еще меньше. Также возрастает число точек, где внутреннее и внешнее давления равны, то есть где известно давление внутри системы.

В предельном случае, при делении груза на бесконечно большое число бесконечно малых частей, процессы расширения и сжатия практически сливаются и совпадают с изотермой газа (черная сплошная линия на рисунках). На каждой стадии процесса, внутреннее и внешнее давления практически равны – мы получили в пределе равновесный процесс. При этом система при расширении производит максимально возможную работу; работа, требуемая для сжатия, минимальна; величины работ расширения и сжатия равны. Следует отметить, что наш равновесный процесс будет очень медленным, поскольку последовательное снятие бесконечно большого числа частичек требует бесконечно большого времени. ■

На основе анализа равновесного изотермического расширения газа, можно сформулировать признаки, характерные для любых равновесных термодинамических процессов (Е.Н. Еремин):

- 1) Бесконечно малая разность действующих и противодействующих сил; практическое равенство сил изнутри и снаружи системы.
- 2) Пути прямого и обратного процессов совпадают.
- 3) Совершение в прямом процессе максимально возможной работы.
- 4) Абсолютные значения работ прямого и обратного процессов одинаковы.

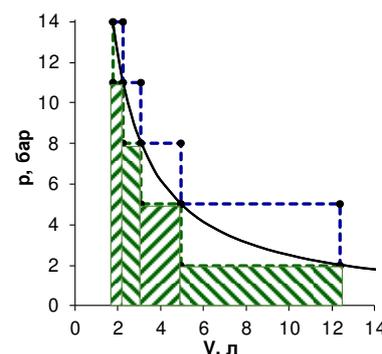


Рис. 6. p - V диаграмма расширения - сжатия газа. Делим груз на четыре части и снимаем их одну за другой. Система производит еще больше работы.

5) Бесконечно медленное течение процесса, связанное с бесконечно малой разностью действующих сил и бесконечно большим числом промежуточных состояний.

6) Изменение внешней силы на бесконечно малую величину ($p + \delta p$, $p - \delta p$) меняет направление процесса на обратный.

Рассмотренное равновесное изотермическое расширение газа является *обратимым* процессом. Действительно, вследствие бесконечно малого различия давлений изнутри и снаружи системы, малые вариации давления, $\pm \delta p$, могут привести к движению поршня в обратном направлении, а малые вариации температуры, $\pm \delta T$, – изменить поглощение тепла на его выделение (или наоборот). В результате можно добиться, что не только наша система, но и окружающая среда вернутся в исходное состояние, и при этом в системе и среде не останется каких-либо изменений.

В общем случае, *обратимым процессом* называется «термодинамический процесс, после которого система и взаимодействующие с ней системы (окружающая среда) могут возвратиться в начальное состояние без того, чтобы в системе и окружающей среде возникали какие-либо остаточные изменения». Если же возвращение в начальное состояние сопровождается остаточными изменениями в системе или окружающей среде, то процесс *необратимый*. Процесс будет обратимым, если равновесными являются не только процессы в системе, но и сопряженные изменения в окружающей среде. Таким образом, термины «равновесный процесс» и «обратимый процесс» описывают близкие понятия, и часто можно считать, что они обозначают одно и то же.

Реальное расширение газа – неравновесный и необратимый процесс, однако, как отмечено выше, путем подбора соответствующих условий оно может в пределе стать обратимым. В то же время, есть процессы, которые всегда необратимы. Это образование тепла при трении, переход тепла путем теплопроводности или излучения от тела с высокой температурой к телу с низкой температурой, самопроизвольное смешение различных веществ путем диффузии.

Определим работу равновесного расширения газа в цилиндре с поршнем. При *изобарном расширении*, давление в системе остается постоянным, а газ расширяется за счёт того, что в систему подается теплота, и происходит нагрев. Для бесконечно малой работы, соответствующей бесконечно малому перемещению поршня и бесконечно малому изменению объёма системы, справедливо выражение $\delta W = p dV$, а работа, производимая системой при конечном изменении объёма от V_1 до V_2 , равна

$$W = \int_{(1)}^{(2)} p dV.$$

В данном случае давление в ходе процесса является постоянным и не зависит от объёма, так что

$$W = \int_{(1)}^{(2)} p dV = p(V_2 - V_1).$$

При *изотермическом расширении* теплота, получаемая системой, идет на совершение работы, а на нагрев системы не расходуется. Работа, совершаемая системой, равна

$$W = \int_{(1)}^{(2)} p dV.$$

Для интегрирования этого выражения необходимо знать зависимость давления от объёма. Эта зависимость даётся уравнением состояния. Будем считать, что в цилиндре находится идеальный газ, уравнение состояния которого

$$pV = nRT.$$

Тогда

$$p = nRT/V,$$

и

$$W = \int_{(1)}^{(2)} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{(1)}^{(2)} \frac{dV}{V} = nRT \ln (V_2/V_1).$$

В *изохорных процессах* объём системы не изменяется, $dV = 0$, так что работа расширения тождественно равна нулю.

Расчёт работы при *адиабатном расширении* выполним позднее.

Задача. Условие. Докажите, что работа расширения является функцией процесса, то есть, её величина зависит не только от начального и конечного состояний системы, но и от пути перехода между этими состояниями.

Решение. Рассмотрим изотермическое расширение 1 моль идеального газа при 298 К, от начального состояния (1), $p_1 = 12.39$ бар, $V_1 = 2$ л, до конечного состояния (2), $p_2 = 2.06$ бар, $V_2 = 12$ л (рис. 7). Работа, производимая системой в этом процессе

$$W = RT \ln (V_2/V_1) = 8.3145 \cdot 298 \cdot \ln (12/2) = 4440 \text{ Дж.}$$

Из состояния (1) в состояние (2) можно прийти другим путем: сначала по изохоре (1–2'), а затем по изобаре (2'–2). В изохорном процессе работа равна нулю, в изобарном процессе работа

$$W = p_2(V_2 - V_1) = 2.06 \text{ бар} \times (12 \text{ л} - 2 \text{ л}) = 2060 \text{ Дж.}$$

Видно, что если из состояния (1) в состояние (2) переходить по пути (1–2'–2), то система произведет работу 2060 Дж. Это меньше, чем работа системы в изотермическом процессе между теми же начальным и конечным состояниями. Таким образом, величина работы зависит от пути перехода, то есть работа – это функция процесса. ■

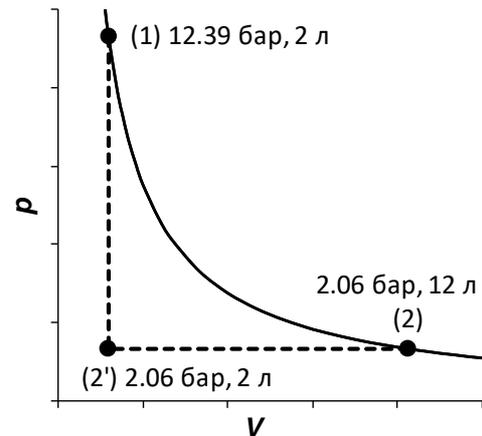


Рис. 7. Различные пути перехода из состояния (1) в состояние (2) на диаграмме p - V .

1.4. ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ ТЕПЛОТЫ И РАБОТЫ. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ.

Понятие теплоты является важнейшим в термодинамике. И теплота, и работа являются формами передачи энергии. Поглощение системой теплоты без совершения работы приводит к возрастанию температуры, то есть, к увеличению скорости хаотического движения

частиц. Производство работы связано с упорядоченным перемещением большого (макроскопического) количества частиц системы; при этом температура может увеличиваться, оставаться неизменной, или даже уменьшаться.

Методы измерения теплоты (калориметрия) разработаны достаточно давно и основаны на определении изменения температуры определенного вещества (например, воды) при поглощении или отдаче теплоты. Первоначальная единица измерения теплоты (несистемная), *калория*, была определена как количество теплоты, необходимое для нагрева 1 г жидкой воды на 1 °С. По мере возрастания точности экспериментальных измерений стало ясно, что такое количество теплоты зависит и от температуры самой воды, и от величины внешнего атмосферного давления. В 1930-е годы, на основе наиболее точных данных по теплоемкости воды, доступных в то время, получено соотношение между калорией (термохимической) и Джоулем (единицей измерения энергии, теплоты и работы в СИ): 1 калория = (количество теплоты, требуемое для нагрева 1 г жидкой воды от 14.5 до 15.5 °С при внешнем давлении 1 атм) = 4.184 Дж. В последнем равенстве использовано современное определение величины Джоуля, так называемый «абсолютный Джоуль». В дальнейшем значения теплоемкости воды были уточнены, однако соотношение между калорией и Джоулем оставили неизменным:

$$1 \text{ калория} = 4.184 \text{ Дж.}$$

Таким образом, одна термохимическая калория равна одной «условной 15-градусной калории».

Следует отметить, что согласно современным наиболее прецизионным данным, теплоемкость жидкой воды при давлении 1 бар составляет 4.188 Дж г⁻¹град⁻¹ при 15 °С, и 4.184 Дж г⁻¹град⁻¹ при 20 °С. Это отвечает тому, что строго одна термохимическая калория нужна для нагрева 1 г воды от 19.5 до 20.5 °С, а нагрев от 14.5 до 15.5 °С потребует количества теплоты на 0.1% больше.

I-й закон термодинамики по сути представляет собой закон сохранения энергии применительно к термодинамическим системам. При его формулировке значительную роль сыграла установленная из опыта эквивалентность между теплотой и работой. Хорошо известно, что работа может быть легко превращена в теплоту посредством, например, трения. В 1840-х годах Дж. П. Джоуль выполнил эксперименты, в которых определенное количество работы переводили в теплоту. Для этого мешалка, погруженная в воду или в другую жидкость, приводилась в движение опускающимся грузом. Произведенная работа была точно известна: $W = mgh$, где m – масса груза, h – расстояние, на которое он опустился, g – ускорение свободного падения. Запас работы груза затрачивался на вращение лопастей мешалки, причем в результате трения лопастей о жидкость и внутреннего трения перемешиваемой жидкости, работа полностью переходила в теплоту. Джоуль выяснил, что отношение затраченной работы к полученной теплоте является одним и тем же в разных процессах, то есть, не зависит от способа превращения работы в теплоту, а определяется только их единицами измерения. Это отношение равно 4.184 Дж/кал, если использовать современную систему единиц измерения СИ и принятое определение калории. Если взять для теплоты и работы одинаковые единицы измерения, то из опытов Джоуля вытекает, что произведенная теплота всегда равна затраченной работе,

$$Q = W.$$

В дальнейшем мы будем выражать теплоту и работу в одних и тех же единицах.

Получение работы из теплоты – намного более сложная задача. Это связано с тем, что не вся, а только часть переданной системе теплоты может быть преобразована в работу, при этом оставшаяся часть теплоты выходит из системы при более низкой температуре (это является проявлением II-го закона термодинамики и обсуждается в соответствующем разделе).

Преобразование теплоты в работу осуществляется в тепловых машинах; именно широкое теоретическое обобщение опытных данных о работе тепловых машин привело к открытию основных законов термодинамики – I-го и II-го законов. Рабочая часть тепловых машин представляет собой закрытую систему, поэтому классические формулировки законов термодинамики относятся к закрытым системам. Тепловые машины работают циклически. Круговым процессом (циклом) называется процесс, в течение которого система изменяет свои свойства и затем возвращается в исходное состояние. Обобщающий анализ принципов работы тепловых машин, подкрепленный экспериментами Дж. П. Джоуля по превращению работы в теплоту, позволил установить *принцип эквивалентности теплоты и работы*: «если из термических источников получается или в результате термических эффектов уничтожается одно и то же количество механической работы, то исчезает или возникает одно и то же количество теплоты». Равносильное утверждение формулируется как *принцип невозможности вечного двигателя первого рода*: «невозможно построить машину, которая производила бы механическую работу, не затрачивая при этом эквивалентного количества теплоты». Таким образом, *при циклическом процессе в закрытой системе*

$$W = Q,$$

то есть, произведенная системой работа равна полученной теплоте, или для обратного процесса: выделившаяся из системы теплота равна совершенной над системой работе. Принципы эквивалентности теплоты и работы, и невозможности вечного двигателя первого рода представляют собой классические формулировки I-го закона термодинамики.

Эквивалентность теплоты и работы отражает тот факт, что теплота и работа являются формами передачи энергии, которая сохраняется при любых превращениях одной формы в другую. В термодинамике энергию (аналогичную энергии системы с покоящимся

центром масс в механике) называют *внутренней энергией*, и обозначают U .

В термодинамике рассматривают *функции состояния* и *функции процесса* (функционалы). Изменение функции состояния (ΔF) в каком-либо процессе зависит только от начального и конечного состояний, и не зависит от того, каким путём осуществлялся этот процесс. Бесконечно малое изменение функции состояния является с точки зрения математики полным дифференциалом (dF), в круговом процессе изменение функции состояния равно нулю,

$$\Delta_{\circ}F \equiv \oint dF = 0.$$

Изменения *функций процесса* в каком-либо процессе зависят не только от начального и конечного состояний, но и от вида пути, по которому осуществляется этот процесс. Бесконечно малое изменение функции процесса не является полным дифференциалом, и обозначается специальным значком δ . В круговом процессе изменение функций процесса не равно нулю. Примеры функций процесса – теплота и работа.

Запишем принцип эквивалентности теплоты и работы и выполним математические преобразования:

$$W = Q \quad \Rightarrow \quad \oint \delta W = \oint \delta Q \quad \Rightarrow \quad \oint (\delta Q - \delta W) = 0.$$

Равенство нулю интеграла по замкнутому контуру (циклу) есть определяющее свойство *функции состояния*, бесконечно малое изменение которой является *полным дифференциалом*. Таким образом, хотя теплота и работа не являются функциями состояния, разность $(\delta Q - \delta W)$ равна полному дифференциалу какой-то функции состояния. По смыслу, эта функция состояния есть внутренняя энергия U ; теплота и работа представляют собой формы передачи энергии.

Теперь мы можем сформулировать I-й закон термодинамики как закон сохранения энергии закрытой системы: *в закрытой системе*

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

(запись в дифференциальной форме для бесконечно малых изменений); или

$$\Delta U = Q - W$$

(запись в интегральной форме для конечных приращений); или

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

то есть, теплота, поглощенная закрытой системой, может быть использована только на увеличение внутренней энергии этой системы или на совершение работы. Еще одна формулировка 1-го закона термодинамики: существует однозначная функция состояния системы – внутренняя энергия U . Изменение внутренней энергии закрытой системы происходит за счет того, что система поглощает или отдает теплоту Q (из окружающей среды) и совершает работу W (против внешних сил).

Будем придерживаться следующего правила знаков для теплоты и работы. Теплота Q , приходящая в систему из окружающей среды, считается положительной, так как она увеличивает внутреннюю энергию системы. Работа W , совершаемая системой, имеет отрицательный знак, так как совершение работы приводит к уменьшению внутренней энергии системы.

I-й закон термодинамики – закон сохранения энергии – представляет собой выражение баланса энергии системы. В открытой системе изменение внутренней энергии может происходить ещё и за счёт изменения количества вещества в системе, и I-й закон термодинамики имеет вид в интегральной форме

$$\Delta U = Q - W + Z,$$

в дифференциальной форме

$$dU = \delta Q - \delta W + \sum \mu_k dn_k.$$

Здесь Z – энергия массы – энергия, передаваемая при переносе вещества; величина $\mu_k \equiv (\partial U / \partial n_k)_{\delta Q=0, V, n_i \neq k}$ есть химический потенциал k -го компонента. Химический потенциал рассматривается в следующих главах.

Работу δW можно представить как сумму работы расширения (pdV) и всех других видов работы $\delta W'$ (называемых полезной работой)

$$\delta W = pdV + \delta W'.$$

Обычно в химической термодинамике рассматривают только работу расширения, и тогда I-й закон термодинамики для равновесных процессов имеет вид

$$dU = \delta Q - pdV. \quad (3)$$

Если в закрытой системе осуществляется изохорный процесс ($V = \text{const}$, $dV = 0$), то выражение (3) I-го закона термодинамики сводится к

$$dU = \delta Q.$$

Отсюда следует, что теплота, переданная системе в изохорном процессе (Q_V), полностью идет на возрастание её внутренней энергии:

$$Q_V = \Delta U.$$

1.5. ЭНТАЛЬПИЯ

Определим важную термодинамическую функцию – энтальпию H :

$$H \equiv U + pV. \quad (4)$$

Поскольку U , p , и V – функции состояния, то энтальпия H тоже является функцией состояния.

Запишем через энтальпию I-й закон термодинамики для закрытой системы, способной совершать только работу расширения. Продифференцируем определение энтальпии (4):

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (5)$$

(дифференциал произведения pV найден в соответствии с правилом дифференцирования произведения функций, $(uv)' = u'v + v'u$, $d(uv) = u dv + v du$). Заменяем dU в формуле (5) с помощью выражения I-го закона (3), и получим искомое:

$$dH = \delta Q + Vdp. \quad (6)$$

Это эквивалентная формулировка I-го закона термодинамики (для закрытой системы, которая совершает только работу расширения).

При изобарном процессе ($p = \text{const}$, $dp = 0$) в закрытой системе, выражение (6) имеет вид

$$dH = \delta Q.$$

Таким образом, количество теплоты, которое закрытая система приняла в изобарном процессе (Q_P), равно изменению её энтальпии:

$$Q_P = \Delta H.$$

1.6. ТЕПЛОЕМОСТЬ

Теплоемкость C – важнейшее свойство вещества. По определению, теплоемкость есть отношение количества теплоты, которое получило тело (система), к вызванному этой теплотой изменению температуры:

$$C_k = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q_k}{\Delta T} = \left. \frac{\delta Q}{\partial T} \right|_k.$$

Так как теплота является функцией процесса (количество теплоты, поглощенное телом, зависит от пути процесса – от способа передачи теплоты), то теплоемкость также зависит от этого фактора. В определении теплоемкости, путь процесса обозначается символом « k ». Различные виды теплоемкостей представлены в табл. 1. Теплоемкости C_T и C_S выписаны только для иллюстрации, они нигде не применяются. Теплоемкости C_V и C_P широко используются, это важнейшие характеристики вещества.

Обычно теплоемкость относят к единице количества вещества (молярная теплоемкость, измеряется в Дж моль⁻¹К⁻¹) или к единице массы (удельная теплоемкость, измеряется в Дж кг⁻¹К⁻¹).

Для некоторых веществ теплоемкости представляются весьма простыми выражениями. Так, молярные теплоемкости одноатомных идеальных газов (например, He, Ar) точно равны

$$C_V = \frac{3}{2}R.$$

Это обусловлено тем, что молекулы таких газов имеют только три механические степени свободы, соответствующие поступательному движению.

Табл. 1. Теплоемкость в различных процессах (в закрытой системе со способностью совершать только работу расширения)

Процесс	Выражение теплоты	Теплоем- кость
Изохорный, $V = \text{const}$	Согласно I-му закону, $dU = \delta Q$, $Q = \Delta U$ – количество теплоты, поглощенное в изохорном процессе, равно изменению внутренней энергии системы	$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right _V$
Изобарный, $p = \text{const}$	Согласно I-му закону, $dH = \delta Q$, $Q = \Delta H$ – количество теплоты, поглощенное в изобарном процессе, равно изменению энтальпии системы	$C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right _P$
Изотермический, $T = \text{const}$	$T = \text{const}$ и $\partial T = 0$, независимо от количества теплоты, поглощенной системой.	$C_T = \infty$
Адиабатический, $\delta Q = 0$	В этом процессе по определению теплообмен отсутствует, $Q \equiv 0$	$C_S = 0$ (*)

(*) Адиабатический процесс обозначается индексом «S».

Мольные теплоемкости двухатомных идеальных газов (например, N_2 , O_2 , CO) при температурах порядка комнатной и немного выше с хорошей точностью представляются равенством

$$C_V = \frac{5}{2}R.$$

Это обусловлено тем, что при указанных условиях в молекулы этих газов активированы пять механических степеней свободы (три поступательные и две вращательные); колебание при относительно низких температурах неактивно.

Теплоемкость одноатомных кристаллических тел при достаточно высоких температурах

$$C_V = 3R.$$

Это составляет содержание закона Дюлонга – Пти, причем комнатная температура является высокой для большинства одноатомных кристаллов.

Представленные равенства находят обоснование в статистической термодинамике.

1.7. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОСТОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

Термодинамические величины можно разделить на независимые переменные и функции, которые от них зависят. Переменные, которые зафиксированы и определяют заданное состояние системы, можно назвать термодинамическими параметрами состояния. Различают внешние и внутренние термодинамические переменные. *Внешние* задаются положением и свойствами внешних тел, с которыми взаимодействует наша система. Экспериментатор может устанавливать их значения по своей воле (с учетом естественных ограничений). Число внешних переменных определяется способами контакта системы с окружающей средой. *Внутренние переменные* зависят от свойств тел внутри системы (от координат и скоростей молекул) и от воздействия внешних тел. Экспериментатор не может по своей воле напрямую изменять эти переменные. Принимая во внимание постулат о существовании температуры, можно прийти к положению о том, что *при термодинамическом равновесии (в термически однородной системе) все внутренние переменные являются функциями внешних параметров и температуры.*

Рассмотрим *простую систему*, содержащую одну фазу чистого вещества, и способную совершать только работу расширения. Если газ (или вообще любое чистое вещество) находится в сосуде с жесткими стенками, внешними параметрами являются объём V и количество вещества n в системе. Давление в системе является внутренним параметром и, согласно сформулированному положению, зависит от объёма, количества вещества и температуры: $p = \phi(T, V, n)$. Если же газ находится в цилиндре под поршнем, то давление – это внешний параметр, поскольку определяется внешней силой, которая действует на поршень. Объём при этом – внутренняя переменная; он является функцией T, p, n : $V = \psi(T, p, n)$.

Можно сделать вывод о том, что в состоянии равновесия температура, объём и давление системы типа газа связаны определенной функциональной зависимостью. Такое соотношение называется *уравнением состояния* (или, более точно, *термическим уравнением состояния*) системы.

Внутренняя энергия U системы зависит от координат и скоростей её молекул, а также внешних параметров. Таким образом, U – это внутренняя переменная, и при равновесии она является функцией внешних параметров и температуры: $U = \varphi(T, V, n)$. Аналогично можно прийти к выводу о зависимости теплоемкости системы от T, V, n . Подобные соотношения для энергии или теплоемкости называются *калорическим уравнением состояния*.

Следует отметить, что форма зависимости термодинамических величин от параметров состояния и количества вещества подчиняется некоторым общим требованиям. В простых системах, при выборе в качестве независимых параметров состояния T и V , зависимость описывается функциями вида

$$f(T, V, n) = f(T, V/n)$$

для интенсивных величин, и

$$F(T, V, n) = n \cdot f(T, V/n)$$

– для экстенсивных (здесь $f = F/n$ – это мольная величина).

Таким образом, состояние закрытой системы, состоящей из чистого вещества и способной совершать только работу расширения, определяется *двумя* независимыми параметрами состояния, а любые другие термодинамические величины являются их функциями. Свойства системы определяются параметрами состояния аналогично тому, как в математике значения функции определяется значениями её переменных. Для того, чтобы система была полностью охарактеризована (то есть, чтобы можно было определить все её термодинамические свойства), необходимо знать термическое и калорическое уравнения состояния. В феноменологической термодинамике, эту информацию берут из опыта.

Важнейшим объектом исследования в термодинамике является *идеальный газ*. Его термическое и калорическое уравнения состояния были определены примерно к середине 19 века на основе экспериментального изучения свойств реальных газов. В то время условия экспериментов были ограничены невысокими давлениями и не очень низкими температурами, и точность получаемых результатов была относительно невелика. Поэтому удалось выяснить только главные характеристики поведения газов, обусловленные пренебрежимо малым размером молекул по сравнению с объёмом системы, их хаотическим движением, и практическим отсутствием взаимодействия между молекулами. Более тонкие эффекты, связанные с отклонениями от идеальности в реальном газе (влияние собственных размеров молекул и межмолекулярных взаимодействий), остались незамеченными. Термическое уравнение состояния идеального газа получено путем обобщения газовых законов Бойля – Мариотта, Гей-Люссака и Шарля, и имеет вид

$$PV = RT,$$

где V – мольный объём газа,

$$R = 8.3145 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}$$

– универсальная газовая постоянная.

Принципиальные сведения о калорическом уравнении состояния идеального газа выяснены в результате опытов Дж. П. Джоуля и аналогичных экспериментов других исследователей. Джоуль показал, что энергия идеального газа (на самом деле, разреженного реального газа) не зависит от занимаемого им объёма. Рассмотрим I-й закон термодинамики для закрытой системы, содержащей газ. Когда он расширяется без совершения внешней работы, имеем $W = 0$. Если энергия газа не зависит от объёма, то $\Delta U = 0$. Но тогда должно быть и $Q = 0$. Таким образом, если энергия газа не зависит от объёма, то при его расширении внутри закрытой системы без совершения внешней работы теплота не выделяется и не поглощается.

Принципиальная схема опытов Джоуля показана на рис.8. В одном из баллонов находился воздух при давлении 22 атм, другой был пустым. При открывании соединительных кранов, воздух расширялся в пустой баллон, но температура ванны с водой всегда оставалась неизменной. В других экспериментах, схема установки был изменена: баллоны и краны поместили в свои отдельные термостаты. При расширении газа, температура ванны с баллоном, изначально содержащим воздух, понижалась примерно на $0.6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{кг}$, с изначально пустым баллоном – повышалась на $0.6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{кг}$, температура ванны с кранами практически не изменялась. Таким образом, расширение газа внутри закрытой системы без совершения работы не сопровождается выделением или поглощением теплоты. Это свидетельствует о том, что внутренняя энергия газа при этом не изменяется, то есть, она не зависит от объёма.

Термодинамическое определение идеального газа состоит из двух утверждений, полученных путем обобщения опытных данных: 1) идеальный газ имеет термическое уравнение состояния $PV = nRT$; 2) внутренняя энергия идеального газа U зависит только от температуры, и не зависит от объёма (или давления), $U = U(T)$. *Замечание:* Согласно молекулярно-кинетическим представлениям, идеальный газ представляет собой совокупность невзаимодействующих молекул – материальных точек (размерами и взаимодействием молекул газа пренебрегают, учитывают лишь их упругие соударения со стенками сосуда). Внутренняя энергия идеального газа определяется кинетической энергией его частиц. С помощью стати-

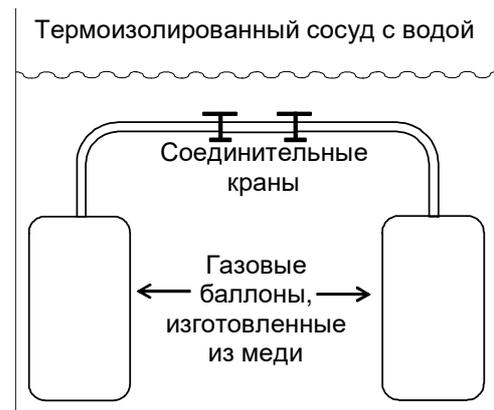


Рис. 8. Принципиальная схема установки в опыте Дж. П. Джоуля по установлению независимости энергии газа от объёма.

стической физики, из этих представлений можно получить уравнение состояния $pV = nRT$, и показать, что внутренняя энергия является функцией только температуры.

Задача. Условие. Получите соотношение между теплоемкостями C_P и C_V идеального газа.

Решение. Запишем определение энтальпии $H = U + pV$, и преобразуем его с использованием уравнению состояния $pV = RT$ (для 1 моль идеального газа):

$$H = U + RT. \quad (7)$$

Соотношение (7) показывает, что энтальпия идеального газа является функцией только температуры, аналогично внутренней энергии. Поэтому теплоемкости определяются для идеального газа не через частные, а прямые производные: $C_P = \frac{dH}{dT}$, $C_V = \frac{dU}{dT}$.

Продифференцируем выражение (7) по температуре:

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + R.$$

Таким образом, для идеального газа $C_P = C_V + R$. ■

1.8. ТЕПЛОТА, РАБОТА, ΔU И ΔH В ПРОЦЕССАХ С ИДЕАЛЬНЫМ ГАЗОМ

Задача. Условие. Докажите, что в любом процессе с идеальным газом (с постоянной теплоемкостью C_V) изменения внутренней энергии и энтальпии определяются выражениями $\Delta U = C_V \Delta T$, $\Delta H = C_P \Delta T$.

Решение. Выберем в качестве независимых параметров состояния температуру и объём. Рассмотрим произвольный процесс в газе, и изобразим его ход на плоскости $T - V$ (рис. 9, кривая 1–3). Требуется определить изменение внутренней энергии в процессе 1–3. Воспользуемся тем, что внутренняя энергия – это функция состояния, её изменение не зависит от пути перехода. Поэтому вместо сложного пути (1–3), рассмотрим путь (1–2–3), состоящий из изохоры (1–2) и изотермы (2–3), для которого найти изменение внутренней энергии намного легче:

$$\Delta U = C_V \Delta T + 0 = C_V \Delta T.$$

Для любого процесса в газе, переход от начального к конечному состоянию можно всегда осуществить с помощью комбинации изохорного и изотермического процессов. Поэтому для идеального газа всегда

$$\Delta U = C_V \Delta T,$$

где ΔT – разность температур между конечным и начальным состояниями.

Аналогично доказывается, что $\Delta H = C_P \Delta T$. Для этого надо рассмотреть какой-либо процесс в переменных $T - p$, и осуществить переход от начального к конечному состоянию с помощью изобары и изотермы. ■

Используя доказанное утверждение и полученные выше формулы работы различных процессов, и основываясь на I-м законе термодинамики, можно записать выражения Q , W , ΔU и ΔH для различных процессов в идеальном газе, представленные в табл. 2. Для выражения работы в адиабатном процессе через давление и объём, необходимо иметь уравнение адиабаты идеального газа, которое выводится в следующем разделе.

1.9. УРАВНЕНИЕ АДИАБАТЫ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Как известно, состояние однокомпонентной и однофазной системы полностью определяется двумя независимыми параметрами (p , V), (p , T), или (V , T). Если в газе осуществляется процесс, в котором значение одного из независимых параметров состояния зафиксировано (изохорный $V = \text{const}$, изобарный $p = \text{const}$, или изотермический $T = \text{const}$), то ход процесса описывается изменением единственной переменной.

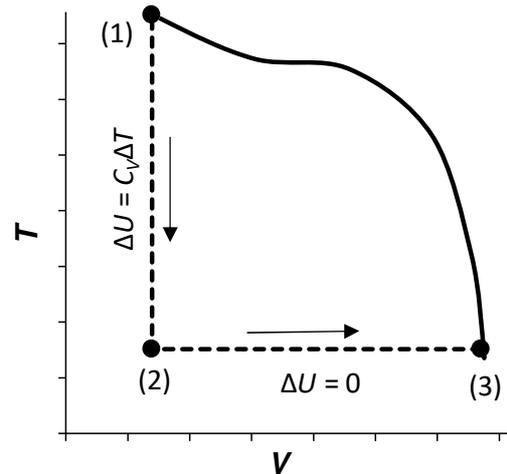


Рис. 9. Различные пути перехода из состояния (1) в состояние (3) на диаграмме T - V .

Табл.2. Выражения работы, теплоты, ΔU и ΔH для различных процессов с 1 моль идеального газа с постоянной теплоемкостью

Процесс	W	Q	ΔU	ΔH
Изохорный $V = \text{const}$	0	ΔU	$C_V(T_2 - T_1)$	$= \Delta U + V(p_2 - p_1) =$ $= C_V(T_2 - T_1) + R(T_2 - T_1)$ $= C_P(T_2 - T_1)$
Изобарный $p = \text{const}$	$p(V_2 - V_1)$	ΔH	$= \Delta H - p(V_2 - V_1) =$ $= C_P(T_2 - T_1) - R(T_2 - T_1)$ $= C_V(T_2 - T_1)$	$C_P(T_2 - T_1)$
Равновесный изотермический $T = \text{const}$	$RT \ln (V_2/V_1)$	$= W =$ $= RT \ln (V_2/V_1)$	0	0
Неравновесный (*) изотермический $T = \text{const}$	$p^{ex} (V_2' - V_1)$	$= W =$ $= p^{ex} (V_2' - V_1)$	0	0
Равновесный адиабатный $\delta Q = 0$	$= -\Delta U = C_V(T_1 - T_2) =$ $= (p_1 V_1 - p_2 V_2) / (\gamma - 1)$	0	$C_V(T_2 - T_1)$	$C_P(T_2 - T_1)$
Неравновесный (*) адиабатный $\delta Q = 0$	$p^{ex} (V_2' - V_1) =$ $= -\Delta U = C_V(T_1 - T_2)$	0	$C_V(T_2 - T_1)$	$C_P(T_2 - T_1)$

(*) Неравновесное расширение осуществляется против постоянного внешнего давления p^{ex} , от начального объёма V_1 до конечного объёма V_2' .

Например, в изотермическом процессе при $T = \text{const}$, в качестве независимой переменной можно рассматривать объём V , а давление (зависимая переменная) определяется из уравнения состояния $p = \varphi(V, T)$. Важно отметить, что в упомянутых процессах система обменивается теплотой с окружающей средой, и при этом количество поглощенной системой теплоты является функцией параметров состояния.

В адиабатном процессе, на систему накладывается условие отсутствия теплообмена с окружающей средой, $\delta Q \equiv 0$, и при этом ход процесса также определяется только одной независимой переменной. Зависимые переменные находят из уравнения состояния и *уравнения адиабаты* – еще одного соотношения, связывающего параметры состояния в процессе с $\delta Q \equiv 0$. Например, если в адиабатном процессе в качестве независимого параметра выбран объём V , то зависимыми параметрами являются давление p и температура T , которые можно рассчитать из уравнения состояния и уравнения адиабаты. Выведем *уравнение адиабаты идеального газа*.

Мы рассматриваем равновесный процесс в простой газовой системе, и I-й закон термодинамики имеет вид

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

По определению, в адиабатном процессе справедливо условие $\delta Q \equiv 0$, поэтому выражение I-го закона преобразуется,

$$dU = -pdV.$$

С учетом того, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, для её дифференциала можно записать $dU = C_v dT$, откуда

$$C_v dT = -pdV. \quad (8)$$

Выразим давление из уравнения состояния, $p = RT/V$, подставим в (8) и получим дифференциальное уравнение

$$C_v dT = -\frac{RT}{V} dV,$$

или

$$\frac{C_v}{T} dT = -\frac{R}{V} dV, \quad (9)$$

связывающее температуру и давление в адиабатном процессе с идеальным газом. Правая и левая части соотношения (9) зависят каждая только от одной переменной: левая – от T , правая – от V . Таким образом, переменные разделены, и можно выполнить интегрирование. В результате имеем

$$C_V \ln T = -R \ln V + \text{const},$$

или

$$T^{C_V} V^R = \text{const}_1. \quad (10)$$

Это и есть искомое уравнение адиабаты идеального газа.

С учетом того, что для любого равновесного процесса в идеальном газе справедливо уравнение состояния $pV = RT$, уравнение адиабаты можно записать в двух других равносильных формах. Подставляя в (10) $T = pV/R$, и учитывая, что для идеального газа $C_P = C_V + R$, получаем уравнение адиабаты

$$p^{C_V} V^{C_P} = \text{const}_2. \quad (11)$$

Заменяя в (11) $V = RT/p$, имеем

$$T^{C_P} p^{-R} = \text{const}_3.$$

Показатели степеней в уравнениях адиабаты идеального газа можно выразить через отношение теплоемкостей $\gamma \equiv C_P/C_V$, называемое *показателем адиабаты*. Соответствующие формы уравнения адиабаты идеального газа имеют вид

$$\begin{aligned} TV^{\gamma-1} &= \text{const}'_1, \\ pV^\gamma &= \text{const}'_2, \\ T^\gamma p^{1-\gamma} &= \text{const}'_3. \end{aligned} \quad (12)$$

Задача. Условие. Получите выражения работы, совершаемой закрытой системой при адиабатическом расширении содержащегося в ней 1 моль идеального газа с постоянной теплоемкостью.

Решение. А) *Выражение работы на основе I-го закона термодинамики.* Для адиабатического процесса в закрытой системе, I-й закон термодинамики имеет вид

$$\Delta U = -W.$$

Так как мы рассматриваем идеальный газ, для которого внутренняя энергия зависит только от температуры, и теплоемкость по условию постоянная, то

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1).$$

Здесь T_1 – температура в начальном состоянии системы, T_2 – в конечном. Таким образом, выражение работы

$$W = C_V(T_1 - T_2). \quad (13)$$

Следует отметить, что формула (13) справедлива и для равновесного, и для неравновесного адиабатических процессов.

Б) *Выражение работы с помощью уравнения адиабаты идеального газа.* Воспользуемся общей формулой для работы расширения

$$W = \int_{(1)}^{(2)} p \, dV.$$

В нашем процессе зависимость давления от объёма определяется уравнением адиабаты (12):

$$p = \frac{\text{const}}{V^\gamma}$$

(постоянную const мы записали без индексов). Проинтегрируем выражение работы:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\text{const}}{V^\gamma} \, dV = \frac{\text{const}}{-\gamma+1} (V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1}) = \frac{1}{\gamma-1} \left(\frac{\text{const}}{V_1^{\gamma-1}} - \frac{\text{const}}{V_2^{\gamma-1}} \right).$$

При выполнении дальнейших преобразований, выразим постоянную const с помощью (12):

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma = \text{const}.$$

В результате имеем

$$W = \frac{1}{\gamma-1} \left(\frac{p_1 V_1^\gamma}{V_1^{\gamma-1}} - \frac{p_2 V_2^\gamma}{V_2^{\gamma-1}} \right) = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma-1}. \quad (14)$$

Уравнение адиабаты (12) получено для равновесного процесса. Поэтому выражение работы (14) справедливо только для равновесного адиабатического процесса в идеальном газе. Нетрудно показать, что для такого процесса формулы работы (13) и (14) равносильны. ■

ГЛАВА 2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

2.1. СВОЙСТВА ГАЗОВ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Уравнение состояния (более точно, *термическое уравнение состояния*) – это соотношение, которое связывает между собой температуру, давление и объём вещества, находящегося в состоянии термодинамического равновесия:

$$F(p, V, T) = 0.$$

В термодинамике уравнение состояния имеет огромное значение. Это обусловлено тем, что термическое уравнение состояния, наряду с зависимостью внутренней энергии или теплоемкости от температуры (калорическим уравнением состояния), позволяет найти все термодинамические свойства вещества, то есть, полностью характеризуют его с термодинамической точки зрения. Уравнение состояния, во-первых, позволяет найти давление, объём или температуру вещества, если заданы два других параметра состояния. Во-вторых, уравнение состояния полностью определяет и позволяет рассчитать зависимости от давления или объёма (при $T = \text{const}$) различных термодинамических функций (U, H, S, F, G, C_V, C_P и пр.). Уравнение состояния вещества устанавливают эмпирически, путем обработки большого массива экспериментальных данных по p - V - T свойствам. Кроме того, его можно получить методами статистической термодинамики, в форме вириального уравнения состояния.

Важнейшим и наиболее простым является уравнение состояния идеального газа:

$$\text{для 1 моль } pV_m = RT, \quad \text{для } n \text{ моль } pV = nRT.$$

Определение понятия «идеальный газ» и эмпирическое обоснование его уравнения рассмотрены в предыдущей главе. Вид изотерм идеального газа (зависимостей давления от объёма при $T = \text{const}$) в обычных и логарифмических координатах показан на рис. 10.

На рис. 11 сравниваются изотермы идеального газа и реального вещества – водяного пара и жидкой воды.

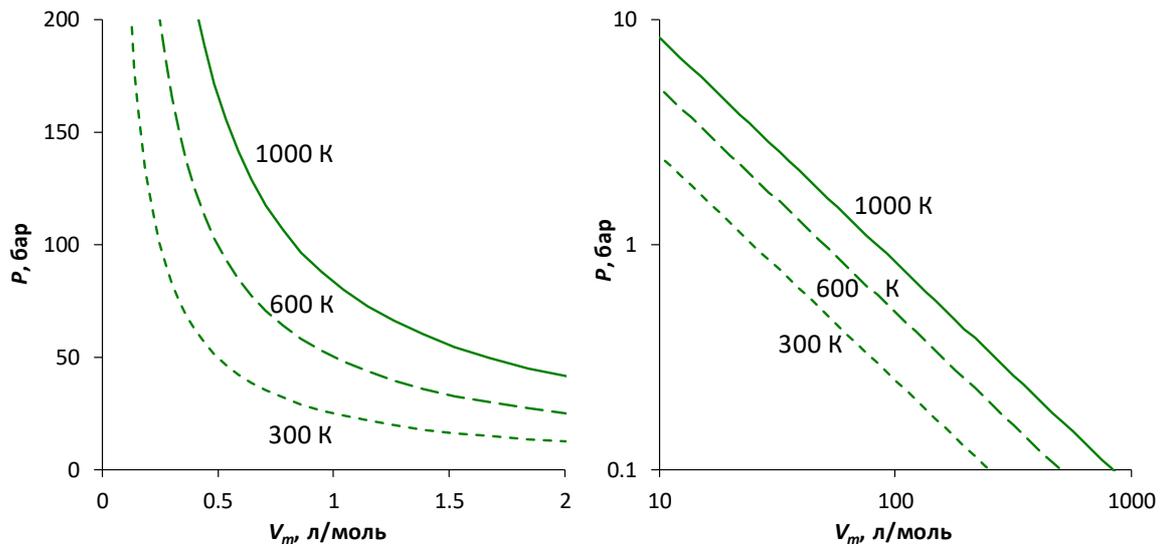


Рис. 10. Изотермы идеального газа в обычных (слева) и логарифмических (справа) координатах.

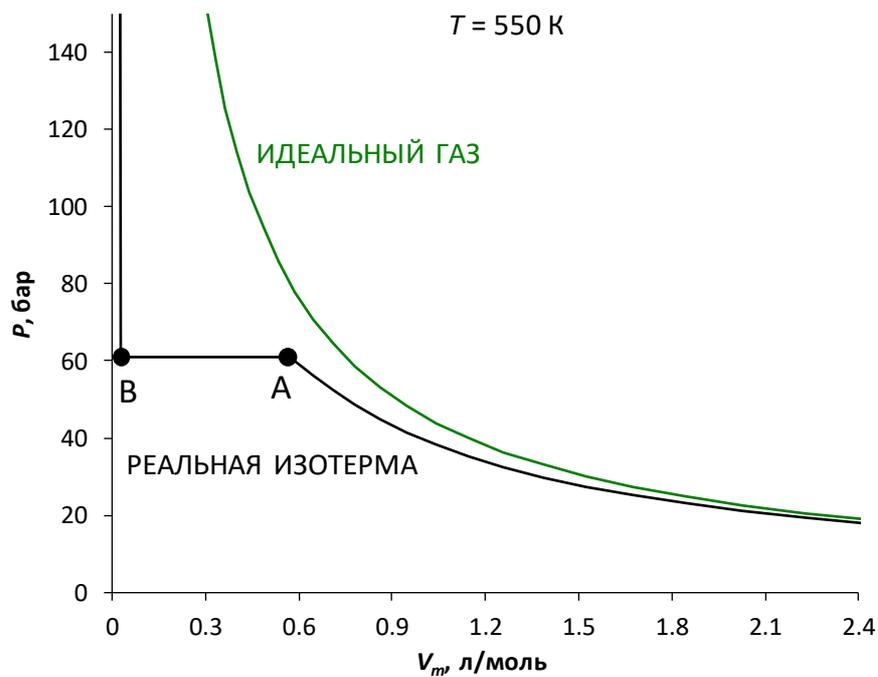


Рис. 11. Реальная изотерма воды и изотерма идеального газа при аналогичных значениях параметров состояния.

Можно сделать вывод, что чем ниже давление и выше температура, тем лучше уравнение идеального газа описывает реальные газы. Однако при высоких давлениях и пониженных температурах раз-

ница между p - V - T свойствами идеального и реального газа становится существенной. Кроме того, уравнение идеального газа в принципе не может описать переход газа в жидкость.

Если при постоянной температуре уменьшать объём, занимаемый газом, то сначала происходит простое сжатие газа, сопровождающееся возрастанием давления. Однако начиная с некоторой величины V (точка А на рис. 11) начинают образовываться капельки жидкой фазы. При этом в системе устанавливается постоянное давление, а уменьшение объёма системы сопровождается исчезновением газовой фазы и увеличением количества жидкости. Когда весь газ превратится в жидкость (точка В), уменьшение объёма будет приводить к сжатию жидкости. По сравнению с газом, жидкость практически несжимаема, и поэтому даже малое снижение объёма отвечает очень сильному возрастанию давления.

На рис. 12 показаны реальные изотермы жидкой воды и водяного пара в логарифмических координатах при различных температурах. Изотерма идеального газа представляется прямой линией

$$\lg p + \lg V = \lg \text{const.}$$

В том масштабе, который выбран на рисунке, она должна быть убывающей прямой с углом наклона 45° . Видно, что реальная зависимость $p(V)$ хорошо описывается изотермой идеального газа лишь при малых p и высоких T .

Двухфазная область (с горизонтальными участками изотерм), отвечающая совместному существованию жидкой и газообразной воды, ограничена синей пунктирной линией. Она реализуется не при всех температурах, а только если температура системы ниже так называемой *критической температуры* $T_{\text{кр}}$. По мере роста температуры, уменьшается разница между молярными объёмами находящихся в равновесии жидкой ($V_m^{\text{ж}}$) и газовой фаз ($V_m^{\text{газ}}$). При $T = T_{\text{кр}}$ эти величины становятся равны друг другу, $V_m^{\text{ж}}_{\text{кр}} = V_m^{\text{газ}}_{\text{кр}} = V_{m \text{кр}}$, и двухфазный отрезок на изотерме стягивается в точку, называемую *критической точкой*. При $T > T_{\text{кр}}$ различие между жидкостью и газом исчезает, двухфазная область отсутствует. Так как

критическая точка является верхним пределом двухфазной области, в которой давление не зависит от объёма при $T = \text{const}$, в ней еще выполняется условие $(\partial p / \partial V)_T = 0$; выше $T_{\text{кр}}$, $(\partial p / \partial V)_T > 0$ при всех значениях объёма.

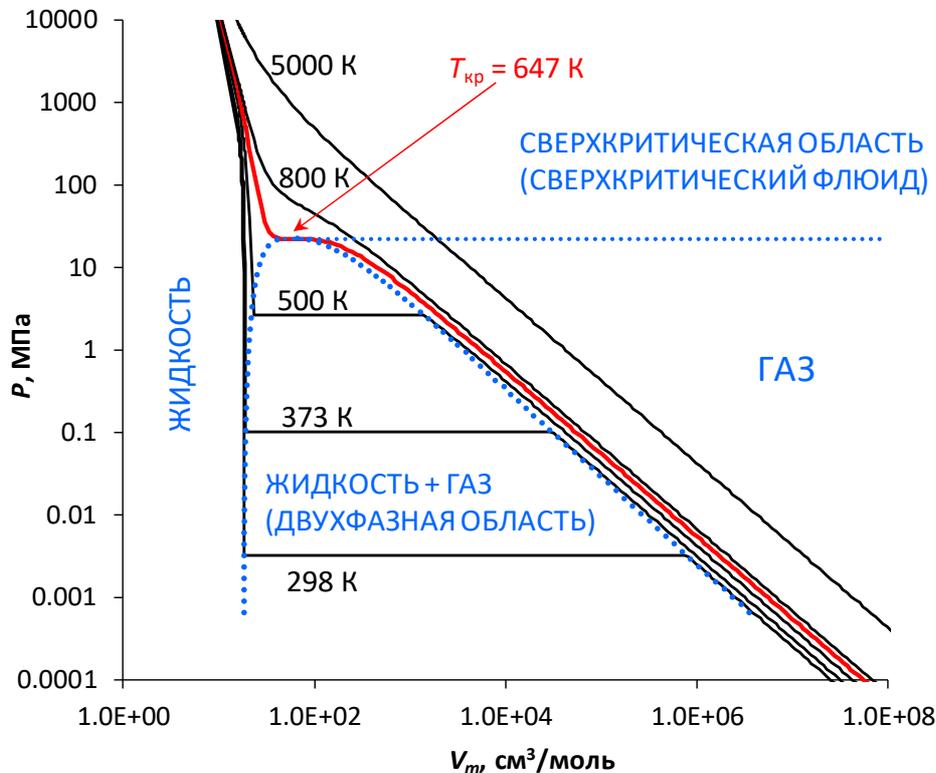


Рис. 12. Реальные изотермы жидкой воды и водяного пара в логарифмических координатах

Область, для которой давления и температуры больше критических значений (где одновременно выполняются условия $p > p_{\text{кр}}$, $T > T_{\text{кр}}$), соответствует *сверхкритической жидкости* (*сверхкритическому флюиду*). Свойства сверхкритического флюида являются промежуточными между свойствами газа и жидкости. В частности, его вязкость существенно меньше вязкости обычных жидкостей. Поэтому сверхкритические CO_2 и H_2O являются эффективными растворителями, и при этом их можно легко отделить от целевого продукта путем понижения давления.

Если газ находится при температуре выше $T_{\text{кр}}$, то его нельзя превратить в жидкость путем сжатия. Например, сколько бы ни

сжимать газообразный водород ($T_{кр} = 33 \text{ К}$) при комнатной температуре ($\sim 293 \text{ К}$), жидкий водород получить не удастся. Жидкий водород можно получить, если только исходный газ имеет температуру менее $T_{кр} = 33 \text{ К}$.

Визуально наблюдать прохождение критической точки и переход вещества в сверхкритическое состояние можно с помощью простого эксперимента, в котором производится нагрев толстостенной стеклянной ампулы, содержащей жидкость (например, диэтиловый эфир) и небольшое количество пара над ней. При повышении температуры, количество пара возрастает, и поверхность раздела жидкость - пар медленно смещается вниз. В окрестности критической температуры произойдет помутнение содержимого ампулы, и поверхность раздела внезапно исчезнет. Это соответствует переходу в сверхкритическую область. При дальнейшем повышении температуры, все содержимое ампулы представляет собой однородное прозрачное вещество – сверхкритический флюид.

Для более адекватного описания p - V - T свойств реальных газов используют *уравнения состояния реальных газов*. Большинство этих уравнений можно рассматривать как исправленные уравнения состояния идеального газа, содержащие эмпирические поправочные слагаемые. Самое простое уравнение состояния реального газа имеет вид

$$p(V_m - b) = RT.$$

Поправка b учитывает собственный объём молекул.

Наиболее известным уравнением состояния реального газа является уравнение ван-дер-Ваальса:

$$\text{для 1 моль газа } \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT, \quad (1)$$

$$\text{для } n \text{ моль } \left(p + n^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT.$$

Оно является двухпараметрическим уравнением (содержит два эмпирических коэффициента a и b), и соответствует молекулярно-кине-

тической модели газа в виде слабо притягивающихся упругих шаров (сравните с моделью идеального газа – невзаимодействующие материальные точки). Слагаемое a/V^2 , внутреннее давление, отвечает взаимному притяжению молекул, коэффициент b имеет смысл учетверенного объёма молекулы газа.

Предложено множество эмпирических уравнений состояния реальных газов, различающихся видом, числом коэффициентов, точностью и областью применения. Информацию о них можно легко найти в различных источниках. Мы будем рассматривать только некоторые одно- и двухпараметрические уравнения, а также вириальное уравнение.

Единственным уравнением состояния, которое может быть строго выведено теоретически с помощью статистической механики, является *вириальное уравнение* состояния. Для 1 моль газа, оно имеет вид:

$$pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + D/V_m^3 + \dots),$$

где B, C, D, \dots - второй, третий, четвертый (и так далее) *вириальные коэффициенты*. Для чистых газов, вириальные коэффициенты являются функциями только температуры. Учет парного взаимодействия молекул приводит ко второму вириальному коэффициенту, учет тройного взаимодействия – к третьему, и т.д.

Задача. Условие. Получите соответствие между вириальными коэффициентами и коэффициентами a и b уравнения ван-дер-Ваальса (1).

Решение. Преобразуем уравнение ван-дер-Ваальса (1). Раскроем скобки:

$$pV_m - pb + \frac{a}{V_m} - \frac{ab}{V_m^2} = RT,$$

во втором слагаемом выразим p через V и T , опять раскроем скобки:

$$pV_m - \frac{RTb}{V_m - b} + \frac{ab}{V_m^2} + \frac{a}{V_m} - \frac{ab}{V_m^2} = RT,$$

и приведем уравнение к виду, похожему на вириальное уравнение:

$$pV_m - \frac{RTb}{V_m - b} + \frac{a}{V_m} = RT \quad \Rightarrow \quad pV_m = RT\left(1 + \frac{b}{V_m - b}\right) - \frac{a}{V_m} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad pV_m = RT \frac{b}{V_m - b} - \frac{a}{V_m} \Rightarrow \quad pV_m = RT \frac{1}{1 - b/V_m} - \frac{a}{V_m}.$$

Дробь $\frac{1}{1 - b/V_m}$ представляет собой сумму бесконечной убывающей геометрической прогрессии со знаменателем b/V_m :

$$\frac{1}{1 - b/V_m} = 1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{b}{V_m}\right)^3 + \dots$$

В результате, получим уравнение ван-дер-Ваальса в виде, аналогичном вириальному уравнению

$$pV_m = RT \left(1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{b}{V_m}\right)^3 + \dots\right).$$

Приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях V_m в обоих уравнениях, имеем

$$B = b - \frac{a}{RT}, \quad C = b^2, \quad D = b^3, \dots$$

Соотношение $B = b - a/RT$ оказывается пригодным для приближенных количественных расчетов. Равенства $C = b^2$, $D = b^3$, ... устанавливают очень грубое соответствие, не учитывают температурную зависимость вириальных коэффициентов, и не могут быть использованы для каких-либо количественных оценок. ■

На рис. 13 показаны изотермы при 550 К для идеального газа, реального водяного пара и жидкой воды, а также для газа ван-дер-Ваальса с коэффициентами $a = 0.5535 \text{ Па м}^6 \text{ моль}^{-2}$ и $b = 3.048 \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$, соответствующими воде. Рисунок отражает общий случай: изотермы Ван-дер-Ваальса хорошо совпадают с реальными изотермами газа и качественно правильно соответствуют изотермам реальной жидкости. Однако в двухфазной области изотермы ван-дер-Ваальса имеют S-образный вид (показано пунктирной линией), что не согласуется с видом реальных изотерм. Более того, внутри двухфазной области существует интервал, внутри которого изотермы

ван-дер-Ваальса характеризуются отрицательной производной давления по объёму, $(\partial p/\partial V)_T < 0$, что не имеет физического смысла. Следует отметить, что такие особенности характерны для всех уравнений состояния, которые являются кубическими относительно объёма.

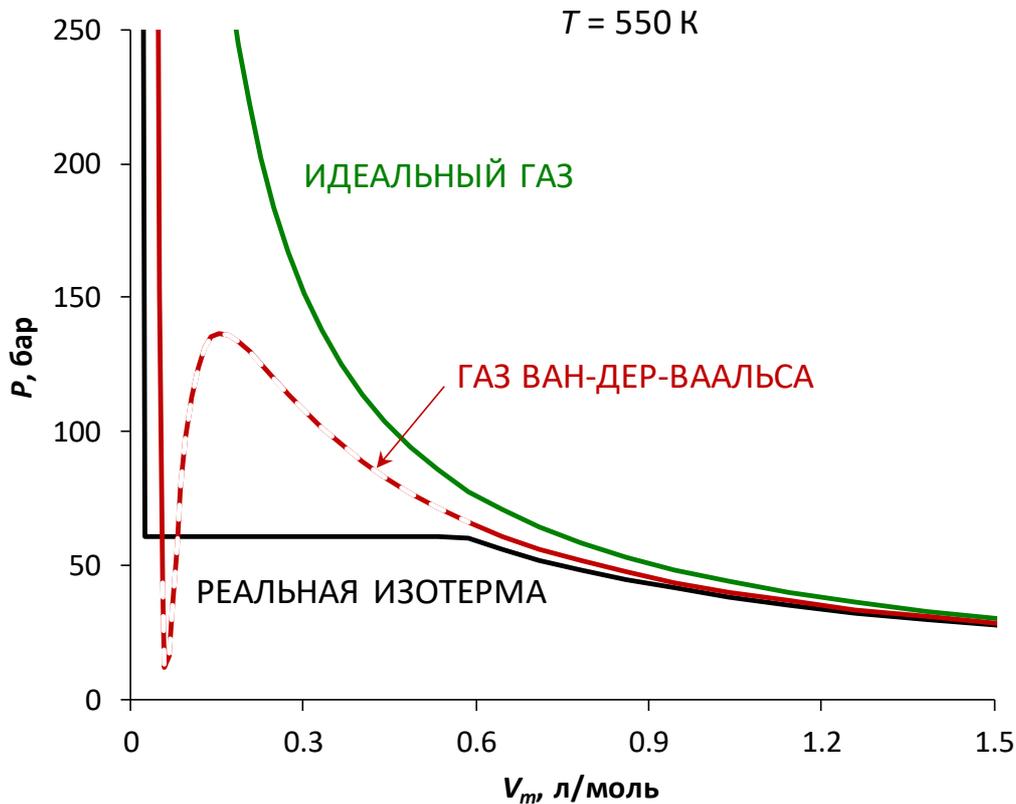


Рис. 13. Реальная и расчетные изотермы воды при аналогичных значениях параметров состояния

Уравнение ван-дер-Ваальса можно преобразовать к виду

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \frac{a}{p}V_m - \frac{ab}{p} = 0. \quad (2)$$

Таким образом, оно является кубическим уравнением относительно объёма, и относится к классу кубических уравнений состояния. При $p = \text{const}$, $T = \text{const}$, уравнение ван-дер-Ваальса (2) может иметь либо три различных действительных корня, либо три совпадающих, либо только один действительный корень (и два мнимых) (см. рис. 14). Двухфазной области, при $T < T_{\text{кр}}$, отвечают три различных действительных корня. При этом между наибольшими и

наименьшими корнями расположены точки максимума, перегиба и минимума функции $p(V)$. Отметим, что в точках экстремума равна нулю первая производная функции: $(\partial p/\partial V)_T = 0$, в точке перегиба равна нулю вторая производная $(\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$.

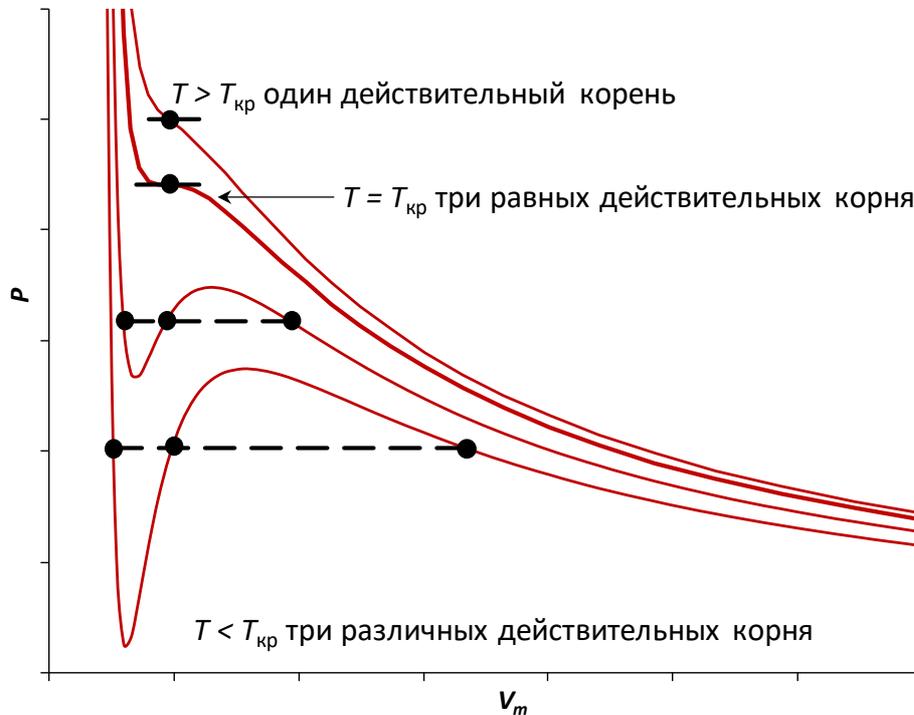


Рис. 14. Изотермы ван-дер-Ваальса при различных температурах. Точками показаны корни уравнения (2) для постоянных значений давления, отвечающих двухфазной области при заданной температуре

По мере роста температуры, двухфазная область сужается; длина отрезка между наибольшим и наименьшим корнями (2), содержащего точки экстремума и перегиба, уменьшается. При $T = T_{кр}$ отрезок стягивается в одну точку – критическую точку. В ней одновременно выполняются условия минимума, максимума и перегиба функции $p(V)$:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T=T_{кр}} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right|_{T=T_{кр}} = 0. \quad (3)$$

При $T > T_{кр}$ уравнение (2) имеет один действительный корень; функция $p(V)$ является строго убывающей и не имеет экстремумов и точек перегиба.

2.2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ В ПРИВЕДЕННОМ ВИДЕ

Уравнение ван-дер-Ваальса, как и вообще все двухпараметрические уравнения состояния, имеет очень интересную особенность. С помощью условий экстремума и перегиба в критической точке, оно может быть преобразовано к форме, содержащей только безразмерные параметры состояния и, что очень важно, не содержащей коэффициентов, характеризующих конкретное вещество. Покажем это. Запишем уравнение ван-дер-Ваальса (1) как функцию $p(V, T)$ и найдем её частные производные по объёму:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad (4)$$

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}, \quad (5)$$

$$\left. \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right|_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}. \quad (6)$$

Здесь и далее в этом разделе, мольный объём будем обозначать « V », без индекса « m ».

В критической точке уравнение (4) также выполняется, а производные (5-6) равны нулю:

$$p_{кр} = \frac{RT_{кр}}{V_{кр}-b} - \frac{a}{V_{кр}^2}, \quad (7)$$

$$\frac{-RT_{кр}}{(V_{кр}-b)^2} + \frac{2a}{V_{кр}^3} = 0, \quad (8)$$

$$\frac{2RT_{кр}}{(V_{кр}-b)^3} - \frac{6a}{V_{кр}^4} = 0. \quad (9)$$

Перепишем уравнения (8) и (9) в виде

$$\frac{RT_{кр}}{(V_{кр}-b)^2} = \frac{2a}{V_{кр}^3}, \quad (10)$$

$$\frac{2RT_{кр}}{(V_{кр}-b)^3} = \frac{6a}{V_{кр}^4}. \quad (11)$$

Уравнения (7), (10) и (11) позволяют выразить коэффициенты a и b , а также и универсальную газовую постоянную R , через значения критических параметров $p_{кр}$, $V_{кр}$ и $T_{кр}$. Решение системы уравнений (7, 10, 11) относительно неизвестных a , b , R выполним в два этапа. *Первый этап (выражение a и b из уравнений (10-11)).* Разделим (10) на (11):

$$\frac{V_{кр} - b}{2} = \frac{V_{кр}}{3},$$

откуда получим

$$V_{кр} = 3b, \quad (12)$$

$$b = V_{кр}/3. \quad (13)$$

Подставим (13) в (10):

$$\frac{9RT_{кр}}{4V_{кр}^2} = \frac{2a}{V_{кр}^3}, \quad (14)$$

и выразим из (14) коэффициент a :

$$a = \frac{9}{8}RT_{кр}V_{кр}. \quad (15)$$

Второй этап (выражение R и a с использованием уравнения (7)).

Подставим формулы для коэффициентов a и b (13) и (15) в уравнение (7):

$$\begin{aligned} p_{кр} &= \frac{RT_{кр}}{V_{кр} - V_{кр}/3} - \frac{9RT_{кр}}{8V_{кр}} = \frac{3RT_{кр}}{2V_{кр}} - \frac{9RT_{кр}}{8V_{кр}} = \\ &= \frac{3RT_{кр}}{8V_{кр}}. \end{aligned} \quad (16)$$

Выразим из (16) газовую постоянную

$$R = \frac{8p_{кр}V_{кр}}{3T_{кр}}. \quad (17)$$

С учетом (17), формула коэффициента a (15) примет вид

$$a = 3p_{кр}V_{кр}^2. \quad (18)$$

Теперь подставим формулы для a , b и R (18), (13) и (17) в исходное уравнение (1), чтобы получить выражение уравнения ван-дер-Ваальса, не содержащее a , b и R :

$$\left(p + \frac{3p_{кр}V_{кр}^2}{V^2}\right) \left(V - \frac{V_{кр}}{3}\right) = \frac{8p_{кр}V_{кр}}{3T_{кр}} T. \quad (19)$$

Разделив (19) на произведение $p_{кр}V_{кр}$, придем к соотношению

$$\left(\frac{p}{p_{кр}} + \frac{3V_{кр}^2}{V^2}\right) \left(\frac{V}{V_{кр}} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \frac{T}{T_{кр}}. \quad (20)$$

Перейдем в уравнении (20) к новым, *приведенным* параметрам состояния. Определим их следующим образом:

$$\text{приведенное давление } \pi = p/p_{кр},$$

$$\text{приведенный объём } \varphi = V/V_{кр},$$

$$\text{приведенная температура } \tau = T/T_{кр}.$$

В результате получим *приведенное уравнение состояния* ван-дер-Ваальса

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right) \left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \tau.$$

Аналогичным образом могут быть получены в приведенном виде и другие двухпараметрические уравнения состояния (табл. 3).

2.3. ЗАКОН СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Можно заметить, что двухпараметрическое уравнение состояния в приведенном виде не содержит каких-либо индивидуальных постоянных, то есть, имеет одну и ту же форму для всех веществ – справедливо для любого вещества. Отвлекаясь от конкретного вида двухпараметрического уравнения состояния (любое из них является приближенным), можно сделать обобщение, что для всех веществ зависимость $\varphi = f(\pi, \tau)$, или $F(\varphi, \pi, \tau) = 0$ одна и та же. Точное двухпараметрическое уравнение состояния можно и не отыскивать, надо лишь построить зависимости $\varphi = f(\pi, \tau)$ для хорошо изученного вещества, и для всех других веществ эта зависимость будет такой же.

Табл. 3. Примеры двухпараметрических уравнений состояния в исходном и приведенном виде.

ван-дер-Ваальса	Бертло	Редлиха - Квонга
$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$	$\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$	$\left(p + \frac{a}{T^{1/2}V(V + b)}\right)(V - b) = RT$
$a = 3p_{кр} V_{кр}^2$	$a = 3p_{кр} T_{кр} V_{кр}^2$	$a = 3.847 \cdot p_{кр} T_{кр}^{1/2} V_{кр}^2$
$b = V_{кр}/3$	$b = V_{кр}/3$	$b = V_{кр}/3.8473221$
$R = \frac{8p_{кр} V_{кр}}{3T_{кр}}$	$R = \frac{8p_{кр} V_{кр}}{3T_{кр}}$	$R = \frac{3p_{кр} V_{кр}}{T_{кр}}$
$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau$	$\left(\pi + \frac{3}{\tau\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau$	$\left[\pi + \frac{3.847}{\tau^{1/2}\varphi\left(\varphi + \frac{1}{3.847}\right)}\right] \times \left(\varphi - \frac{1}{3.847}\right) = 3\tau$

Таким образом будет решена проблема уравнения состояния реального газа, то есть, мы будем иметь количественную связь между φ , π , τ для любого вещества.

На основании таких рассуждений, был сформулирован **закон соответственных состояний**. *Соответственными* называются состояния веществ, имеющие одинаковые значения приведенных термодинамических величин π , φ , τ . **Формулировки закона соответственных состояний**: уравнения состояния различных веществ, записанные через приведенные термодинамические величины, совпадают; *или*: если два вещества имеют одинаковые значения двух приведенных параметров состояния (φ и π , или φ и τ , или π и τ), то и значение третьего приведенного параметра (τ , или π , или φ) также будет для них одинаковым.

Как известно, к безразмерному виду можно привести только такие системы алгебраических уравнений, в которых число коэффициентов не больше числа независимых уравнений. С учетом

свойств критической точки, в нашем случае число этих независимых уравнений равно трем: само уравнение состояния, и условия

$$(\partial p / \partial V)_{T=T_{кр}} = 0 \text{ и } (\partial^2 p / \partial V^2)_{T=T_{кр}} = 0.$$

В результате, к безразмерному виду можно привести только уравнения состояния, содержащие максимум три коэффициента. Двупараметрические уравнения состояния удовлетворяют этому условию: число коэффициентов в них равно трём, причем один из них – это универсальная газовая постоянная R , а два других коэффициента a и b характеризуют конкретное вещество. В то же время известно, что все двупараметрические уравнения состояния являются приближенными – точного двупараметрического уравнения состояния не существует. Поэтому, закон соответственных состояний также приближенный, он не является математически точным утверждением.

Тем не менее, для широкого класса веществ (неполярные или малополярные органические вещества) закон соответственных состояний с успехом используют для определения p - V - T свойств. Получаемые результаты являются приближенными, но в большинстве случаев имеют хорошую точность. В таких расчетах применяют закон соответственных состояний в форме обобщенной зависимости фактора сжимаемости от приведенных параметров состояния. Фактор сжимаемости Z для какого-либо газа определяется выражением

$$Z = \frac{pV}{RT}, \quad (21)$$

где V – мольный объём. Для идеального газа $Z \equiv 1$, для реальных газов величина Z обычно заключена в интервале от 0.2 до 5.

Согласно закону соответственных состояний, зависимость приведенного фактора сжимаемости $Z/Z_{кр}$ от приведенных давления и температуры,

$$\frac{Z}{Z_{кр}} = f(\pi, \tau),$$

является одной и той же для всех веществ. Известно, что почти для всех реальных веществ значения фактора сжимаемости в критической точке, $Z_{кр} = \frac{p_{кр} V_{кр}}{RT_{кр}}$, находятся в диапазоне от 0.20 до 0.33, а

для большинства малополярных органических соединений $Z_{кр} \approx 0.28$. В результате зависимость обычного фактора сжимаемости от приведенных давления и температуры,

$$Z = f(\pi, \tau),$$

также одинаковая (приближенно) для всех веществ. *Замечание:* упомянутая зависимость не выполняется для сильно полярных газов, а также для He и H₂.

Расчеты основываются на эмпирических графических зависимостях $Z = f(\pi, \tau)$, полученных путем обобщения данных по p - V - T свойствам нескольких сотен малополярных соединений, в основном органических. Принимается, что эти зависимости универсальные для всех веществ. Пусть требуется найти мольный объём какого-либо индивидуального вещества при заданных значениях давления и температуры. Первым шагом является определение соответствующих приведенных давления и температуры. Для этого нужны величины $p_{кр}$ и $T_{кр}$ для нашего вещества, которые необходимо взять из справочных таблиц. Когда π и τ известны, из графика $Z = f(\pi, \tau)$ находят значение Z , а затем по формуле (21) определяют величину объёма. Универсальные зависимости $Z = f(\pi, \tau)$ можно найти в литературе (см. например (Nelson, Obert 1954; Рид, Праусниц, Шервуд 1982)).

Задача. Условие. Определите мольный объём пара дифтордихлорметана CF₂Cl₂ при давлении 2 МПа (20 бар) и температуре 370 К, если известны справочные значения критических свойств CF₂Cl₂: $p_{кр} = 4.1361$ МПа и $T_{кр} = 385.12$ К.

Решение. А) *Расчет по закону соответственных состояний.*

Найдем значения приведенных давления и температуры:

$$\pi = \frac{p}{p_{кр}} = \frac{2}{4.1361} = 0.4835, \tau = \frac{T}{T_{кр}} = \frac{370}{385.12} = 0.9607.$$

Из универсальной зависимости $Z = f(\pi, \tau)$, имеющейся в литературе, определим величину фактора сжимаемости при этих параметрах:

$$Z = f(0.48, 0.96) = 0.775.$$

Рассчитаем мольный объём по формуле (21):

$$V = \frac{ZRT}{p} = \frac{0.775 \cdot 8.3145 \cdot 370}{2 \times 10^6} = 1.192 \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль} = 1.192 \text{ л/моль}.$$

Справочное значение мольного объёма CF_2Cl_2 при этих условиях 1.193 л/моль. Мы получили очень хорошее согласие со справочными данными.

Б) *Расчет по уравнению идеального газа,*

$$V = \frac{RT}{p} = \frac{8.3145 \cdot 370}{2 \times 10^6} = 1.538 \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль} = 1.538 \text{ л/моль},$$

дает значение, которое на ~25% отличается от справочного.

В) *Расчет по уравнению ван-дер-Ваальса.*

Для того, чтобы воспользоваться уравнением ван-дер-Ваальса, необходимо иметь значения коэффициентов a и b . Для CF_2Cl_2 эти величины в справочниках отсутствуют, но их можно вычислить, если известны $p_{\text{кр}}$ и $T_{\text{кр}}$. Выше получены формулы (15) и (13):

$$a = \frac{9}{8} RT_{\text{кр}} V_{\text{кр}}. \quad (15)$$

$$b = V_{\text{кр}}/3. \quad (13)$$

Исключим из них $V_{\text{кр}}$ с помощью соотношения

$$R = \frac{8p_{\text{кр}}V_{\text{кр}}}{3T_{\text{кр}}}. \quad (17)$$

В результате имеем $a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_{\text{кр}}^2}{p_{\text{кр}}} = 1.046 \text{ Па м}^6 \text{ моль}^{-2}$,

$$b = \frac{RT_{\text{кр}}}{8p_{\text{кр}}} = 9.677 \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Теперь необходимо решить уравнение ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

при заданных значениях a , b , p , T . Это кубическое уравнение относительно объёма (см. (2)), и его решение требует применения специальных формул или численных методов. Его единственный действительный корень

$$V = 0.001249 \text{ м}^3/\text{моль} = 1.249 \text{ л/моль.}$$

Это отличается от справочного значения на $\sim 4\%$.

В) *Расчет по уравнению Редлиха - Квонга.*

Коэффициенты a и b уравнения Редлиха – Квонга определяются по известным формулам:

$$a = \frac{1}{9(2^{1/3} - 1)} \frac{R^2 T_{кр}^{2.5}}{p_{кр}} = 1.046 \text{ Па К}^{1/2} \text{ м}^6 \text{ моль}^{-2},$$

$$b = \frac{2^{1/3} - 1}{3} \frac{RT_{кр}}{p_{кр}} = 9.677 \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль.}$$

При заданных a , b , p , T , уравнение Редлиха - Квонга

$$\left(p + \frac{a}{T^{1/2} V (V + b)} \right) (V - b) = RT$$

имеет единственный действительный корень

$$V = 0.001204 \text{ м}^3/\text{моль} = 1.204 \text{ л/моль.}$$

Это только на 1% отличается от справочного значения. ■

2.4. ТЕРМИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И ЖИДКОСТЕЙ

Для многих веществ, особенно твердых тел и жидкостей, уравнение состояния в достаточно широком диапазоне изменения p - V - T неизвестно. Однако соответствующую информацию можно получить из так называемых *термических коэффициентов*. Их значения определяют из опыта, и они являются характеристиками вещества (выполняют роль уравнения состояния).

Табл. 4. Термические коэффициенты

Изобарный коэффициент термического расширения	$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big _p$
Изохорный коэффициент возрастания давления	$\beta = \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial T} \Big _V$
Изотермический коэффициент сжимаемости	$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big _T$

Из трех термических коэффициентов, независимыми являются только два, а третий может быть выражен через два других. Найдем связь между коэффициентами. Воспользуемся тем, что всегда существует уравнение состояния, связывающее величины p , V , T для любого вещества, хотя вид его может быть неизвестен. Представим уравнение состояния в виде зависимости объёма от давления и температуры,

$$V = V(p, T).$$

Тогда первый дифференциал объёма определяется выражением

$$dV = \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p dT + \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T dp. \quad (22)$$

Далее используем следующий прием. Найдем частную производную от объёма V по температуре T при условии, что объём является постоянным. Для этого, разделим выражение (22) на дифференциал температуры при $V = \text{const}$. Так как мы потребовали постоянства объёма, левая часть получаемого равенства будет равна нулю. Получим

$$0 = \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p + \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V. \quad (23)$$

Преобразуем (23) к виду

$$\frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = -\frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p. \quad (24)$$

Выразим частные производные через термические коэффициенты,

$$(\partial V/\partial T)_P = \alpha V, \quad (\partial p/\partial T)_V = \beta p, \quad (\partial V/\partial p)_T = -\kappa V,$$

подставим в (24), и получим искомое соотношение между термическими коэффициентами:

$$\kappa \cdot \beta \cdot p = \alpha. \quad (25)$$

Таким образом, если из опыта известны значения двух коэффициентов, то третий можно не определять экспериментально, а вычислить из соотношения (25).

Отметим, что соотношение (24) эквивалентно известной математической формуле Эйлера, связывающей частные производные неявной функции двух переменных. Действительно, если воспользуемся формулой для производной обратной функции

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = \frac{1}{\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_P},$$

то равенство (24) преобразуется в формулу Эйлера для производных неявной функции

$$\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_P = -1.$$

Выражение (22) позволяет получить уравнение состояния твердого тела или жидкости. Пусть известны значения термических коэффициентов α и κ , причем можно считать, что эти коэффициенты являются константами – не зависят от температуры и давления. Строго говоря, подобное допущение справедливо лишь в определенной окрестности значений p_0 и T_0 , при которых определены α и κ . С учетом определений термических коэффициентов (в таблице), выражение (22) преобразуется следующим образом

$$\begin{aligned} dV = \alpha V dT - \kappa V dp &\Rightarrow \frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa dp \Rightarrow \\ &\Rightarrow d \ln V = \alpha dT - \kappa dp. \end{aligned} \quad (26)$$

Интегрируя (26) с учетом $\alpha = \text{const}$, $\kappa = \text{const}$, получаем

$$\begin{aligned} \ln (V/V_0) &= \alpha(T - T_0) - \kappa(p - p_0) \Rightarrow \\ \Rightarrow V &= V_0 \exp [\alpha(T - T_0) - \kappa(p - p_0)]. \end{aligned} \quad (27)$$

Принимая во внимание, что как правило величина разностей $(T - T_0)$ и $(p - p_0)$ небольшая (это соответствует допущению о постоянстве значений α и κ), правую часть (27) можно разложить в ряд Тейлора с точностью до членов первого порядка малости. В результате получим известную формулу, устанавливающую линейную связь между вариациями давления и температуры и изменением объёма твердого тела или жидкости:

$$V = V_0 [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa(p - p_0)] \quad (28)$$

Формула (28) связывает между собой температуру, давление и объём, поэтому её можно рассматривать как уравнение состояния конденсированной фазы (справедливое в лишь достаточно ограниченном диапазоне p, V, T).

При постоянном давлении, уравнение (28) преобразуется в известную эмпирическую формулу

$$V = V_0 [1 + \alpha(T - T_0)] \quad \text{или} \quad \frac{V - V_0}{V_0} = \alpha(T - T_0)$$

отражающую тот факт, что изменение объёма тела пропорционально изменению температуры (при небольших её изменениях).

Коэффициенты термического расширения твердых тел и жидкостей весьма невелики. Например, для воды и железа при комнатной температуре они составляют $\alpha_{\text{H}_2\text{O жидк}} = 2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{Fe}} = 3.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Коэффициент термического расширения газов можно найти из уравнения состояния. Например, для идеального газа

$$\alpha = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{p}{RT} \frac{R}{p} = \frac{1}{T}.$$

При $T = 20 \text{ }^\circ\text{C} = 293.15 \text{ K}$, $\alpha_{\text{ид газ}} = 3.41 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Наиболее распространенная практическая задача, для решения которой необходимо знать уравнение состояния твердого тела или термические коэффициенты – это нахождения изменения размера тела при варьировании температуры (при $p = \text{const}$).

Задача. Условие. Выясните связь между объёмным (α) и линейным (α_L) коэффициентами термического расширения твердых тел. Линейный коэффициент термического расширения определяется выражением $\alpha_L = \left. \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T} \right|_p$, где L – линейный размер твердого тела.

Решение. Мы рассматриваем небольшие вариации температуры $\Delta T = T - T_0$, при которых изменения объёма $\Delta V = V - V_0$ и длины $\Delta L = L - L_0$ твердого тела линейно зависят от ΔT . Поэтому определения объёмного и линейного коэффициентов термического расширения можно представить в виде

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \frac{V - V_0}{T - T_0}, \quad (29)$$

$$\alpha_L = \frac{1}{L_0} \frac{L - L_0}{T - T_0}. \quad (30)$$

Согласно (30), зависимость длины твердого тела от температуры описывается формулой

$$L = L_0(1 + \alpha_L \Delta T). \quad (31)$$

Основываясь на (31), получим выражение для объёма:

$$\begin{aligned} V = L^3 &= L_0^3 (1 + \alpha_L \Delta T)^3 = L_0^3 (1 + 3\alpha_L \Delta T + 3\alpha_L^2 \Delta T^2 + \alpha_L^3 \Delta T^3) \simeq \\ &\simeq L_0^3 (1 + 3\alpha_L \Delta T) = V_0 (1 + 3\alpha_L \Delta T). \end{aligned} \quad (32)$$

Здесь учтено, что и ΔT , и α_L – небольшие величины, и поэтому слагаемыми с $\alpha_L^2 \Delta T^2$ и $\alpha_L^3 \Delta T^3$ можно пренебречь по сравнению с $\alpha_L \Delta T$.

С другой стороны, из соотношения (29) вытекает формула

$$V = V_0 (1 + \alpha \Delta T). \quad (33)$$

Сопоставляя выражения (32) и (33), получаем

$$\alpha = 3\alpha_L, \quad (34)$$

то есть, объёмный коэффициент термического расширения твердого тела равен утроенному линейному коэффициенту термического расширения. ■

Задача. Условие. Стальная балка (строительный конструкционный элемент) имеет длину 50 метров при температуре 20 °С. Определите, насколько изменится её длина при максимальной (+50 °С) и минимальной (–40 °С) температурах эксплуатации.

Решение. Коэффициент термического расширения стали практически такой же, как железа, $\alpha_{\text{сталь}} = \alpha_{\text{Fe}} = 3.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Из формулы (34) получаем линейный коэффициент термического расширения стали

$$\alpha_{L \text{ сталь}} = \alpha_{\text{сталь}} / 3 = 1.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}.$$

Будем считать, что он не зависит от температуры.

Воспользуемся формулой (31).

Длина балки при $+50 \text{ }^\circ\text{C}$: $\Delta T = 30 \text{ K}$, $L = 50 \cdot (1 + 1.2 \times 10^{-5} \cdot 30) = 50.018 \text{ м}$; балка удлинится на 1.8 сантиметра.

Длина балки при $-40 \text{ }^\circ\text{C}$: $\Delta T = -60 \text{ K}$, $L = 50 \cdot (1 - 1.2 \times 10^{-5} \cdot 60) = 49.964 \text{ м}$; балка станет короче на 3.6 см. ■

ГЛАВА 3. ТЕРМОХИМИЯ

3.1. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В этом разделе процитируем Сборник определений в термодинамике (Под ред. И.И. Новикова, 1984). **Тепловой эффект химической реакции** – это теплота, поглощаемая (выделяемая) в результате химического превращения исходных веществ в продукты реакции в количествах, соответствующих уравнению химической реакции при следующих условиях: 1) единственно возможной работой при этом является работа против давления окружающей среды, 2) как исходные вещества, так и продукты реакции имеют одинаковую температуру.

Примечания. 1. Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном объеме, и равный изменению внутренней энергии системы в процессе, называется «**изохорным тепловым эффектом**».

2. Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении, и равный изменению энтальпии системы в процессе, называется «**изобарным тепловым эффектом**» или «**энтальпией химической реакции**».

Энтальпию реакции между веществами, находящимися в стандартных состояниях при температуре T , называют **стандартной энтальпией реакции** и обозначают $\Delta_r H^\circ_T$ (r – reaction).

Энтальпия образования (теплота образования) – изобарный тепловой эффект химической реакции образования данного химического соединения из простых веществ, отнесенный к одному молю этого соединения. *Примечание.* Энтальпия образования одного моля химического соединения, характеризующаяся тем, что исходные вещества и продукты химической реакции находятся в стандартных состояниях, называется «**стандартной теплотой образования**» или «**стандартной энтальпией образования**», обозначение: $\Delta_f H^\circ$ (f – formation)

Энтальпия образования простого вещества в стандартном состоянии равна нулю при любой температуре. Понятие «энтальпия образования» используют не только для обычных веществ, но и для ионов в растворе. При этом для иона $H^+(aq)$ стандартная энтальпия образования в водном растворе полагается равной нулю:

$$\Delta_f H^\circ(H^+, aq) = 0.$$

Теплота фазового перехода – теплота, поглощаемая (выделяемая) в результате равновесного перехода вещества из одной фазы в другую.

Стандартное состояние – состояние термодинамической системы, при котором значения некоторых термодинамических функций принимаются за начало отсчета для этих функций. 1) Для индивидуальных жидких или кристаллических веществ при некоторой температуре в качестве стандартного состояния принимается их реальное состояние при данной температуре и давлении 1 бар. 2) Стандартное состояние для индивидуальных газов при некоторой температуре - гипотетическое состояние идеального газа при данной температуре и давлении 1 бар. Оно достигается (в мысленном эксперименте), когда при данной температуре газ сначала расширяется до бесконечно малого давления, а затем вновь сжимается, но уже по изотерме идеального газа, до давления, соответствующего нормальным термодинамическим условиям. 3) Для каждого из компонентов раствора стандартным состоянием является обычно состояние соответствующего индивидуального вещества при тех же температуре и давлении и в том же фазовом состоянии, что и раствор, либо состояние компонента в бесконечно разбавленном растворе. Применяются и другие способы выбора стандартных состояний.

3.2. ОСНОВНОЙ ЗАКОН ТЕРМОХИМИИ

Термохимия является разделом химической термодинамики, посвященным изучению тепловых эффектов химических реакций, и соот-

ветствующих термодинамических функций (в частности, теплоемкостей) веществ. Центральными утверждениями термохимии являются *закон Гесса* и *формула Кирхгофа*.

Вообще говоря, теплота является функцией процесса, то есть зависит не только от начального и конечного состояний системы, но и от пути перехода. Однако из I-го закона термодинамики следует, что теплота, которая поступает в закрытую (и способную совершать только работу расширения) систему, при $p = \text{const}$ идет на изменение энтальпии системы:

$$\Delta H = Q_p,$$

при $V = \text{const}$ идет на изменение её внутренней энергии:

$$\Delta U = Q_v.$$

Таким образом, в указанных частных случаях количество теплоты равно изменению функций состояния, и поэтому не зависит от пути перехода. Это является обоснованием закона Гесса – основного закона термохимии.

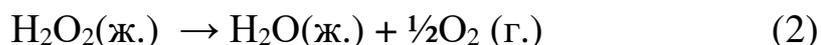
Закон Гесса утверждает, что *тепловой эффект химической реакции при постоянном объеме или при постоянном давлении не зависит от способа проведения процесса, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции при условии, что единственной работой, которую может совершать система, является работа расширения*.

Существует огромное число химических реакций, которые невозможно осуществить на практике, и для которых недоступно экспериментальное определение теплоты. Для них тепловые эффекты могут быть рассчитаны с помощью закона Гесса, исходя из найденных в эксперименте теплот других реакций. При этом используют *метод термохимических циклов*. Например, невозможно напрямую определить теплоту реакции сгорания водорода с образованием перекиси водорода,



поскольку такая реакция не идет. Действительно, в обычных условиях основным продуктом взаимодействия 1 моль H_2 и 1 моль O_2

будет 1 моль воды H_2O , а 0.5 моль O_2 не прореагирует. В то же время, реакции разложения перекиси водорода



и сгорания водорода с образованием воды

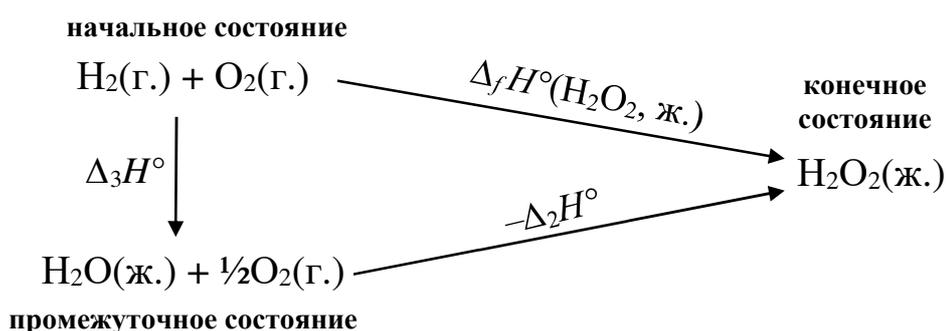


идут нацело, и их тепловые эффекты нетрудно измерить. Это позволяет найти теплоту реакции (1) с помощью закона Гесса.

Задача. Условие. Требуется определить стандартную энтальпию образования чистой жидкой перекиси водорода при 298 К, $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_2, \text{ж.})$, если известны стандартные энтальпии реакции (2) разложения жидкой перекиси водорода: $\Delta_2 H^\circ_{298} = -98.0$ кДж/моль, и реакции (3) сгорания водорода с образованием жидкой воды $\Delta_3 H^\circ_{298} = -285.8$ кДж/моль.

Решение. Отметим, что реакция образования жидкой перекиси водорода – это реакция (1), причем $\Delta_1 H^\circ_{298} \equiv \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_2, \text{ж.})$.

Пусть 1 моль $\text{H}_2(\text{г.})$ и 1 моль $\text{O}_2(\text{г.})$ – это начальное состояние, 1 моль $\text{H}_2\text{O}_2(\text{ж.})$ – конечное состояние, 1 моль $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) + 0.5$ моль $\text{O}_2(\text{г.})$ – промежуточное состояние. Составим термохимический цикл, в котором переход от начального к конечному состоянию осуществляется двумя способами: (I) напрямую; или (II) через промежуточное состояние:



Тепловой эффект образования перекиси водорода по пути (I) равен $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_2, \text{ж.})$, по пути (II) – равен $\Delta_3 H^\circ_{298} - \Delta_2 H^\circ_{298}$. Здесь учтено, что реакция $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{ж.})$ – это обратная реакция (2), поэтому её энтальпия равна $-\Delta_2 H^\circ$.

По закону Гесса, тепловые эффекты вдоль путей (I) и (II) равны друг другу:

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_2, \text{ж.}) = \Delta_3 H^\circ_{298} - \Delta_2 H^\circ_{298}. \quad (4)$$

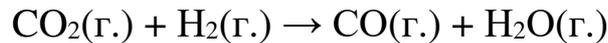
Из равенства (4) можно найти энтальпию образования жидкой перекиси водорода,

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_2, \text{ж.}) = -285.8 - (-98.0) = -187.8 \text{ кДж/моль},$$

хотя эта величина недоступна прямому экспериментальному определению. ■

Следствие №1 к закону Гесса. *Стандартная энтальпия химической реакции равна разности стандартных энтальпий образования продуктов реакции и реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов).*

Задача. Условие. Показать, что (стандартная) энтальпия химической реакции

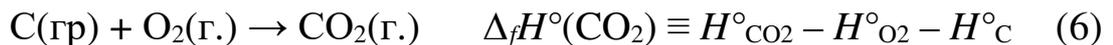


равна разности (стандартных) энтальпий образования продуктов и реагентов.

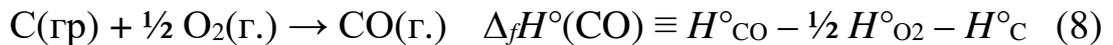
Решение. По определению, энтальпия нашей реакции есть разность энтальпий продуктов и реагентов:

$$\Delta_r H^\circ \equiv H^\circ_{\text{CO}} + H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - H^\circ_{\text{CO}_2} - H^\circ_{\text{H}_2}. \quad (5)$$

Энтальпии образования CO_2 , CO и H_2O – это изменение энтальпий в реакциях образования этих соединений из простых веществ:



$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2) \equiv 0 \quad (7)$$



Определяем разность энтальпий образования с учетом равенств (6 – 9) и видим, что она равна выражению (5) энтальпии реакции:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ_{\text{CO}} + \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta_f H^\circ_{\text{CO}_2} - \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2} &= H^\circ_{\text{CO}} - \frac{1}{2} H^\circ_{\text{O}_2} - H^\circ_{\text{C}} + \\ &+ H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} H^\circ_{\text{O}_2} - H^\circ_{\text{H}_2} - (H^\circ_{\text{CO}_2} - H^\circ_{\text{O}_2} - H^\circ_{\text{C}}) - 0 = \\ &= H^\circ_{\text{CO}} + H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - H^\circ_{\text{CO}_2} - H^\circ_{\text{H}_2} = \Delta_r H^\circ. \quad \blacksquare \end{aligned}$$

Задача. Условие. Определите тепловой эффект реакции



при температуре 298 К и давлении 1 бар, если известны стандартные энтальпии образования участников реакции при 298 К.

Решение. Составим термохимический

цикл, где начальное состояние:

Ca(тв.) + S(ромб.) + 2O₂(г.), конечное состояние: CaSO₄(тв.).

$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль

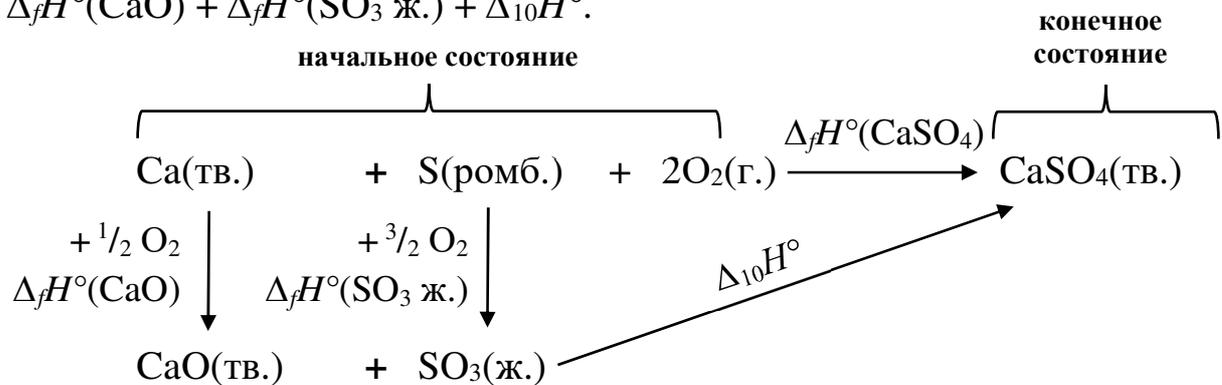
CaO(тв.)	-635.1
SO ₃ (ж.)	-441.0
CaSO ₄ (тв.)	-1434.1

Из начального в конечное состояние

можно прийти двумя путями: (I) осуществить реакцию образования CaSO₄(тв.) Ca(тв.) + S(ромб.) + 2O₂(г.) → CaSO₄(тв.). Тепловой эффект вдоль пути (I) равен энтальпии образования CaSO₄(тв.),

$\Delta_f H^\circ(\text{CaSO}_4)$.

(II) синтезировать CaO(тв.) и SO₃(ж.) из элементов, а затем провести реакцию между ними. Тепловой эффект вдоль пути (II) равен $\Delta_f H^\circ(\text{CaO}) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_3 \text{ ж.}) + \Delta_{10} H^\circ$.



По закону Гесса, тепловые эффекты вдоль обоих путей одинаковы, так как начальное и конечное состояние одно и то же. Запишем равенство тепловых эффектов:

$$\Delta_f H^\circ(\text{CaSO}_4) = \Delta_f H^\circ(\text{CaO}) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_3 \text{ ж.}) + \Delta_{10} H^\circ,$$

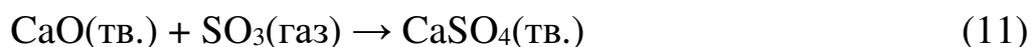
и найдем из него искомую энтальпию реакции (10):

$$\begin{aligned} \Delta_{10} H^\circ_{298} &= \Delta_f H^\circ(\text{CaSO}_4) - [\Delta_f H^\circ(\text{CaO}) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_3 \text{ ж.})] = \\ &= -358.0 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Видно, что тепловой эффект равен разности

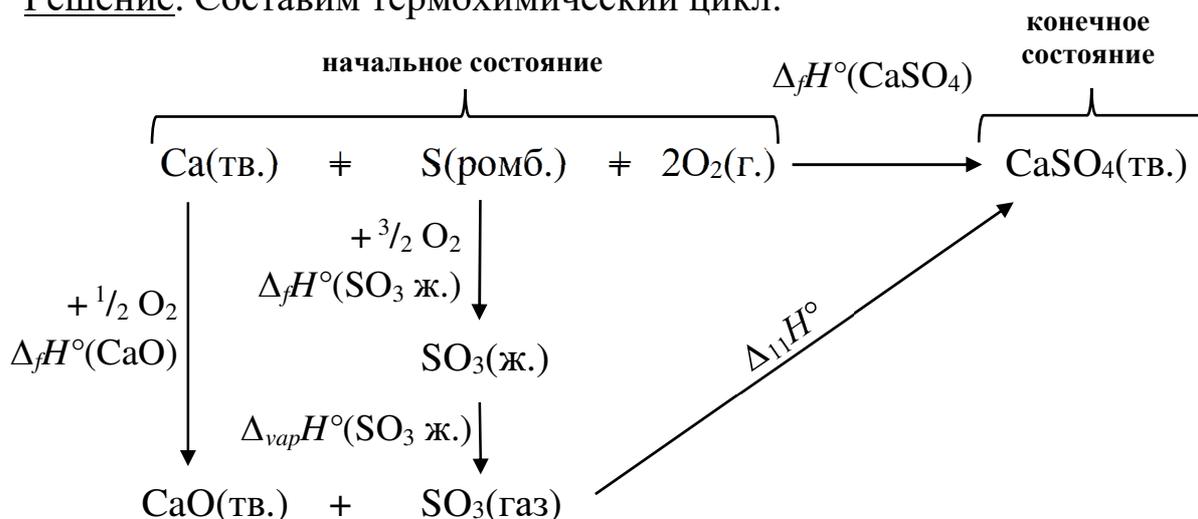
$$(\sum \Delta_{\text{образования}} H \text{ продуктов}) - (\sum \Delta_{\text{образования}} H \text{ реагентов}). \blacksquare$$

Задача. Условие. Определите тепловой эффект реакции



при температуре 298 К и давлении 1 бар, если известны те же данные, что и в предыдущей задаче, а также энтальпия испарения триоксида серы $\Delta_{\text{вар}} H^\circ_{298}(\text{SO}_3 \text{ ж.}) = 45.3 \text{ кДж/моль}$.

Решение. Составим термохимический цикл:



Из начального в конечное состояние можно прийти двумя путями:
(I) осуществить реакцию образования $\text{CaSO}_4(\text{тв.})$. Тепловой эффект по первому пути равен $\Delta_f H^\circ(\text{CaSO}_4)$.

(II) синтезировать $\text{CaO}(\text{тв.})$ и $\text{SO}_3(\text{ж.})$ из элементов, испарить жидкий SO_3 при 1 бар и 298 К, а затем провести реакцию между $\text{CaO}(\text{тв.})$ и $\text{SO}_3(\text{газ})$. Тепловой эффект по второму пути равен

$$\Delta_f H^\circ(\text{CaO}) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_3 \text{ ж.}) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{SO}_3 \text{ ж.}) + \Delta_{11} H^\circ.$$

По закону Гесса, тепловые эффекты вдоль обоих путей одинаковы:

$$\Delta_f H^\circ(\text{CaSO}_4) = \Delta_f H^\circ(\text{CaO}) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_3 \text{ ж.}) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{SO}_3 \text{ ж.}) + \Delta_{11} H^\circ.$$

Тогда искомая энтальпия реакции (11):

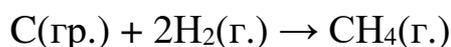
$$\begin{aligned} \Delta_{11} H^\circ_{298} &= \Delta_f H^\circ(\text{CaSO}_4) - \\ &- [\Delta_f H^\circ(\text{CaO}) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_3 \text{ ж.}) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{SO}_3 \text{ ж.})] = \\ &= -358.0 - 45.3 = -403.3 \text{ кДж/моль.} \blacksquare \end{aligned}$$

Следствие №2 к закону Гесса. *Стандартная энтальпия химической реакции равна разности стандартных энтальпий сгорания реагентов и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов).*

Стандартная энтальпия сгорания $\Delta_c H^\circ$ (c – combustion) – изобарный тепловой эффект реакции окисления одного моля вещества газообразным кислородом при $p(\text{O}_2) = 1$ бар. Теплота сгорания, если не оговорено особо, отвечает окислению углерода до $\text{CO}_2(\text{г.})$,

водорода до $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$, для остальных веществ образующиеся продукты указываются.

Задача. Условие. Показать, что (стандартная) энтальпия химической реакции

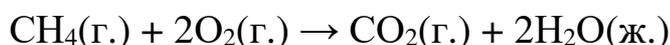


равна разности (стандартных) энтальпий сгорания реагентов и продуктов.

Решение. По определению, энтальпия нашей реакции есть разность энтальпий продуктов и реагентов:

$$\Delta_r H^\circ \equiv H^\circ_{\text{CH}_4} - 2H^\circ_{\text{H}_2} - H^\circ_{\text{C}}. \quad (12)$$

Запишем реакции сгорания и выражения их энтальпий:



$$\Delta_c H^\circ_{\text{CH}_4} \equiv H^\circ_{\text{CO}_2} + 2H^\circ_{\text{H}_2\text{Oж}} - 2H^\circ_{\text{O}_2} - H^\circ_{\text{CH}_4} \quad (13)$$



Определяем разность энтальпий сгорания реагентов и продуктов с учетом равенств (13 – 15) и видим, что она равна выражению (12) для энтальпии рассматриваемой реакции:

$$\begin{aligned} \Delta_c H^\circ_{\text{C}} + 2\Delta_c H^\circ_{\text{H}_2} - \Delta_c H^\circ_{\text{CH}_4} &= (H^\circ_{\text{CO}_2} - H^\circ_{\text{O}_2} - H^\circ_{\text{C}}) + 2(H^\circ_{\text{H}_2\text{Oж}} - \frac{1}{2}H^\circ_{\text{O}_2} - H^\circ_{\text{H}_2}) - \\ &- (H^\circ_{\text{CO}_2} + 2H^\circ_{\text{H}_2\text{Oж}} - 2H^\circ_{\text{O}_2} - H^\circ_{\text{CH}_4}) = \\ &= H^\circ_{\text{CH}_4} - 2H^\circ_{\text{H}_2} - H^\circ_{\text{C}} = \Delta_r H^\circ. \blacksquare \end{aligned}$$

Задача. Условие. Определите тепловой эффект реакции образования метана $\text{C}(\text{гр.}) + 2\text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{г.})$ при тем-

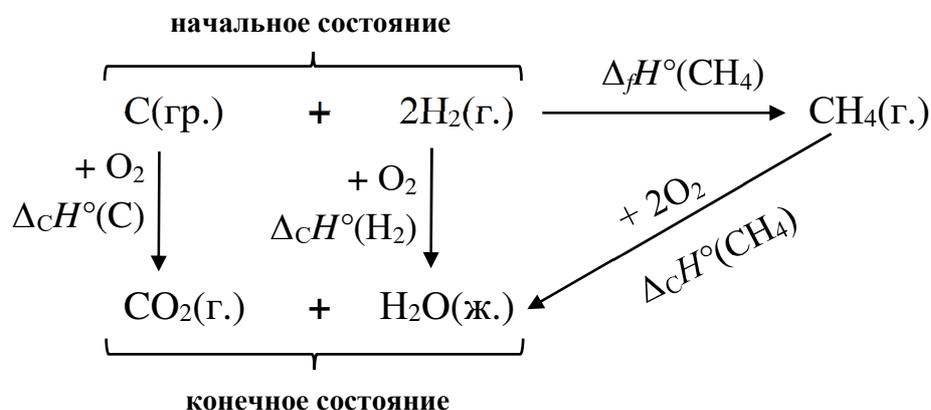
пературе 298 К и давлении 1 бар, если известны стандартные энтальпии сгорания участников реакции при 298 К (энтальпии сгорания $\text{H}_2(\text{г.})$ и $\text{CH}_4(\text{г.})$ соответствуют образованию жидкой воды).

	$\Delta_c H^\circ_{298}$, кДж/моль
$\text{C}(\text{гр.})$	-393.6
$\text{H}_2(\text{г.})$	-285.8
$\text{CH}_4(\text{г.})$	-890.3

Решение. Составим термохимический цикл, где начальное состояние: $\text{C}(\text{гр.}) + 2\text{H}_2(\text{г.}) + 2\text{O}_2(\text{г.})$; конечное состояние: $\text{CO}_2(\text{г.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$. Из начального в конечное состояние можно прийти двумя путями: (I) синтезировать CH_4 из элементов, а затем сжечь метан в кислороде. Тепловой эффект вдоль пути (I) равен сумме энтальпий

образования и сгорания метана, $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) + \Delta_c H^\circ(\text{CH}_4)$.

(II) по отдельности сжечь графит и водород в кислороде. Тепловой эффект вдоль пути (II) равен сумме энтальпий сгорания графита и водорода, $\Delta_c H^\circ(\text{C}) + 2 \cdot \Delta_c H^\circ(\text{H}_2)$.



По закону Гесса, тепловые эффекты вдоль обоих путей одинаковы:

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) + \Delta_c H^\circ(\text{CH}_4) = \Delta_c H^\circ(\text{C}) + 2 \cdot \Delta_c H^\circ(\text{H}_2).$$

Тогда тепловой эффект реакции образования метана при $p = 1$ бар, то есть, стандартная энтальпия образования метана:

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CH}_4) &= [\Delta_c H^\circ_{298}(\text{C}) + 2 \cdot \Delta_c H^\circ_{298}(\text{H}_2)] - \Delta_c H^\circ_{298}(\text{CH}_4) = \\
 &= -393.6 + 2 \cdot (-285.8) - (-890.3) = -74.9 \text{ кДж/моль}.
 \end{aligned}$$

Видно, что тепловой эффект равен разности

$$(\sum \Delta_{\text{сгорания}} H \text{ реагентов}) - (\sum \Delta_{\text{сгорания}} H \text{ продуктов}). \blacksquare$$

Следствие №3 к закону Гесса. Энтальпия химической реакции равна разности энтальпий растворения реагентов и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов).

Интегральной энтальпией растворения называют изменение энтальпии в процессе растворения конечного количества вещества в определенном (конечном) количестве растворителя. Эта величина зависит от концентрации раствора и может быть измерена экспериментально. **Первая интегральная энтальпия растворения** представляет собой тепловой эффект растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя. Она является *стандартной* энтальпией растворения, соответствующей компоненту в бесконечно разбавленном растворе. Первая интегральная

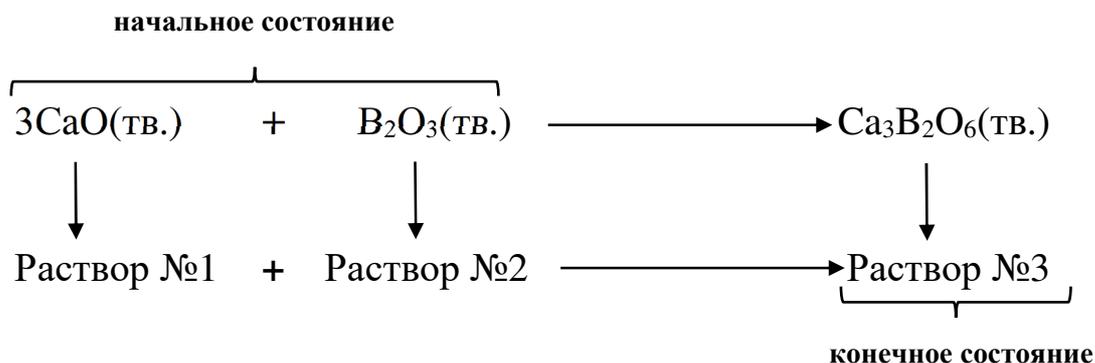
энтальпия растворения в опыте не определяется, её находят экстраполяцией экспериментальных данных.

Задача. Условие. Даны энтальпии растворения участников реакции

	$\Delta_{\text{раств}}H^\circ$, ккал/моль
CaO(тв.)	–46.38
$3\text{CaO(тв.)} + \text{V}_2\text{O}_3\text{(тв.)} \rightarrow \text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_6\text{(тв.)}$	$\text{V}_2\text{O}_3\text{(тв.)}$ –32.86
в 1н. HCl при температуре 298 К и давлении 1 бар, с образованием бесконечно разбавленного раствора компонентов.	$\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_6\text{(тв.)}$ –82.42

Показать, что тепловой эффект реакции, $\Delta_r H^\circ$, равен разности энтальпий растворения реагентов и продуктов, и определить его величину.

Решение. Составим термохимический цикл, где начальное состояние: $3\text{CaO(тв.)} + \text{V}_2\text{O}_3\text{(тв.)}$; конечное состояние: раствор №3.



Из начального в конечное состояние можно прийти двумя путями: (I) провести реакцию $3\text{CaO(тв.)} + \text{V}_2\text{O}_3\text{(тв.)} \rightarrow \text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_6\text{(тв.)}$, а затем растворить продукт в 1н. HCl. Тепловой эффект вдоль пути (I) равен $\Delta_r H^\circ + \Delta_{\text{раств}}H^\circ(\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_6)$.

(II) растворить 3 моль CaO(тв.) и 1 моль $\text{V}_2\text{O}_3\text{(тв.)}$ в 1н. HCl и смешать растворы №1 и №2. Так как растворы бесконечно разбавленные, при их смешении теплота не выделяется и не поглощается.

Тепловой эффект вдоль пути (II) равен

$$3 \cdot \Delta_{\text{раств}}H^\circ(\text{CaO}) + \Delta_{\text{раств}}H^\circ(\text{V}_2\text{O}_3).$$

По закону Гесса, тепловые эффекты вдоль обоих путей одинаковы, так как начальное и конечное состояние одно и то же:

$$\Delta_r H^\circ + \Delta_{\text{раств}}H^\circ(\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_6) = 3 \cdot \Delta_{\text{раств}}H^\circ(\text{CaO}) + \Delta_{\text{раств}}H^\circ(\text{V}_2\text{O}_3).$$

Отсюда получаем

$$\Delta_r H^\circ = 3 \cdot \Delta_{\text{раств}}H^\circ(\text{CaO}) + \Delta_{\text{раств}}H^\circ(\text{V}_2\text{O}_3) - \Delta_{\text{раств}}H^\circ(\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_6) =$$

$$= 3 \cdot (-46.38) - 32.86 - (-82.42) = -89.58 \text{ ккал/моль.}$$

Видно, что тепловой эффект равен разности

$$(\sum \Delta_{\text{растворения}} H \text{ реагентов}) - (\sum \Delta_{\text{растворения}} H \text{ продуктов}). \blacksquare$$

3.3. СВЯЗЬ МЕЖДУ ИЗОХОРНЫМ ТЕПЛОВЫМ ЭФФЕКТОМ $\Delta_r U$ И ЭНТАЛЬПИЕЙ РЕАКЦИИ $\Delta_r H$.

Из определения энтальпии следует, что $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV)$.

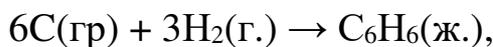
Значение слагаемого $\Delta_r(pV)$ определяется мольными объёмами V_i участников реакции. Для реакции, в которой участвуют только твердые тела или жидкости, величиной $\Delta_r(pV)$ можно пренебречь \Rightarrow

$$\Rightarrow \Delta_r U = \Delta_r H.$$

Для реакции, в которой участвуют газы, считают, что $\Delta_r(pV) = \Delta_r n \cdot RT$, где $\Delta_r n$ – изменение числа молей газообразных участников реакции \Rightarrow

$$\Rightarrow \Delta_r U = \Delta_r H - \Delta_r n \cdot RT.$$

Например, для реакции образования жидкого бензола



$$\Delta_r n = -3 \quad \Rightarrow \quad \Delta_f U^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{ж.}) = \Delta_f H(\text{C}_6\text{H}_6, \text{ж.}) + 3RT.$$

Задача. Условие. Определите тепловые эффекты при постоянном объёме и температуре 298 К для реакций $\text{CaO(тв.)} + \text{SO}_3(\text{ж.}) \rightarrow \text{CaSO}_4(\text{тв.})$ (10) и $\text{CaO(тв.)} + \text{SO}_3(\text{газ}) \rightarrow \text{CaSO}_4(\text{тв.})$ (11), если известны их тепловые эффекты при постоянном давлении $\Delta_{10} H^\circ_{298} = -358.0$ кДж/моль, $\Delta_{11} H^\circ_{298} = -403.3$ кДж/моль.

Решение. Тепловой эффект реакции при постоянном объёме равен изменению внутренней энергии системы при протекании в ней химической реакции. Воспользуемся формулой $\Delta_r U = \Delta_r H - \Delta_r n \cdot RT$, где $\Delta_r n$ – изменение числа молей газообразных участников реакции.

Для реакции (10), $\Delta_{10} n = 0$, $\Delta_{10} U^\circ_{298} = \Delta_{10} H^\circ_{298} = -358.0$ кДж/моль.

Для реакции (11), $\Delta_{11} n = -1$, $\Delta_{11} U^\circ_{298} = \Delta_{11} H^\circ_{298} - (-1)RT =$

$$= -403.3 \text{ кДж/моль} + 8.3145 \cdot 298.15 \text{ Дж/моль} =$$

$$= -403.3 + 2.479 = -400.8 \text{ кДж/моль. } \blacksquare$$

3.4. ФОРМУЛА КИРХГОФА. ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ЭНТАЛЬПИИ

Как упоминалось ранее, состояние чистого вещества полностью определяется двумя термодинамическими параметрами состояния. Наиболее удобно в качестве таких параметров состояния использовать температуру и давление. При этом все термодинамические свойства вещества являются их функциями. В частности, энтальпию вещества можно представить в виде

$$\begin{aligned} H(T, p) &= H(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p dT + \int_{p_0}^p \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T dp = \\ &= H(T_0, p^\circ) + \int_{T_0}^T C_p^\circ dT + \int_{p^\circ}^p \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T dp. \end{aligned}$$

Основной вклад в изменение энтальпии вносит варьирование температуры, а вклад вариаций давления небольшой; кроме того, большинство экспериментов проводят при давлении, практически равном атмосферному, $p \approx p^\circ = 1$ бар. В результате температура оказывается важнейшим фактором, определяющим энтальпию вещества, и её влияние необходимо учитывать всегда. В то же время, роль давления во многих случаях незначительна. Поэтому в термохимии центральное значение имеет зависимость энтальпии вещества от температуры (при постоянном давлении $p^\circ = 1$ бар), которая представляется выражением

$$H^\circ(T) \equiv H(T, p^\circ) = H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T C_p^\circ dT, \quad (16)$$

где $p^\circ = 1$ бар – давление в стандартном состоянии, $H^\circ(T)$ – энтальпия в стандартном состоянии (при давлении 1 бар и любой заданной температуре T), $H^\circ(T_0) \equiv H(T_0, p^\circ)$ – энтальпия в стандартном состоянии и при температуре T_0 .

Рассмотрим химическую реакцию



Её энтальпия при температурах T и T_0 равна:

$$\Delta_r H^\circ(T) = yH_Y^\circ(T) + zH_Z^\circ(T) - aH_A^\circ(T) - bH_B^\circ(T), \quad (18)$$

$$\Delta_r H^\circ(T_0) = yH_Y^\circ(T_0) + zH_Z^\circ(T_0) - aH_A^\circ(T_0) - bH_B^\circ(T_0). \quad (19)$$

Энтальпии каждого из участников подчиняются соотношению (16) (при условии, что в интервале от T_0 до T не происходят фазовые переходы):

$$H_A^\circ(T) = H_A^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T C_{P,A}^\circ dT, \quad (20)$$

$$H_B^\circ(T) = H_B^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T C_{P,B}^\circ dT, \quad (21)$$

$$H_Y^\circ(T) = H_Y^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T C_{P,Y}^\circ dT, \quad (22)$$

$$H_Z^\circ(T) = H_Z^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T C_{P,Z}^\circ dT. \quad (23)$$

Подставляя выражения (20-23) в (18) и учитывая (19), получаем **формулу Кирхгофа**

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_P^\circ dT, \quad (24)$$

где

$$\Delta_r C_P^\circ \equiv yC_{P,Y}^\circ + zC_{P,Z}^\circ - aC_{P,A}^\circ - bC_{P,B}^\circ$$

– разность теплоемкостей участников реакции (17). Формула Кирхгофа (24) является важнейшим соотношением термохимии, поскольку позволяет определить тепловой эффект реакции при температуре T , если для температуры T_0 он известен. При увеличении температуры, энтальпия реакции может изменяться в разных направлениях (увеличиваться, уменьшаться, или оставаться практически неизменной) в зависимости от того, какой знак и величину имеет разность $\Delta_r C_P^\circ$.

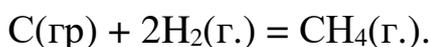
В справочниках принято представление температурных зависимостей теплоемкости веществ с помощью полиномиальных интерполяционных формул, которые справедливы не при всех значе-

ниях температуры, а в определенных интервалах. Эти формулы используют при расчете тепловых эффектов реакций при различных температурах.

	a	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^5$
$C(\text{гр.})$	-3.4	4.7	-2.2
$H_2(\text{г.})$	28.3	0.1	0.1
$CH_4(\text{г.})$	17	6.4	-0.9
Δ_r	-36.2	1.5	1.1

Задача. Условие. Рассчитайте энтальпию образования метана при температуре 1000 К, если $\Delta_f H^\circ_{298}(CH_4) = -74.9$ кДж/моль, а зависимости теплоемкостей участников реакции от температуры, которые представляются формулами $C_P^\circ/\text{Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1} = a + b \cdot T + c \cdot T^2$.

Решение. Будем использовать формулу Кирхгофа. Запишем реакцию образования метана



На основе приведенных в таблице коэффициентов температурной зависимости теплоемкости, получим выражение для изменения теплоемкости в реакции:

$$\Delta_r C_P^\circ = C_P^\circ_{CH_4} - C_P^\circ_C - 2C_P^\circ_{H_2} = -36.2 + 1.5 \times 10^{-2} \cdot T + 1.1 \times 10^{-5} \cdot T^2.$$

Найдем интеграл

$$\begin{aligned} \int_{298}^{1000} \Delta_r C_P^\circ dT &= \int_{298}^{1000} (\Delta_r a + \Delta_r b T + \Delta_r c T^2) dT = \\ &= \Delta_r a (1000 - 298) + \Delta_r b \cdot \frac{1}{2} (1000^2 - 298^2) + \Delta_r c \cdot \frac{1}{3} (1000^3 - 298^3) = \\ &= -36.2 \cdot (1000 - 298) + 1.5 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{1}{2} (1000^2 - 298^2) + 1.1 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{3} (1000^3 - 298^3) \\ &= -36.2 \cdot 702 + 1.5 \times 10^{-2} \cdot 4.556 \times 10^5 + 1.1 \times 10^{-5} \cdot 3.245 \times 10^8 = \\ &= -25412 + 6834 + 3970 = -15009 \text{ Дж/моль} = -15.009 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Энтальпия образования метана при 1000 К

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ_{1000}(CH_4) &= \Delta_f H^\circ_{298}(CH_4) + \int_{298}^{1000} \Delta_r C_P^\circ dT = \\ &= -74.9 - 15.0 = -89.9 \text{ кДж/моль.} \blacksquare \end{aligned}$$

Теплоемкость является важнейшим термодинамическим свойством вещества. Наибольшее применение для характеристики различных чистых веществ находит стандартная теплоемкость C_P° –

теплоемкость при постоянном давлении 1 бар (а для газов, эта теплоемкость еще и соответствует идеально-газовому состоянию). Теплоемкость еще и соответствует идеально-газовому состоянию). Теплоемкость зависит от температуры, причем она равна нулю при $T \rightarrow 0$. Теплоемкость позволяет охарактеризовать температурную зависимость термодинамических функций, в частности, найти зависимость энтальпии вещества от температуры. Действительно, из определения теплоемкости

$$C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P$$

следует, что при постоянном давлении (например, при $p^\circ = 1$ бар) и отсутствии в температурном интервале от 0 до T фазовых переходов, энтальпия твердого тела определяется равенством

$$H^\circ(T) = H^\circ(0) + \int_0^T C_{P,тв.}^\circ dT.$$

Для жидкости выражение энтальпии имеет похожий вид и дополнительно учитывает скачкообразное возрастание энтальпии при фазовом переходе – плавлении:

$$H^\circ(T) = H^\circ(0) + \int_0^{T_{пл.}} C_{P,тв.}^\circ dT + \Delta_{пл.}H^\circ + \int_{T_{пл.}}^T C_{P,жидк.}^\circ dT.$$

Здесь $\Delta_{пл.}H^\circ$ – энтальпия плавления вещества при его температуре плавления $T_{пл.}$, $C_{P,тв.}^\circ$ и $C_{P,жидк.}^\circ$ – теплоемкости твердого тела и жидкости, причем все свойства соответствуют внешнему давлению 1 бар.

Энтальпия реального газа при давлении 1 бар определяется равенством

$$H(T) = H^\circ(0) + \int_0^{T_{пл.}} C_{P,тв.}^\circ dT + \Delta_{пл.}H^\circ + \int_{T_{пл.}}^{T_{кип.}} C_{P,жидк.}^\circ dT + \Delta_{исп.}H + \int_{T_{кип.}}^T C_{P,газ} dT,$$

где $\Delta_{исп.}H$ – энтальпия испарения жидкости при $T = T_{кип.}$ с образованием реального газа при $p = 1$ бар, $C_{P,газ}$ – теплоемкость реального газа при этом давлении. Для газа в стандартном состоянии, то есть, в состоянии идеального газа при давлении 1 бар, энтальпия равна

$$H^\circ(T) = H^\circ(0) + \int_0^{T_{пл.}} C_{P,тв.}^\circ dT + \Delta_{пл.}H^\circ + \int_{T_{пл.}}^{T_{кип.}} C_{P,жидк.}^\circ dT + \Delta_{исп.}H^\circ + \int_{T_{кип.}}^T C_{P,газ}^\circ dT,$$

где $\Delta_{исп.}H^\circ$ – энтальпия испарения жидкости при $T = T_{кип.}$ с образованием идеального газа при $p = 1$ бар, $C_{P,газ}^\circ$ – теплоемкость идеального газа при $p = 1$ бар. Поскольку теплоемкость любого вещества всегда больше нуля, энтальпия является строго возрастающей функцией температуры. В точках фазовых переходов, энтальпия увеличивается скачкообразно на величину, равную энтальпии фазового перехода.

Рассмотрим *пример*. В верхней части рис. 15 показана зависимость теплоемкости этилена от температуры при постоянном давлении 1 бар (дана теплоемкость реального вещества, в том числе для газа – теплоемкость реального газа при $p = 1$ бар (Eucken, Parts 1933; Egan, Kemp 1937)). Соответствующая температурная зависимость энтальпии изображена ниже. За уровень отсчета принята энтальпия твердого этилена при 0 К и 1 бар. Видно, что энтальпия строго возрастает и имеет скачки при фазовых переходах.

В наших формулах для энтальпии фигурирует величина $H^\circ(0)$, которая имеет смысл энтальпии твердого тела при $T \rightarrow 0$ К и $p = 1$ бар. Важно отметить, что значение $H^\circ(0)$ неизвестно и в принципе не может быть найдено. Это вытекает из того, что внутренняя энергия U всегда определена с точностью до неизвестной постоянной – величины внутренней энергии при $T \rightarrow 0$. С точностью до такой же постоянной определена и энтальпия, причем $H^\circ(0) = U^\circ(0)$. Из сказанного следует, что определенной величиной является не сама энтальпия, а разность $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ между энтальпиями при данной температуре и при $T \rightarrow 0$. При этом величина $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ для газа различается в зависимости от того, относится ли значение $H^\circ(0)$ к твердому телу или гипотетическому состоянию идеального газа при $T \rightarrow 0$.

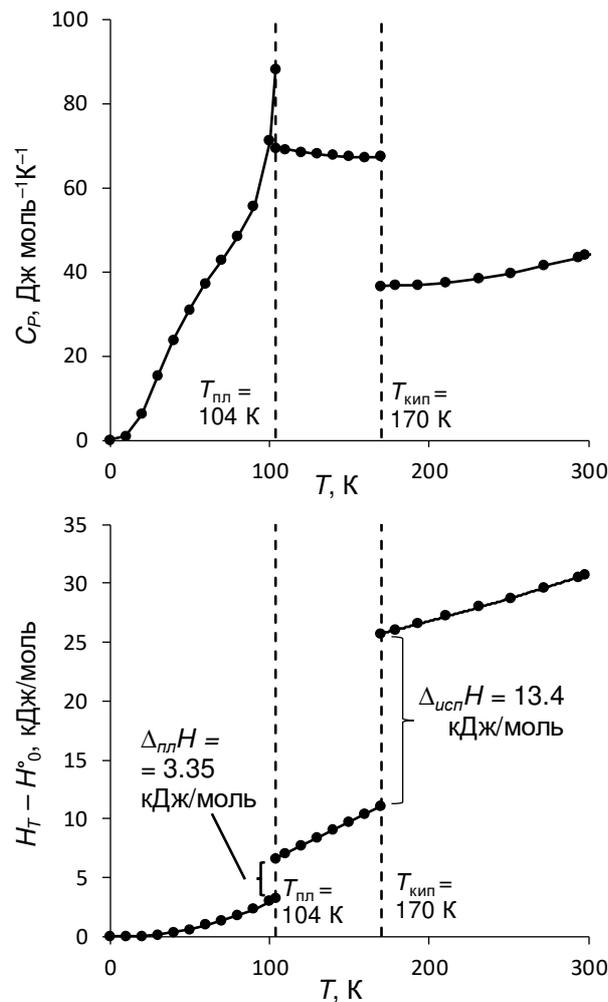


Рис. 15. Зависимости теплоемкости и энтальпии этилена от температуры

Наряду с теплоемкостями, в термохимических расчетах находят применение так называемые *высокотемпературные составляющие энтальпии* веществ $\langle H^\circ(T) - H^\circ(T_0) \rangle_i$:

$$\langle H^\circ(T) - H^\circ(T_0) \rangle_i \equiv \int_{T_0}^T C_{P,i}^\circ dT .$$

Обычно их определяют относительно температуры $T_0 = 25^\circ\text{C} = 298.15$ К:

$$\langle H^\circ(T) - H^\circ(298) \rangle_i \equiv \int_{298}^T C_{P,i}^\circ dT .$$

Учитывая равенства (20-23), интеграл с теплоемкостями в формуле Кирхгофа для реакции (17) можно выразить через высокотемпературные составляющие энтальпии:

$$\int_{T_0}^T \Delta_r C_p^\circ dT = z \langle H_Z^\circ(T) - H_Z^\circ(T_0) \rangle + y \langle H_Y^\circ(T) - H_Y^\circ(T_0) \rangle - \\ - a \langle H_A^\circ(T) - H_A^\circ(T_0) \rangle - b \langle H_B^\circ(T) - H_B^\circ(T_0) \rangle. \quad (25)$$

В результате формула Кирхгофа (24) преобразуется к виду

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + [z \langle H^\circ(T) - H^\circ(T_0) \rangle_Z + y \langle H^\circ(T) - H^\circ(T_0) \rangle_Y - \\ - a \langle H^\circ(T) - H^\circ(T_0) \rangle_A - b \langle H^\circ(T) - H^\circ(T_0) \rangle_B]. \quad (26)$$

Выражение (26) аналогично формуле Кирхгофа и применяется для расчета теплового эффекта при температуре T , если он известен для T_0 . Преимуществом формулы (26) является отсутствие необходимости в интегрировании; её можно использовать, если доступны справочные данные по высокотемпературным составляющим энтальпии участников реакции.

Задача. Условие. Рассчитайте энтальпию образования метана при температуре 1000 К, если $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CH}_4) = -74.9$

кДж/моль, и известны высокотемпературные составляющие энтальпии участников реакции при температуре 1000 К.

	$H^\circ_{1000} - H^\circ_{298}$, кДж/моль
С(гр.)	11.8
Н ₂ (г.)	20.7
СН ₄ (г.)	38.2

Решение. Реакцию образования метана имеет вид $\text{C(гр.)} + 2\text{H}_2(\text{г.}) = \text{CH}_4(\text{г.})$. Рассчитаем для неё разность высокотемпературных составляющих энтальпии:

$$[\langle H^\circ_{1000} - H^\circ_{298} \rangle_{\text{CH}_4} - \langle H^\circ_{1000} - H^\circ_{298} \rangle_{\text{C}} - 2 \langle H^\circ_{1000} - H^\circ_{298} \rangle_{\text{H}_2}] = \\ = 38.2 - 11.8 - 2 \cdot 20.7 = -15.0 \text{ кДж/моль.}$$

Энтальпия образования метана при 1000 К

$$\Delta_f H^\circ_{1000}(\text{CH}_4) = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CH}_4) + \\ + [\langle H^\circ_{1000} - H^\circ_{298} \rangle_{\text{CH}_4} - \langle H^\circ_{1000} - H^\circ_{298} \rangle_{\text{C}} - 2 \langle H^\circ_{1000} - H^\circ_{298} \rangle_{\text{H}_2}] = \\ = -74.9 - 15.0 = -89.9 \text{ кДж/моль. } \blacksquare$$

Задача. Условие. В эксперименте определили, что энтальпия сгорания паров этилового спирта при 32.5°C и 1 атм равна -1408.04 кДж/моль. Конечными продуктами реакции горения были газообразный СО₂ и жидкая вода: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г.}) + 3\text{O}_2(\text{г.}) = 2\text{CO}_2(\text{г.}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$. Энтальпия испарения этилового спирта при 32.5°C

$\Delta_{исп.}H^\circ = 41.841$ кДж/моль. Определите стандартные энтальпию сгорания и изменение внутренней энергии при сгорании жидкого этилового спирта при 25°C . Теплоемкости участников реакции приведены в таблице.

C_p° , Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$	
$C_2H_5OH(ж)$	111.5
$O_2(г)$	29.4
$CO_2(г)$	37.1
$H_2O(ж)$	75.3

Решение. Разница между давлением в эксперименте, $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$, и в стандартном состоянии, $1 \text{ бар} = 100000 \text{ Па}$, невелика, поэтому будем считать, что давление в экспериментах практически равно давлению в стандартном состоянии.

Найдем энтальпию сгорания жидкого этанола при 32.5°C :

$$\begin{aligned}\Delta_c H^\circ_{32.5}(C_2H_5OH \text{ ж.}) &= \Delta_{исп.}H^\circ_{32.5}(C_2H_5OH) + \Delta_c H^\circ_{32.5}(C_2H_5OH \text{ г.}) = \\ &= 41.841 - 1408.04 = -1366.20 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

Здесь использован закон Гесса, а сгорание жидкости представлено как последовательность процессов испарения жидкости и горения её пара.

Разность теплоемкостей участников реакции

$$\Delta_r C_p^\circ = 2 \cdot 37.1 + 3 \cdot 75.3 - 111.5 - 3 \cdot 29.4 = 100.4 \text{ Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

Для нахождения энтальпии сгорания жидкого этанола при 25°C используем формулу Кирхгофа.

$$\begin{aligned}\Delta_c H^\circ_{298.15}(C_2H_5OH \text{ ж.}) &= \Delta_c H^\circ_{305.65}(C_2H_5OH \text{ ж.}) - \int_{298.15}^{305.65} \Delta_r C_p^\circ dT = \\ &= -1366.20 - 100.4 \cdot 7.5 \cdot 1 \times 10^{-3} = \\ &= -1366.20 - 0.753 = -1366.95 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

В реакции сгорания жидкого этанола, изменение числа молей газообразных участников реакции

$$\Delta_r n = 0 + 2 - 3 - 0 = -1.$$

Тогда стандартное изменение внутренней энергии при сгорании

$$\begin{aligned}\Delta_c U^\circ_{298.15}(C_2H_5OH \text{ ж.}) &= \Delta_c H^\circ_{298.15}(C_2H_5OH \text{ ж.}) - (-1) \cdot RT = \\ &= -1366.95 + 8.3145 \cdot 298.15 \cdot 1 \times 10^{-3} = \\ &= -1366.95 + 2.48 = -1364.47 \text{ кДж/моль.} \blacksquare\end{aligned}$$

3.5. ПОНЯТИЕ О КАЛОРИМЕТРИИ

Приборы для измерения количества теплоты в химической реакции (или других процессах, напр., при растворении) носят название *калориметров*. Существует большое число различных типов калориметров и соответствующих им калориметрических методик.

Один из простых вариантов калориметра для определения суммарного количества теплоты, выделяющейся или поглощаемой в каком-либо процессе, от его начала и до завершения, представляет собой термоизолированную водяную баню с термометром, в которую погружен реактор ("калориметрическая бомба"). В реактор помещают реагенты (например, органическое вещество и кислород-газ) и инициируют протекание реакции. Если определяют теплоту растворения, то калориметр может не иметь реактора - исследуемое вещество просто растворяют в воде в калориметре. После того, как реакция (или процесс растворения) завершены, и калориметрическая система пришла в термическое равновесие, определяют изменение температуры системы, ΔT , между начальным и конечным состояниями. Для нахождения теплоты, поступившей в калориметрическую систему (или поглощенную из неё), величину ΔT умножают на c - тепловое значение калориметра, $Q = c \cdot \Delta T$.

Тепловое значение калориметра c представляет собой интегральную теплоемкость калориметрической системы. Его находят в предварительных экспериментах, путем проведения в калориметре процесса с точно известным значением теплового эффекта Q_0 и измерения соответствующего изменения температуры ΔT_0 , $c = Q_0/\Delta T_0$. Наиболее точным методом является определение Q_0 по закону Джоуля – Ленца. Для этого в калориметр помещают электрическое сопротивление и пропускают через него постоянный электрический ток, $Q_0 = IUt = I^2Rt = U^2t/R$, где I - сила тока, U - напряжение, R - сопротивление, t - время пропускания тока.

ГЛАВА 4. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

4.1. ОБРАТИМЫЙ ЦИКЛ КАРНО С ИДЕАЛЬНЫМ ГАЗОМ

Важнейшей практической задачей человечества является превращение теплоты, получаемой при сгорании топлива (или в ядерных реакциях), в работу. Это сложная задача: опыт показывает, что переход теплоты в работу возможен лишь частично, а иногда и вовсе невозможен. (В то же время, обратный процесс не вызывает затруднений: любой вид работы (запасенной энергии) можно полностью и легко превратить в теплоту.)

Устройства, преобразующие теплоту в работу в циклическом процессе, имеют обобщенное название «*тепловые машины*» (см. рис. 16). Наблюдения за их действием показывают, что они могут перевести в работу только часть полученной теплоты.

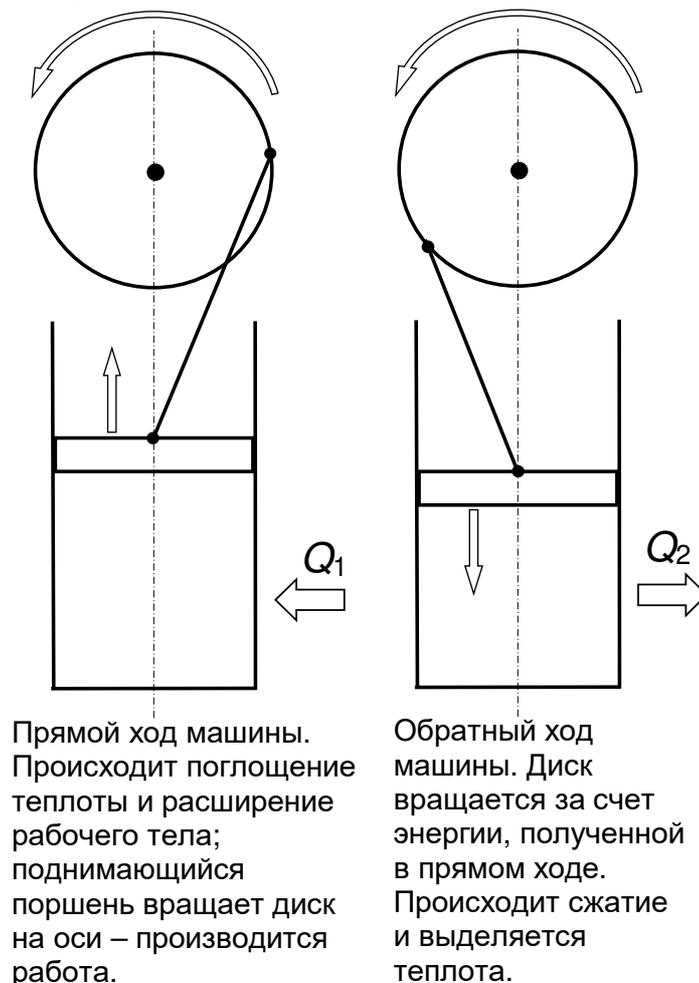


Рис. 16. Схема получения работы в одноцилиндровой тепловой машине

Поэтому термодинамическую схему действия тепловой машины можно представить следующим образом (рис. 17). Тепловая машина (K) получает от теплового источника (нагревателя) теплоту Q_1 , производит в ходе своего функционирования в циклическом процессе работу W и одновременно отдает тепловому стоку (холодильнику) теплоту Q_2 ;¹ температура нагревателя всегда больше температуры холодильника. В термодинамике центральную роль имеет вопрос о наиболее эффективной работе тепловых машин, то есть, каким образом из теплоты Q_1 получить наибольшее количество работы W . В связи с этим рассматривают *термический коэффициент полезного действия* (термический КПД) тепловых машин:

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \quad (1)$$

где Q_1 и Q_2 – полученная от нагревателя и отданная холодильнику теплоты, $W = Q_1 - Q_2$ – произведенная машиной работа. Величина η ограничена сверху единицей, однако это значение никогда не может быть достигнуто;² всегда $\eta < 1$. Для того, чтобы в прямом ходе машины получить максимальную работу, а в обратном – затратить минимальную, все процессы должны быть равновесными. Тогда и весь цикл будет равновесным, а также и обратимым. Действительно, при выполнении равновесного цикла в прямом направлении наша система (нагреватель, тепловая машина, холодильник) произведет по отношению к внешним объектам работу W и вернется в первоначальное состояние; в ходе цикла в обратном направлении,

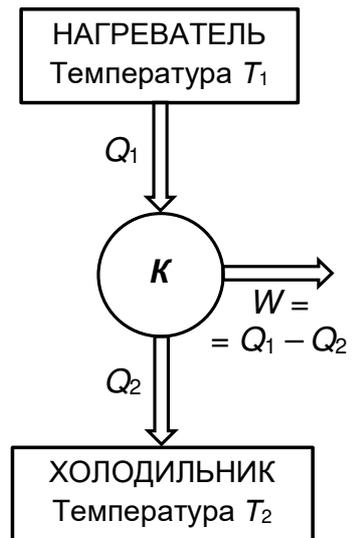


Рис. 17. Термодинамическая схема тепловой машины

¹ Подразумевается, что источник и сток теплоты имеют бесконечно большую ёмкость, то есть в результате работы тепловой машины их состояние не изменяется.

² Это утверждение представляет собой одну из формулировок II-го закона термодинамики.

та же работа W будет забрана от внешних объектов, система и окружающая среда придут в то же самое первоначальное состояние, причем каких-либо изменений ни в системе, ни в среде не останется.³ Для осуществления равновесного цикла нужно, во-первых, чтобы перенос теплоты между телами происходил при практическом равенстве их температур (изотермический перенос теплоты), во-вторых, чтобы изменение температуры тела происходило без переноса теплоты, в равновесном адиабатическом процессе. Таким образом, если нагреватель и холодильник имеют постоянные температуры T_1 и T_2 , то с теоретической точки зрения наиболее эффективно осуществлять прием и отдачу теплоты в изотермических процессах (при $T_1 = \text{const}$ и $T_2 = \text{const}$), и выполнять переход машины от одной температуры к другой в адиабатических процессах.

Рабочий цикл тепловой машины, которая работает между нагревателем и холодильником с постоянными температурами T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$), поглощает теплоту Q_1 и отдает Q_2 в изотермических процессах при T_1 и T_2 , а изменение своей температуры между T_1 и T_2 осуществляет в адиабатических процессах, называется *циклом Карно* (рис. 18). Этот цикл имеет важнейшее значение в термодинамике. Рассмотрим обратимый цикл Карно с идеальным газом, и определим его термический КПД. В прямом ходе тепловой машины (рис. 19), сначала

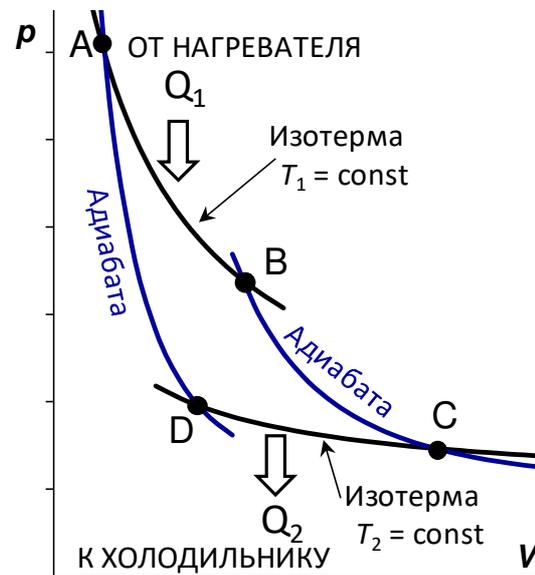


Рис. 18. Цикл Карно

она получает теплоту Q_1 в изотермическом процессе АВ при температуре T_1 . При этом происходит расширение и производится работа

³ Равновесный процесс в системе является обратимым, если равновесными являются также все связанные с ним процессы в окружающих телах. Здесь и далее будем подразумевать, что это условие выполнено, и считать, что термины «равновесный процесс» и «обратимый процесс» эквивалентны.

$$W_{AB} = Q_1 = RT_1 \ln (V_B/V_A).$$

Далее расширение продолжается как адиабатический процесс BC, и производится работа

$$W_{BC} = -\Delta U_{T_1 \rightarrow T_2} = -\int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

за счет внутренней энергии газа; при этом он охлаждается до температуры T_2 .

Затем начинается обратный ход машины (рис. 19): изотермическое сжатие CD, при котором выделяется теплота Q_2 и затрачивается работа

$$W_{CD} = -Q_2 = RT_2 \ln (V_D/V_C),$$

а потом адиабатическое сжатие DA с затратой работы

$$W_{DA} = -\Delta U_{T_2 \rightarrow T_1} = -\int_{T_2}^{T_1} C_V dT$$

и возрастанием температуры газа от T_2 до T_1 , а также его внутренней энергии. Можно видеть, что значения работы на адиабатических участках BC и DA равны по абсолютной величине и противоположны по знаку, $W_{BC} = -W_{DA}$. В то же время, работа изотермического расширения на участке AB больше работы изотермического сжатия на CD, $|W_{AB}| > |W_{CD}|$. Именно за счет этого машина в цикле производит положительную суммарную работу.

Выражения работы на всех этапах записаны как работа, производимая системой (тепловой машиной). Поэтому составляющие работы W_{CD} и W_{DA} являются отрицательными величинами – в реальности на участках CD и DA работа не производится, а расходуется.

Суммарная работа в цикле

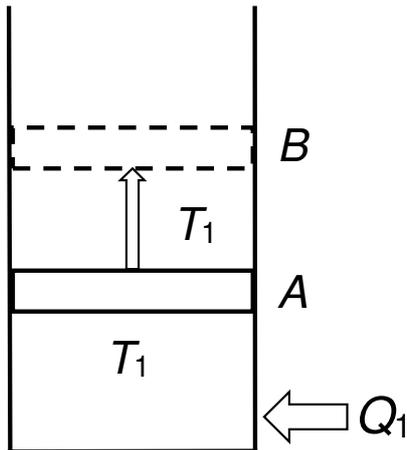
$$\begin{aligned} W &= W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = \\ &= RT_1 \ln (V_B/V_A) + RT_2 \ln (V_D/V_C). \end{aligned} \quad (2)$$

Термический КПД равен отношению работы (2), произведенной машиной в цикле, к теплоте $Q_1 = RT_1 \ln (V_B/V_A)$, полученной от нагревателя:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{RT_1 \ln (V_B/V_A) + RT_2 \ln (V_D/V_C)}{RT_1 \ln (V_B/V_A)} =$$

$$= \frac{T_1 \ln(V_B/V_A) - T_2 \ln(V_C/V_D)}{T_1 \ln(V_B/V_A)}. \quad (3)$$

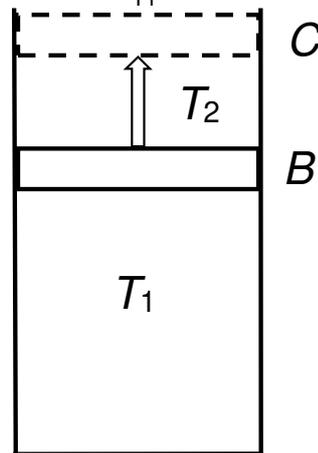
Получена работа
расширения
 $W_{AB} = Q_1 = RT_1 \ln(V_B/V_A)$



Изотермическое
расширение при
температуре T_1

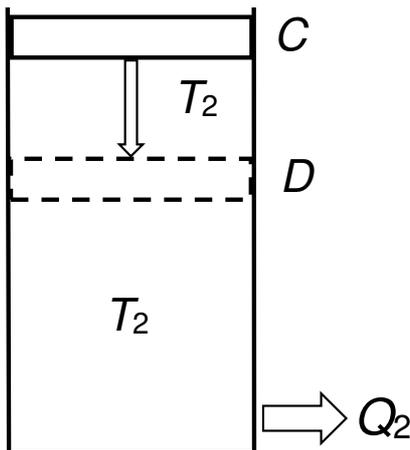
Получена работа
расширения

$$W_{BC} = - \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$



Адиабатическое расширение;
температура уменьшается
от T_1 до T_2

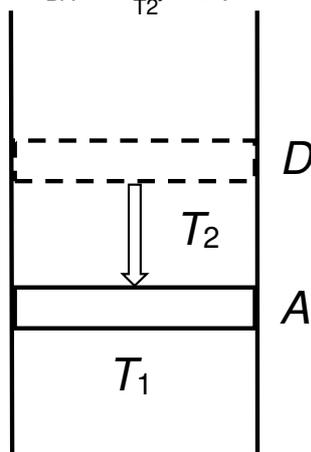
Затрачена работа
сжатия
 $W_{CD} = -Q_2 = RT_2 \ln(V_D/V_C)$



Изотермическое
сжатие при
температуре T_2

Затрачена работа
сжатия

$$W_{DA} = - \int_{T_2}^{T_1} C_V dT$$



Адиабатическое сжатие;
температура повышается
от T_2 до T_1

Рис. 19. Функционирование тепловой машины, работающей по обратимому циклу Карно с идеальным газом

Оказывается, что отношения объёмов (V_B/V_A) и (V_C/V_D) равны друг другу. Чтобы показать это, запишем уравнения адиабат (BC) и (AD):

$$T_1^{Cv} V_B^R = T_2^{Cv} V_C^R, \quad (4)$$

$$T_1^{Cv} V_A^R = T_2^{Cv} V_D^R. \quad (5)$$

Разделим (4) на (5) и получим

$$\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^R = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^R \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}.$$

В результате выражение (3) преобразуется к виду

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (6)$$

Сопоставляя общее определение термического КПД (1) и выражение (6), получаем для нашей тепловой машины

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (7)$$

Мы выяснили, что термический КПД тепловой машины, работающей по обратимому циклу Карно с идеальным газом, определяется только температурами нагревателя и холодильника, и для такой машины выполняется соотношение (7). Далее будет показано, что соотношение (7) справедливо и в намного более общем случае; оно играет очень важную роль при формулировке II-го закона термодинамики.

4.2. КЛАССИЧЕСКИЕ ФОРМУЛИРОВКИ ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

Классические формулировки II-го закона термодинамики получены в результате широкого теоретического обобщения и анализа всего предшествующего опыта человечества, относящегося к работе тепловых машин и процессам передачи теплоты. Известно множество равносильных формулировок II-го закона; наиболее важными и общепринятыми являются следующие.

Клаузиус: Невозможен процесс, единственным результатом которого был бы переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.

Томсон (Кельвин) – Планк: Невозможно построить периодически действующую тепловую машину, все действие которой сводилось бы только охлаждению одного теплового источника (имеющего всюду одинаковую температуру) и производству механической работы (поднятию груза).

Замечания: 1) Переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому возможен за счет затраты механической работы, например, это происходит в бытовом холодильнике.

2) нециклические процессы, в которых работа производится только за счет охлаждения теплового источника, возможны. Например, совершение работы при адиабатическом расширении газа.

Существует еще формулировка *Оствальда*, аналогичная постулату Кельвина – Планка: *Вечный двигатель 2-го рода* (периодически действующая тепловая машина, которая производит работу только за счет охлаждения одного источника теплоты) *невозможен*. Таким образом, классические формулировки II-го закона утверждают, что тепловая машина производит работу, совершая циклический процесс между двумя тепловыми резервуарами с различными температурами: нагревателем (тепловой источник) и холодильником (тепловой сток). В ходе действия тепловой машины, отдача какого-то количества теплоты холодильнику происходит всегда.

Нетрудно доказать, что формулировки Клаузиуса и Кельвина – Планка эквивалентны. Пусть верна формулировка Кельвина – Планка, и не верна –Клаузиуса. Возьмем один тепловой резервуар, разделим его на две части, переведем теплоту от одной части к другой, и получим нагреватель и холодильник. Из запаса теплоты нагревателя можно получить работу так, чтобы он охладился до температуры холодильника. Таким образом, нагреватель исчезнет, и останется один тепловой резервуар с температурой холодильника,

причем будет получена работа. Такую процедуру можно повторять много раз – мы получили тепловую машину, которая производит работу только за счет охлаждения одного теплового резервуара. Но это невозможно, так как противоречит постулату Кельвина – Планка. Следовательно, если выполняется формулировка Кельвина – Планка, то должна выполняться и формулировка Клаузиуса.

Пусть теперь выполняется формулировка Клаузиуса, но формулировка Кельвина – Планка не имеет места. Тогда можно получить механическую работу только за счет охлаждения единственного источника теплоты, и полностью превратить эту работу в теплоту при более высокой температуре. В результате мы получили внутри нашей системы процесс, единственным результатом которого является переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому. Но это невозможно, так как противоречит формулировке Клаузиуса. Следовательно, выполнение постулата Клаузиуса обязательно приводит к выполнению постулата Кельвина – Планка.

4.3. ЭНТРОПИЯ. ОБОСНОВАНИЕ ПО КАРНО – КЛАУЗИУСУ

Из классических формулировок II-го закона термодинамики вытекает, что помимо внутренней энергии, имеется еще одна функция состояния термодинамической системы. Обоснование существования новой функции состояния выполнено Клаузиусом, который основывался на трудах Сади Карно. Рассуждения Карно – Клаузиуса опираются на теоремы о КПД тепловых машин – на лемму Карно и её следствия.

Лемма Карно: термический КПД η тепловой машины, работающей по обратимому циклу Карно (K), не может быть меньше КПД η' любой другой тепловой машины (K'), работающей по циклу между теми же температурами нагревателя и холодильника:

$$\eta \geq \eta'.$$

Доказательство. Для доказательства, рассмотрим две тепловые машины K и K' , работающие между одними и теми же нагревателем и холодильником (рис. 20). Машина K является обратимой, поэтому

сделаем так, что она работает в обратном направлении: получает работу W , и за счет этого берет от холодильника теплоту Q_2 и отдает нагревателю теплоту Q_1 , причем

$$\begin{aligned} W &= Q_1 - Q_2, \\ Q_1 &> Q_2. \end{aligned} \quad (8)$$

Выберем размеры машин таким образом, чтобы работа $W' = Q_1' - Q_2'$, производимая в машине K' , полностью использовалась в машине K : $W' = W$,

$$Q_1' - Q_2' = Q_1 - Q_2. \quad (9)$$

Используем метод доказательства от противного. Нам надо доказать

$$\eta \geq \eta'.$$

Рассмотрим противоположный случай: пусть

$$\eta < \eta'. \quad (10)$$

Согласно определению КПД (1), это означает, что

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'}. \quad (11)$$

Принимая во внимание равенство (9), получаем из (11)

$$\frac{1}{Q_1} < \frac{1}{Q_1'} \Rightarrow Q_1' < Q_1 \Rightarrow Q_1 - Q_1' > 0. \quad (12)$$

Равенство (12) показывает, что нагреватель поглощает теплоту $Q_1 - Q_1'$.

Преобразуем соотношение (9) и учтем неравенство (12):

$$Q_2 - Q_2' = Q_1 - Q_1' > 0,$$

то есть

$$Q_2 - Q_2' > 0.$$

В результате мы имеем, что всё действие суммарной тепловой машины $K + K'$ сводится к тому, что от холодильника забирается теплота $Q_2 - Q_2' > 0$, и та же самая теплота $Q_2 - Q_2' = Q_1 - Q_1' > 0$ передается нагревателю. Мы получили противоречие со II-м законом

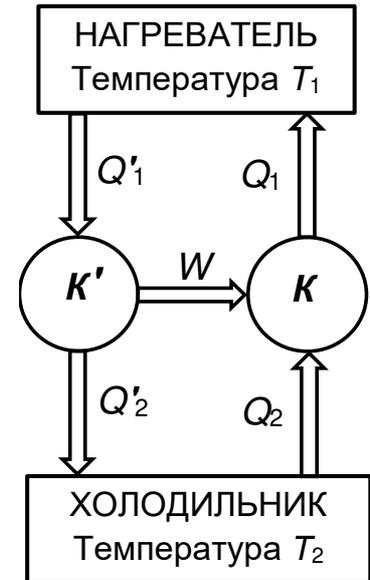


Рис. 20. Две сопряженные тепловые машины, используемые при доказательстве леммы Карно

термодинамики в форме постулата Клаузиуса. Причина этого противоречия – в исходном допущении $\eta < \eta'$ (10). Следовательно, утверждение (10) неправильно и не имеет места. Тогда остается только альтернативный вариант $\eta \geq \eta'$, что и требовалось доказать. ■

Теорема Карно – Клаузиуса: КПД тепловой машины, работающей обратимо по циклу Карно, не зависит от природы рабочего тела, а зависит только от температур нагревателя и холодильника.

Доказательство. Пусть две тепловые машины К и К', работают по циклу Карно между одними и теми же температурами нагревателя и холодильника, причем машина К функционирует обратимо, а машина К' может быть либо обратимой, либо необратимой.

Рассмотрим случай, когда К' обратима. По лемме Карно должно быть

$$\eta' \geq \eta. \quad (13)$$

Однако известно, что машина К обратима, и поэтому из леммы Карно также вытекает, что

$$\eta \geq \eta'. \quad (14)$$

Неравенства (13) и (14) должны выполняться одновременно, поэтому имеем

$$\eta = \eta'.$$

Таким образом, когда две любые машины работают по одному и тому же обратимому циклу Карно, их термические КПД равны.

Очевидно, что будут равны между собой КПД любого числа тепловых машин, работающих по одинаковым циклам Карно:

$$\eta = \eta' = \eta'' = \eta''' = \dots \quad (15)$$

Машины К, К', К'', К''', ... различаются между собой только природой рабочего тела. Равенство (15) доказывает, что их КПД от природы рабочего тела не зависит. В одной из машин, рабочим телом может быть идеальный газ, и тогда её КПД определяется равенством (6). В результате мы имеем

$$\eta = \eta' = \eta'' = \eta''' = \dots = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (16)$$

что и доказывает теорему. ■

Теорема Карно – Клаузиуса имеет важнейшее значение в технической термодинамике, поскольку позволяет определить максимально возможные КПД тепловых машин. Однако её роль этим не ограничивается. На основе теоремы Карно – Клаузиуса установлено существование еще одной термодинамической функции состояния, и это позволяет создать математический аппарат термодинамики.

Рассмотрим **обратимый цикл Карно** с произвольным рабочим телом. С учетом определения КПД (1), равенство (16) можно записать в виде

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (17)$$

Преобразовав (17), получим

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (18)$$

С этого момента, скорректируем систему знаков для теплоты. Изменение состоит в том, что покидающая систему теплота (Q_2) будет отрицательной величиной. Входящая теплота (Q_1) остаётся положительной, как и прежде. Тогда равенство (18) для обратимого цикла Карно примет вид

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (18)$$

Оно говорит о том, что сумма отношений теплоты, входящей или выходящей из системы, к температуре, при которой происходит теплообмен, равно нулю.

Рассмотрим какой-либо обратимый цикл, не являющийся циклом Карно. В таком цикле, теплообмен осуществляется в неизотермических процессах. Разделим этот цикл адиабатами так, что он будет представлять собой совокупность очень большого числа бесконечно тонких циклов Карно. Получим, что наш цикл эквивалентен сумме этих элементарных циклов Карно: количества принимаемой и отдаваемой теплоты и произведенная работа одинаковы. Для каждого из элементарных циклов Карно справедливо равенство (18):

$$\frac{\delta Q_{j1}}{T_{j1}} + \frac{\delta Q_{j2}}{T_{j2}} = 0,$$

поскольку теплообмен в них происходит на бесконечно коротких изотермических участках. Для рассматриваемого большого цикла

$$\sum_j \frac{\delta Q_{j1}}{T_{j1}} + \sum_j \frac{\delta Q_{j2}}{T_{j2}} = 0.$$

причем суммирование производится по всем элементарным циклам Карно. Переменив обозначения индексов суммирования, имеем для нашего цикла

$$\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0,$$

или в пределе, когда толщина элементарных циклов Карно стремится к нулю:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (20)$$

Как известно, определяющим свойством любой функции состояния (F) является равенство нулю интеграла по замкнутому контуру от её дифференциала: $\oint dF = 0$. Выражение (20) показывает, что существует новая функция состояния термодинамической системы, дифференциал которой в обратимом процессе равен $\delta Q/T$. Клаузиус, который впервые осуществил эти теоретические выкладки, предложил для новой функции название «энтропия» и обозначение « S ». Таким образом, существует функция состояния – энтропия, причем в обратимом процессе её дифференциал

$$dS = \delta Q/T. \quad (21)$$

Как отмечено выше, теплота не является функцией состояния, и её бесконечно малое количество δQ – не полный дифференциал. Соотношение (21) показывает, что частное δQ и T становится полным дифференциалом, то есть, $1/T$ является интегрирующим множителем для теплоты.

Рассмотрим тепловую машину, работающую по **необратимому циклу Карно**. Из леммы Карно следует, что её КПД строго меньше, чем КПД обратимой машины, функционирующей между

теми же температурами нагревателя и холодильника. Принимая во внимание равенство (16), имеем для необратимого цикла Карно

$$\frac{q_1 - q_2}{q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

или

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{-q_2}{T_2} < 0.$$

Рассмотрев далее произвольный необратимый цикл и осуществив рассуждения, аналогичные приведенным выше, можно получить, что для необратимого цикла вместо равенства (20) будет иметь место неравенство

$$\oint \frac{\delta q}{T} < 0. \quad (22)$$

Выясним, каким образом дифференциал энтропии связан с величиной $\delta q/T$ в необратимом процессе. Рассмотрим цикл, в целом необратимый, и состоящий из обратимого и необратимого участков (рис. 21). Пусть q обозначает теплоту, которой система обменивается с окружающей средой в необратимом процессе, Q – в обратимом. Неравенство (22) имеет место для всего цикла:

$$\int_{\text{необр}}^{(2)} \frac{\delta q}{T} + \int_{\text{обр}}^{(1)} \frac{\delta Q}{T} < 0. \quad (23)$$

Для обратимого участка воспользуемся равенством (21):

$$\int_{\text{обр}}^{(1)} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\text{обр}}^{(1)} dS. \quad (24)$$

Объединяя (23) и (24) и принимая во внимание, что энтропия – это функция состояния, и её изменение не зависит от пути перехода, получаем

$$\int_{\text{необр}}^{(2)} \frac{\delta q}{T} < \int_{\text{необр}}^{(2)} dS.$$

Таким образом, в необратимом процессе

$$dS > \delta q/T.$$

Все проведенные выше рассуждения основаны на классических формулировках II-го закона термодинамики. Они показывают, что существует новая, не имеющая аналогов в механике, функция состояния термодинамической системы – энтропия. Поэтому можно дать *еще одну формулировку II-го закона*: Существует функция состояния термодинамической системы – энтропия S ; в обратимом процессе в закрытой системе $dS = \delta Q/T$, где δQ – бесконечно малое количество тепла, переданное системе; в необратимом процессе $dS > \delta q/T$. В общем случае можно записать

$$dS \geq \delta Q/T. \quad (25)$$

В системе, которая может обмениваться теплотой и работой с окружающей средой, энтропия может как возрастать, так и убывать. В изолированной системе теплообмен по определению невозможен, $\delta Q \equiv 0$, и поэтому выражение (25) имеет вид

$$dS \geq 0. \quad (26)$$

Это означает, что в изолированной системе энтропия является только возрастающей функцией. Знак неравенства относится к необратимым или, что то же самое, к неравновесным процессам, знак равенства отвечает равновесным процессам или состоянию равновесия.

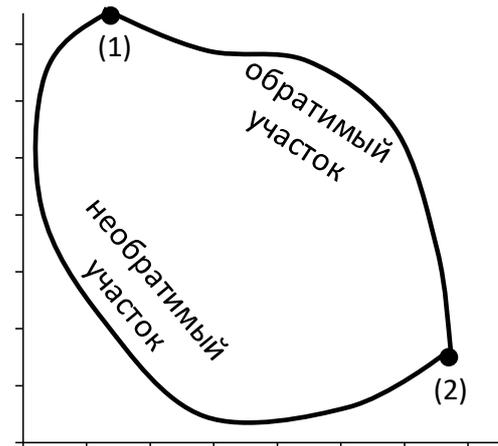


Рис. 21. Цикл, состоящий из необратимого и обратимого участков.

Сопоставим неравенство (26) и постулат о термодинамическом равновесии. Можно заключить, что если изолированная система предоставлена самой себе и изначально находится в неравновесном состоянии, то в ней протекают неравновесные процессы (в которых $dS > 0$), ведущие к состоянию равновесия (при равновесии $dS = 0$). По достижении равновесия, изолированная система остается в этом состоянии сколь угодно долго. Таким образом, самопроизвольные процессы в изолированной системе характеризуются возрастанием энтропии и являются неравновесными. Процесс, в котором энтропия изолированной системы должна убывать, принципиально невозможен. При постоянстве энтропии процесс равен, система бесконечно близка к равновесию. На основании этих рассуждений, в современной термодинамике, II-й закон формулируется как **закон возрастания энтропии**: *при любом реальном процессе в изолированной системе энтропия S либо возрастает, либо остается неизменной: $dS \geq 0$, причем равенство $dS = 0$ имеет место для обратимых (равновесных) процессов.*

4.4. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Третий закон термодинамики можно изложить двумя способами: **«Сильная» формулировка – постулат Планка**: *энтропия правильно построенного кристаллического тела при абсолютном нуле температуры равна нулю: $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$.*

«Слабая» формулировка – тепловая теорема Нернста: *изменение энтропии любого процесса при абсолютном нуле температуры равно нулю: $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$.*

Следует отметить, что для внутренней энергии не существует утверждения, аналогичного III-му закону – значение внутренней энергии при абсолютном нуле неизвестно. Поэтому и внутренняя энергия, и энтальпия определены с точностью до произвольной постоянной U_0 – энергии при абсолютном нуле.

Математический аппарат термодинамики выводится из её первого, второго, и третьего законов. Различные формулировки первого и второго законов обобщены в табл. 5.

Табл. 5. Различные формулировки первого и второго законов термодинамики

Первый закон	Второй закон
Вечный двигатель 1-го рода невозможен. Вечный двигатель 1-го рода – периодически действующая тепловая машина, которая производила бы механическую работу, не затрачивая при этом эквивалентного количества теплоты.	Вечный двигатель 2-го рода невозможен (Оствальд). Вечный двигатель 2-го рода – периодически действующая тепловая машина, которая производит механическую работу только за счет охлаждения теплового резервуара.
В циклическом процессе в закрытой системе $Q = W, \oint (\delta Q - \delta W) = 0.$	В циклическом процессе в закрытой системе $\oint \delta Q/T = 0$ (в обратимом цикле) $\oint \delta Q/T < 0$ (в необратимом цикле)
Существует функция состояния термодинамической системы – внутренняя энергия U , в закрытой системе $\Delta U = Q - W$, или $dU = \delta Q - \delta W$.	Существует функция состояния термодинамической системы – энтропия S ; в равновесном (обратимом) процессе в закрытой системе $dS = \delta Q/T$, где δQ – бесконечно малое количество тепла, переданное системе; в самопроизвольном неравновесном (необратимом) процессе $dS > \delta Q/T$.

4.5. ТЕМПЕРАТУРА – ЧАСТЬ II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ШКАЛА ТЕМПЕРАТУРЫ

Температурные шкалы, описанные в предыдущих разделах, основаны на использовании какого-либо термометрического вещества. С помощью II-го закона термодинамики можно построить шкалу температур, которая от природы термометрического вещества не зависит. Будем исходить из теоремы Карно-Клаузиуса, которая утверждает, что КПД тепловой машины, работающей по обратимому циклу Карно, зависит только от температур нагревателя θ_1 и холодильника θ_2 , и не зависит от природы рабочего тела:

$$\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = \phi(\theta_1, \theta_2). \quad (27)$$

Здесь мы пока не используем какую-либо температурную шкалу, θ – это эмпирическая температура. Из формулы (27) вытекает, что для такой машины отношение теплот, полученной от нагревателя и переданной холодильнику, также зависит только от температур нагревателя и холодильника:

$$Q_1/Q_2 = f(\theta_1, \theta_2). \quad (28)$$

Чтобы конкретизировать вид функции $f(\theta_1, \theta_2)$, рассмотрим специально подобранную сложную тепловую машину, которая показана на рис. 22 и работает обратимо по циклам Карно. Отметим, что если машины K_I и K_{III} получают от нагревателя одинаковую теплоту Q_1 , то к холодильнику от машин K_{III} и K_{II} приходит одна и та же теплота Q_3 . Это является следствием теоремы Карно – Клаузиуса, поскольку машина K_{III} и составная машина $K_I + K_{II}$

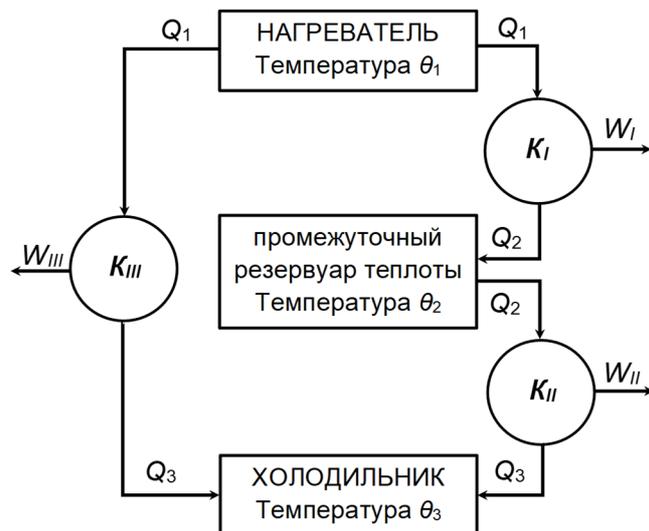


Рис. 22. Сложная тепловая машина, используемая для определения вида функции $f(\theta_1, \theta_2)$

функционируют между одними и теми же нагревателем и холодильником.

Запишем для тепловых машин K_I, K_{II}, K_{III} соотношения (28):

$$Q_1/Q_2 = f(\theta_1, \theta_2), \quad Q_2/Q_3 = f(\theta_2, \theta_3), \quad Q_1/Q_3 = f(\theta_1, \theta_3).$$

Из выписанных равенств следует, что функции f удовлетворяют двум условиям:

$$\text{А) } f(\theta_1, \theta_2) = f(\theta_1, \theta_3) / f(\theta_2, \theta_3);$$

$$\text{Б) } f(\theta_1, \theta_2) \text{ не зависит от } \theta_3.$$

Условия (А) и (Б) могут быть выполнены только в том случае, когда функция f равна отношению значений другой функции, g , которая зависит только от одной температуры:

$$\left. \begin{array}{l} \text{А) } f(\theta_1, \theta_2) = f(\theta_1, \theta_3) / f(\theta_2, \theta_3) \\ \text{Б) } f(\theta_1, \theta_2) \text{ не зависит от } \theta_3. \end{array} \right\} \Rightarrow f(\theta_1, \theta_2) = \frac{g(\theta_1)}{g(\theta_2)}.$$

Таким образом, для тепловой машины, работающей по обратимому циклу Карно, равенство (28) принимает вид

$$Q_1/Q_2 = g(\theta_1) / g(\theta_2), \quad (29)$$

где g – некоторая функция, которая зависит только от эмпирической температуры одного источника теплоты.

С помощью выражения (29) можно построить термодинамическую шкалу температур. Термометрическим свойством в данном случае является количество теплоты. Функцию $g(\theta)$ можно выбрать достаточно произвольным образом из соображений удобства (с учетом некоторых ограничений). Выберем

$$g(\theta) = \Theta,$$

где Θ – температура в термодинамической шкале. Для того, чтобы термодинамическая шкала полностью совпадала с абсолютной идеально-газовой шкалой (чтобы было $\Theta = T$), возьмем реперную точку – тройную точку воды (тт), и положим, что её температура

$$\Theta_{\text{тт}} = 273.16 \text{ }^\circ \text{ термодинамической шкалы} = T_{\text{тт}} = 273.16 \text{ К.}$$

Процедура определения температуры в термодинамической шкале такова. Пусть например система, температуру которой требуется определить, нагрета выше тройной точки воды. Построим тепловую машину, функционирующую по обратимому циклу

Карно, в которой холодильник – это вода в тройной точке, а нагреватель – наша система. Измерим теплоты Q_1 и Q_2 . Температуру найдем из формулы

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\Theta}{273.16}.$$

Если наша система охлаждена ниже тройной точки воды, то при определении её температуры вода будет выступать в качестве нагревателя.

Важно отметить, что отношение теплот Q_1/Q_2 , используемое для определения температуры в термодинамической шкале, никак не зависит от природы термометрического вещества – рабочего тела в тепловой машине. Действительно, отношение теплот однозначно выражается через термический КПД цикла Карно:

$Q_1/Q_2 = 1/(1 - \eta)$, а он, согласно теореме Карно – Клаузиуса, не зависит от природы рабочего тела.

ГЛАВА 5. МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ТЕРМОДИНАМИКИ

5.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Математический аппарат термодинамики основан на аксиомах – первом, втором и третьем законах термодинамики. Изложим еще раз эти законы в том виде, который мы используем для формулировки математического аппарата.

I-й закон термодинамики является одной из форм закона сохранения энергии, то есть, представляет уравнение баланса энергии термодинамической системы: *в закрытой системе* $\Delta U = Q - W$, или

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

где Q – полученная системой теплота, W – произведенная системой работа, U – внутренняя энергия, которая является функцией состояния термодинамической системы. Теплота и работа – не функции состояния, а функции процесса.

Работу δW можно представить как сумму работы расширения (pdV) и всех других видов работы (полезная работа $\delta W'$), $\delta W = pdV + \delta W'$. Обычно в химической термодинамике рассматривают только работу расширения, и I-й закон имеет вид

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

II-й закон термодинамики устанавливает существование еще одной функции состояния термодинамической системы – энтропии: *существует функция состояния системы – энтропия S ; в равновесном (обратимом) процессе дифференциал энтропии*

$$dS = \delta Q / T,$$

где δQ – бесконечно малое количество тепла, переданное системе; *в неравновесном (необратимом) процессе*

$$dS > \delta Q / T.$$

III-й закон термодинамики формулирует начальное условие для температурной зависимости энтропии. Согласно постулату Планка, энтропия правильно построенного кристаллического тела при абсолютном нуле температуры равна нулю: $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$.

Для внутренней энергии не существует утверждения, аналогичного третьему закону, и поэтому внутренняя энергия системы определена с точностью до произвольной постоянной U_0 – энергии при абсолютном нуле.

Фундаментальное уравнение (Гиббса) представляет собой комбинацию I-го и II-го законов термодинамики. Для равновесных (обратимых) процессов в закрытой системе, которая может совершать только работу расширения, оно имеет вид

$$dU = TdS - pdV. \quad (1)$$

Для неравновесных (необратимых) процессов, комбинация I-го и II-го законов приводит к неравенству

$$dU < TdS - pdV.$$

Оно используется при теоретическом исследовании состояния термодинамического равновесия и движения к нему. В данном разделе мы будем рассматривать равновесные процессы и соответствующее фундаментальное уравнение (1).

Как известно, состояние простой термодинамической системы (закрытая система, содержащая одну фазу чистого вещества, и способная совершать лишь работу расширения) зависит только от двух независимых переменных (параметров состояния), а все остальные термодинамические величины являются их функциями. В принципе, выбор параметров состояния достаточно произволен. Можно например, в качестве таких параметров рассматривать энтропию S и объём V ;¹ тогда внутренняя энергия является их функцией:

$$U = U(S, V),$$

причем её дифференциал определяется равенством (1).

В открытой системе, изменение внутренней энергии может происходить ещё и за счёт изменения количества вещества в системе. В этом случае, внутренняя энергия зависит также и от числа молей компонентов n_1, n_2, \dots :

¹ Другие варианты выбора независимых параметров состояния простой системы: S, p ; T, V , T, p . В практической работе наиболее удобны параметры T, V , или T, p .

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

и её дифференциал имеет вид

$$dU = TdS - pdV + \left. \frac{\partial U}{\partial n_1} \right|_{S,V,n_2,n_3,\dots} dn_1 + \left. \frac{\partial U}{\partial n_2} \right|_{S,V,n_1,n_3,\dots} dn_2 + \dots$$

Частная производная внутренней энергии по числу молей k -го компонента, при постоянстве энтропии, объёма и числа молей остальных компонентов, называется его химическим потенциалом и обозначается буквой « μ »:

$$\mu_k \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial n_k} \right|_{S,V,n_{i \neq k}} \quad - \text{химический потенциал } k\text{-го компонента.}$$

Таким образом, для открытой системы (которая может совершать только работу, связанную с изменением объёма), фундаментальное уравнение представляется выражением

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad (2)$$

5.2. ФОРМЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ

Фундаментальное уравнение

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_k dn_k \quad (3)$$

содержит только функции состояния и их дифференциалы, и не содержит функции процесса (Q или W). Это позволяет построить математический аппарат термодинамики, основанный на разделе классического математического анализа – свойствах дифференциалов и частных производных функций многих переменных.

Вначале рассмотрим различные выражения фундаментального уравнения.

Выражение через энтальпию:

Дифференцируем определение энтальпии

$$H \equiv U + pV \quad \Rightarrow \quad dH = dU + pdV + Vdp$$

(используем правило дифференцирования произведения функций).

Подставляем фундаментальное уравнение (3) в выражение для dH :

$$dH = TdS - pdV + \sum \mu_k dn_k + pdV + Vdp,$$

откуда получается

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_k dn_k. \quad (4)$$

Определим новые функции состояния:

$$\text{Энергия Гельмгольца } F \equiv U - TS,$$

$$\text{Энергия Гиббса } G \equiv U + pV - TS = H - TS,$$

и запишем фундаментальное уравнение в виде равенств для дифференциалов этих функций.

Выражение через энергию Гельмгольца:

Дифференцируем определение энергии Гельмгольца

$$F \equiv U - TS \quad \Rightarrow \quad dF = dU - TdS - SdT$$

(используем правило дифференцирования произведения функций).

Подставляем фундаментальное уравнение (3) в выражение для dF :

$$dF = TdS - pdV + \sum \mu_k dn_k - TdS - SdT,$$

откуда следует

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_k dn_k. \quad (5)$$

Выражение через энергию Гиббса:

Дифференцируем определение энергии Гиббса

$$G \equiv U + pV - TS \quad \Rightarrow \quad dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

(используем правило дифференцирования произведения функций).

Подставляем фундаментальное уравнение (3) в выражение для dG :

$$dG = TdS - pdV + \sum \mu_k dn_k + pdV + Vdp - TdS - SdT,$$

откуда следует

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_k dn_k. \quad (6)$$

Выполненные математические действия составляют применение преобразования Лежандра к функции $U = U(S, V, n_1, n_2, \dots)$,

Термодинамические переменные, которые стоят под знаками дифференциала в правой части фундаментального уравнения (3), (4), (5) или (6) называются *естественными переменными* соответствующей функции. Внутренняя энергия, энтальпия, энергии Гельмгольца и Гиббса являются функциями естественных переменных:

$$\begin{aligned} U &= U(S, V, n_1, n_2, \dots), & H &= H(S, p, n_1, n_2, \dots), \\ F &= F(T, V, n_1, n_2, \dots), & G &= G(T, p, n_1, n_2, \dots). \end{aligned}$$

В закрытой системе, зависимость от количества вещества отсутствует, и функции состояния имеют следующие естественные переменные:

$$U = U(S, V), \quad H = H(S, p), \quad F = F(T, V), \quad G = G(T, p).$$

5.3. ИНТЕГРИРОВАНИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ

Исходное фундаментальное уравнение для внутренней энергии (3) содержит дифференциалы только экстенсивных функций, а множители перед дифференциалами – интенсивные переменные. Благодаря этому его можно проинтегрировать. Рассмотрим однородную систему, находящуюся в состоянии термодинамического равновесия, так что температура T , давление p , и значения химических потенциалов компонентов μ_k постоянны во всех частях системы. Разделим систему на одинаковые очень малые части. Для каждой из них внутренняя энергия и энтропия равны dU и dS , объём частицы равен dV , и она содержит dn_1, dn_2, \dots молей компонентов. Величины U, S, V, n_1, n_2, \dots являются экстенсивными (аддитивными), и поэтому их значения для всей системы равны сумме значений во всех частицах:

$$U = \sum dU, \quad S = \sum dS, \quad V = \sum dV, \quad n_1 = \sum dn_1, \quad n_2 = \sum dn_2, \dots$$

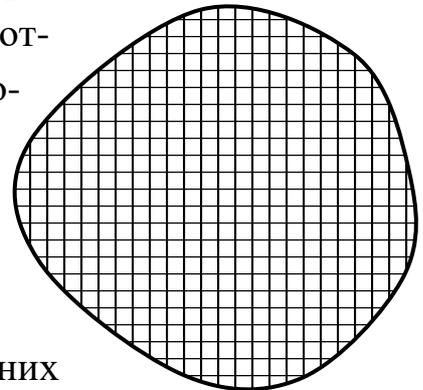
Для каждой частицы выполняется фундаментальное уравнение

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

Получим из него выражение внутренней энергии системы – просуммируем энергии всех частиц:

$$\begin{aligned} U &= \sum dU = \\ &= \sum (TdS - pdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots) = \\ &= T \sum dS - p \sum dV + \mu_1 \sum dn_1 + \mu_2 \sum dn_2 + \dots = \\ &= TS - pV + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots \end{aligned}$$

Таким образом, проинтегрированное фундаментальное уравнение (3) имеет вид



$$U = TS - pV + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots \quad (7)$$

Другие формы фундаментального уравнения (4 - 6) проинтегрировать подобным образом невозможно, поскольку в них под знаками дифференциала появляются интенсивные переменные, а экстенсивные становятся множителями перед дифференциалами. Для того, чтобы получить интегральные представления H , F , G , надо воспользоваться определениями этих функций, и подставить в них выражение (7). В результате имеем

$$\begin{aligned} H &= TS + \Sigma \mu_k n_k, \\ F &= -pV + \Sigma \mu_k n_k, \\ G &= \Sigma \mu_k n_k. \end{aligned} \quad (8)$$

Ниже дана сводка различных выражений фундаментального уравнения, функций состояния и их естественных переменных.

Функция состояния	Внутренняя энергия U
Фундаментальное уравнение	$dU = TdS - pdV + \Sigma \mu_k dn_k$
Естественные переменные	$S, V, n_1, n_2, n_3, \dots$
Интегральное представление	$U = TS - pV + \Sigma \mu_k n_k$
Функция состояния	Энтальпия $H \equiv U + pV$
Фундаментальное уравнение	$dH = TdS + Vdp + \Sigma \mu_k dn_k$
Естественные переменные	$S, p, n_1, n_2, n_3, \dots$
Интегральное представление	$H = TS + \Sigma \mu_k n_k$
Функция состояния	Энергия Гельмгольца $F \equiv U - TS$
Фундаментальное уравнение	$dF = -SdT - pdV + \Sigma \mu_k dn_k$
Естественные переменные	$T, V, n_1, n_2, n_3, \dots$
Интегральное представление	$F = -pV + \Sigma \mu_k n_k$
Функция состояния	Энергия Гиббса $G \equiv U + pV - TS$
Фундаментальное уравнение	$dG = -SdT + Vdp + \Sigma \mu_k dn_k$
Естественные переменные	$T, p, n_1, n_2, n_3, \dots$
Интегральное представление	$G = \Sigma \mu_k n_k$

5.4. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

По определению, *характеристическая функция* есть функция состояния термодинамической системы, зависящая от соответствующих независимых термодинамических параметров (от естественных переменных), и обладающая тем свойством, что с помощью этой функции и её производных по этим параметрам могут быть вычислены все термодинамические свойства системы. Характеристическими функциями являются

$$\begin{aligned} U &= U(S, V, n_1, n_2, n_3 \dots), & H &= H(S, p, n_1, n_2, n_3 \dots), \\ F &= F(T, V, n_1, n_2, n_3 \dots), & G &= G(T, p, n_1, n_2, n_3 \dots), \\ S &= S(U, V, n_1, n_2, n_3 \dots), & S &= S(H, p, n_1, n_2, n_3 \dots). \end{aligned}$$

Если система закрытая, однородная и однокомпонентная, то её характеристические функции

$$\begin{aligned} U &= U(S, V), & H &= H(S, p), \\ F &= F(T, V), & G &= G(T, p), \\ S &= S(U, V), & S &= S(H, p). \end{aligned}$$

Наибольшее применение имеют функции $F = F(T, V)$ и $G = G(T, p)$.

Покажем, каким образом можно найти все термодинамические свойства системы, исходя, например, из энергии Гельмгольца.

Задача. Определение термодинамических свойств с помощью энергии Гельмгольца F . Условие. Пусть для закрытой системы задана энергия Гельмгольца как функция своих естественных переменных: $F = F(T, V)$. Требуется получить выражения энтропии S , давления p , внутренней энергии U , энтальпии H , энергии Гиббса G , теплоемкостей C_V и C_P через F и её производные по естественным переменным T и V .

Решение. Фундаментальное уравнение для энергии Гельмгольца

$$dF = -SdT - pdV. \quad (9)$$

Математическое выражение дифференциала функции двух переменных

$$dF = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T dV. \quad (10)$$

Сравнивая выражения (9) и (10), делаем вывод, что

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V, \quad (11)$$

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T. \quad (12)$$

Эти соотношения дают возможность рассчитать энтропию и давление. Следует отметить, что по формуле (12) давление выражено как функция температуры и объёма $p(T, V) = -(\partial F(T, V)/\partial V)_T$. Таким образом, формула (12) представляет термическое уравнение состояния системы.

Подставляя $S = -(\partial F/\partial T)_V$ в выражение $F \equiv U - TS$, получаем $F = U + T \cdot (\partial F/\partial T)_V$, откуда

$$U = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V. \quad (13)$$

Это уравнение Гиббса-Гельмгольца, которое позволяет определить внутреннюю энергию.

Аналогично можно получить выражения энергии Гиббса

$$G = F + pV = F - V \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T,$$

и энтальпии

$$H = U + pV = F + TS + pV = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V - V \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T.$$

Путём дифференцирования уравнения Гиббса-Гельмгольца (13) по температуре, можно найти теплоемкость C_V :

$$\begin{aligned} C_V &= \\ &= \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V - \left. \frac{\partial (T(\partial F/\partial T)_V)}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V - T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_V = \\ &= - T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_V. \end{aligned} \quad (14)$$

Через энергию Гельмгольца можно выразить не только S , p , U , H , G , C_V , но и вообще все термодинамические свойства системы. Важно отметить, что если мы используем характеристическую

функцию $F(T, V)$, то все свойства системы будут определены как функции температуры и объёма. В частности, из-за этого для теплоемкости C_P получится достаточно сложная формула.

Чтобы избежать громоздких выкладок, для выражения теплоемкости C_P через энергию Гельмгольца $F(T, V)$ используем общее соотношение (22) между теплоемкостями C_P и C_V , которое будет получено в разделе 5.8.6:

$$C_P = C_V + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P. \quad (22)$$

Выразим величины в правой части (22) через производные энергии Гельмгольца по естественным переменным: формула (14) определяет теплоемкость C_V

$$C_V = -T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_V; \quad (14)$$

из равенства (12) следует, что

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = - \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V};$$

из формулы (24, Глава 2) можно получить

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = - \frac{\partial p}{\partial T} \bigg|_V \bigg/ \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = - \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \bigg/ \frac{\partial^2 F}{\partial V^2}.$$

Подставляя три вышеприведенные равенства в соотношение (22), получаем

$$C_P = -T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_V + T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right)^2 \bigg/ \left. \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right|_T.$$

Полученная формула показывает, каким образом теплоемкость C_P выражается через производные характеристической функции $F(T, V)$ по её естественным переменным T и V . ■

Аналогичные выкладки можно провести для любой характеристической функции. В качестве еще одного примера рассмотрим определение термодинамических свойств с помощью энергии Гиббса.

Задача. Определение термодинамических свойств с помощью энергии Гиббса G . Условие. Пусть для закрытой системы задана энергия Гиббса как функция своих естественных переменных: $G = G(T, p)$. Требуется получить выражения энтропии S , объёма V , внутренней энергии H , и теплоемкости C_P через G и её производные по естественным переменным T и p .

Решение. Сравнивая фундаментальное уравнение

$$dG = -SdT + Vdp$$

и выражение полного дифференциала

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T dp,$$

имеем

$$S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p,$$

$$V = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T.$$

Последнее уравнение определяет объём как функцию температуры и давления, то есть даёт уравнение состояния нашей системы.

Энтальпия и энергия Гиббса связаны соотношением $H = G + TS$, откуда

$$H = G - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p$$

(ещё одна форма уравнения Гиббса-Гельмгольца). Дифференцируя энтальпию по температуре, получаем выражение теплоемкости

$$C_P = - T \left. \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right|_p. \blacksquare$$

Задача. Условие. Методами статистической термодинамики получено выражение энергии Гельмгольца газа невзаимодействующих одноатомных молекул (например, так можно представить газы He, Ne, Ar, Kr, Xe при комнатной или более высокой температуре и невысоком давлении)

$$F(T, V, n) = nE_0 - nRT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{Ve}{nN_A}.$$

Здесь E_0 – это нулевая энергия 1 моль газа (неопределенная энергия системы при абсолютном нуле), m – масса молекулы газа, k – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, $e = 2.718\dots$ – математическое число «е». Определите для этого газа уравнение состояния, энтропию, внутреннюю энергию, энтальпию, теплоемкость, энергию Гиббса.

Решение. Без ограничения общности рассмотрим закрытую систему, которая содержит 1 моль вещества. Экстенсивные свойства такой системы являются мольными свойствами; в настоящей задаче будем обозначать их нижними индексами « m ».

Из условия следует, что мольная энергия Гельмгольца

$$F_m(T, V_m) = E_0 - RT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{V_m e}{N_A} \right].$$

Уравнение состояния

$$p = - \left. \frac{\partial F_m}{\partial V_m} \right|_T = RT \frac{\partial}{\partial V_m} \left(\ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{V_m e}{N_A} \right] \right) = RT \frac{\partial \ln V_m}{\partial V_m} = \frac{RT}{V_m}.$$

Это уравнение состояния идеального газа.

$$\begin{aligned} \text{Энтропия } S_m(T, V_m) &= - \left. \frac{\partial F_m}{\partial T} \right|_{V_m} = R \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{V_m e}{N_A} \right] + RT \frac{3}{2T} = \\ &= R \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{V_m e}{N_A} \right] + \frac{3}{2}R = \\ &= \frac{5}{2}R + R \ln \left[\frac{(2\pi mkT_0)^{3/2}}{h^3} \frac{V_{m0}}{N_A} \right] + \frac{3}{2}R \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V_m}{V_{m0}}. \end{aligned}$$

$$\text{Внутренняя энергия } U_m = F_m + TS_m = E_0 + \frac{3}{2}RT.$$

$$\text{Энтальпия } H_m = U_m + pV_m = U_m + RT = E_0 + \frac{5}{2}RT.$$

$$\text{Теплоемкости } C_{V_m} = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \frac{3}{2}R, \quad C_{P_m} = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P = \frac{5}{2}R.$$

Энергия Гиббса

$$G_m = F_m + pV_m = F_m + RT = E_0 - RT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{V_m}{N_A} \right]. \quad \blacksquare \quad (15)$$

5.5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ПОЛЕЗНАЯ РАБОТА

По определению, *полезной работой* W' называют все виды работы, совершение которых не связано с изменением объёма системы; *максимальная работа* $W_{max} \equiv W_{РАВН}$ – это работа, произведенная термодинамической системой в равновесном (обратимом) процессе. Рассмотрим закрытую систему, которая может совершать не только работу расширения (pdV), но и другие виды работы ($\delta W'$). Около работы будем указывать индекс «РАВН», чтобы подчеркнуть, что речь идет именно о равновесных процессах. Полная работа есть сумма работы расширения и полезной работы:

$$\delta W_{РАВН} = pdV + \delta W'_{РАВН}.$$

Фундаментальное уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} dU &= TdS - \delta W_{РАВН}, \\ dU &= TdS - pdV - \delta W'_{РАВН}. \end{aligned}$$

Преобразование Лежандра, которое мы выполняем, чтобы получить выражения дифференциалов dH , dF , dG , не затронет слагаемое $\delta W'_{РАВН}$. В результате, получим формы фундаментального уравнения Гиббса, приведенные в табл. 6. Там же показано, чему равна полезная работа в равновесных процессах (максимальная полезная работа), протекающих при условии постоянства определенных параметров состояния.

По определению, *термодинамический потенциал* есть характеристическая функция, имеющая размерность энергии, убыль которой в равновесном процессе, протекающем при условии постоянства двух определенных параметров ($S-V$, $S-p$, $T-V$, $T-p$), равна полезной работе системы, то есть, полной работе, произведенной системой, за вычетом работы против внешнего давления. Термодинамическими потенциалами являются внутренняя энергия $U = U(S, V)$,

энтальпия $H = H(S, p)$, энергия Гельмгольца $F = F(T, V)$, энергия Гиббса $G = G(T, p)$.

Табл. 6. Максимальная полезная работа и изменение термодинамических потенциалов

Фундаментальное уравнение	Процесс	Максимальная полезная работа
$dU = TdS - pdV - \delta W'_{PABH}$	Изохорно-адиабатический ($V = \text{const}, S = \text{const}$)	$\delta W'_{PABH} = -dU,$ $W'_{PABH} = -\Delta U_{SV}$
$dH = TdS + Vdp - \delta W'_{PABH}$	Изобарно-адиабатический ($p = \text{const}, S = \text{const}$)	$\delta W'_{PABH} = -dH,$ $W'_{PABH} = -\Delta H_{Sp}$
$dF = -SdT - pdV - \delta W'_{PABH}$	Изохорно-изотермический ($V = \text{const}, T = \text{const}$)	$\delta W'_{PABH} = -dF,$ $W'_{PABH} = -\Delta F_{TV}$
$dG = -SdT + Vdp - \delta W'_{PABH}$	Изобарно-изотермический ($p = \text{const}, T = \text{const}$)	$\delta W'_{PABH} = -dG,$ $W'_{PABH} = -\Delta G_{Tp}$

Характеристические функции и термодинамические потенциалы дают полную информацию о системе, и в частности, позволяют определить теплоту и работу различных процессов. Рассмотрим закрытую систему, которая может совершать не только работу расширения, но и другие виды работы.

Изотермический процесс. Фундаментальное уравнение имеет вид

$$dF = -SdT - pdV - \delta W' = -SdT - \delta W,$$

где W – полная работа (суммарная работа всех сил, включая работу расширения). При $T = \text{const}$ получаем

$$dF_T = -\delta W,$$

$$W = -\Delta F_T,$$

то есть, полная работа в равновесном изотермическом процессе равна убыли энергии Гельмгольца.

Теплота, которой система в равновесном изотермическом процессе обменивается с окружением, определяется из II-го закона термодинамики:

$$Q = T\Delta S.$$

Адиабатный процесс. Рассмотрим фундаментальное уравнение

$$dU = TdS - pdV - \delta W' = TdS - \delta W,$$

где W – полная работа. При $S = \text{const}$ ($\delta Q = 0$, адиабатный процесс) получаем

$$dU_S = -\delta W,$$

$$W = -\Delta U_S,$$

то есть, полная работа в адиабатном процессе равна убыли внутренней энергии.

Для **изохорного и изобарного процессов**, выражения теплоты через функции состояния ($Q_V = \Delta U$, $Q_P = \Delta H$) получены ранее.

Полную работу в изобарном процессе можно определить с помощью I-го закона термодинамики:

$$\Delta U = Q_P - W, \quad Q_P = \Delta H \quad \Rightarrow \quad W = \Delta H - \Delta U.$$

В результате, теплота и работа в различных процессах выражаются через функции состояния так, как показано в табл. 7. Выражения Q и W в табл. 7 справедливы для всех веществ (газов, жидкостей, твердых тел) – не зависят от того, какое именно вещество является рабочим телом. Таким образом, если известны U , S , H , F , то проблема расчета теплоты и работы в различных равновесных процессах решена.

Табл. 7. Теплота и работа различных процессов

Процесс	Q	W
Изохорный, $V = \text{const}$	ΔU	0 (*)
Изобарный, $p = \text{const}$	ΔH	$\Delta H - \Delta U$
Изотермический $T = \text{const}$	$T\Delta S$	$-\Delta F = T\Delta S - \Delta U$
Изоэнтропный $S = \text{const}$ (адиабатный $\delta Q = 0$)	0	$-\Delta U$

(*) В изохорном процессе равна нулю работа расширения. Если есть другие виды работы, то они могут быть не равны нулю.

5.6. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ. НЕКОМПЕНСИРОВАННАЯ ТЕПЛОТА КЛАУЗИУСА. ПОТЕРЯННАЯ РАБОТА

Реальные процессы всегда являются неравновесными (в большей или меньшей степени), и в них производится не вся максимально возможная работа. В связи с этим, вводят понятие *потерянная работа* (W^*) - та работа, которую система могла бы произвести, но в реальности не произвела.

Потерянная работа определяется равенством $W^* = W_{РАВН}^{1-2} - W_{НЕРАВН}^{1-2}$.

$$\left(\begin{array}{l} \text{Потерянная} \\ \text{работа } W^* \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} W_{РАВН}^{1-2}, \text{ максимально} \\ \text{возможная работа (в} \\ \text{равновесном процессе),} \\ \text{которую система может} \\ \text{совершить при переходе} \\ \text{из состояния 1 в} \\ \text{состояние 2} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} W_{НЕРАВН}^{1-2}, \text{ работа,} \\ \text{которую система в} \\ \text{действительности} \\ \text{совершает при} \\ \text{переходе из состояния} \\ \text{1 в состояние 2} \end{array} \right)$$

Из опыта следует, что потерянная работа проявляется в форме теплоты, $\delta Q^i = \delta W^*$. Это соответствует закону сохранения энергии.

Теплота, которая возникает вследствие протекания необратимых процессов внутри самой системы, называется *некомпенсированной теплотой Клаузиуса* и обозначается δQ^i . Следует отметить, что та теплота, которая использована в записи II-го закона термодинамики $dS \geq \delta Q/T$, - это теплота, которой система через контрольную поверхность обменивается с окружающей средой; будем обозначать её δQ^e .

Второй закон термодинамики имеет вид: для обратимых процессов $dS - \delta Q^e/T = 0$; для необратимых $dS - \delta Q^e/T > 0$. Возникновение в системе при необратимых процессах некомпенсированной теплоты приводит к дополнительному возрастанию энтропии на величину $dS^i = \delta Q^i/T$, и поэтому разность между полной энтропией и величиной $\delta Q^e/T$ можно представить равенством

$$dS - \delta Q^e/T = dS^i = \delta Q^i/T.$$

II-й закон термодинамики можно представить в виде выражения, справедливого и для обратимых, и для необратимых процессов:

$$TdS = \delta Q^e + \delta Q^i.$$

Если обозначить через S^e составляющую энтропии, обусловленную теплотой δQ^e , обратимо приходящей в систему из окружающей среды, то полная энтропия системы $S = S^e + S^i$, $dS = dS^e + dS^i$, где $dS^e = \delta Q^e/T$, $dS^i = \delta Q^i/T$.

Процесс может быть **полностью неравновесным** (полностью необратимым), когда реальной работы вообще не производится. Тогда $W^* = Q^i = W_{РАВН}$. Потерянная работа в полностью неравновесном процессе по величине равна максимальной работе равновесного процесса, и может быть определена по изменению соответствующего термодинамического потенциала.

Задача. Условие. Чему равны работа, теплота, ΔS , ΔU , ΔF при: А) равновесном изотермическом расширении 1 моль идеального газа от V_1 до V_2 ; Б) полностью неравновесном (внешнее давление равно нулю) изотермическом расширении, при одних и тех же начальных и конечных состояниях?

Решение. При равновесном расширении:

$$W_{РАВН} = RT \ln (V_2/V_1), \quad W^* = 0, \quad Q^e = RT \ln (V_2/V_1), \quad Q^i = 0, \\ \Delta S = R \ln (V_2/V_1), \quad \Delta U = 0, \quad \Delta F = -RT \ln (V_2/V_1).$$

При полностью неравновесном расширении, изменения функций состояния такие же, как в равновесном процессе, а теплота и работа другие:

$$\Delta S = R \ln (V_2/V_1), \quad \Delta U = 0, \quad \Delta F = -RT \ln (V_2/V_1), \\ W_{РАВН} = 0, \quad W^* = RT \ln (V_2/V_1), \quad Q^e = 0, \quad Q^i = RT \ln (V_2/V_1). \blacksquare$$

Ранее отмечено, что если учитывать в явном виде только теплоту, поступающую в систему из окружающей среду, то объединение I-го и II-го законов термодинамики для неравновесных процессов дает неравенство $dU < TdS - pdV$. Выполним объединение I-го и II-го законов с учетом некомпенсированной теплоты. I-й закон термодинамики имеет вид $dU = \delta Q^e - pdV$; для теплоты δQ^e используем выражение, вытекающее из II-го закона для необратимых процессов, $\delta Q^e = TdS - \delta Q^i$. В результате придем к равенству

$$dU = TdS - pdV - \delta Q^i, \text{ или}$$

$$dU = TdS - pdV - TdS^i.$$

Мы получили фундаментальное уравнение, справедливое и для равновесных, и для неравновесных процессов. Выполнив соответствующее преобразование Лежандра, получим фундаментальное уравнение в форме выражения для дифференциала энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta Q^i, \text{ или}$$

$$dG = -SdT + Vdp - TdS^i.$$

5.7. СООТНОШЕНИЯ МАКСВЕЛЛА

В математическом аппарате термодинамики очень важную роль играют соотношения, включающие производные энтропии по давлению или объёму, или производные p и V по S , – **соотношения Максвелла** для простой термодинамической системы. Они являются следствиями равенства смешанных вторых производных термодинамических потенциалов.²

Рассмотрим систему (закрытую), которая может совершать только работу расширения. В качестве примера, выведем соотношение Максвелла, соответствующее внутренней энергии (соотношение Максвелла № 1). Исходим из фундаментального уравнения

$$dU = TdS - pdV. \quad (16)$$

Так как внутренняя энергия U является функцией естественных переменных S и V , её дифференциал

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S dV. \quad (17)$$

Сравнивая выражения (16) и (17) для dU , имеем

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V, \quad p = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S.$$

Из курса математического анализа известно, что смешанные частные производные равны друг другу (если функции дважды непрерывны и дифференцируемы):

² Существуют аналогичные соотношения Максвелла и для сложных термодинамических систем. Они также играют важную роль в термодинамике, однако программа нашего курса не требует их рассмотрения.

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

Дифференцируем $T = \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_V$ по объёму и $p = - \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_S$ по энтропии:

$$\frac{\partial}{\partial V} (T) = - \frac{\partial}{\partial S} (p).$$

Мы получили соотношение Максвелла №1:

$$\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_S = - \frac{\partial p}{\partial S} \Big|_V.$$

Соотношения Максвелла, соответствующие фундаментальным уравнениям для U , H , F , G , представлены ниже. Они представляют собой условия равенства смешанных частных производных второго порядка термодинамических потенциалов U , H , F , G .

Табл. 8. Соотношения Максвелла

№	Фундаментальное уравнение и первые производные термодинамического потенциала	Равенство смешанных вторых производных	Соотношение Максвелла
1)	$dU = TdS - pdV$ $T = \frac{\partial U}{\partial S} \Big _V, p = - \frac{\partial U}{\partial V} \Big _S$	$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)$	$\frac{\partial T}{\partial V} \Big _S = - \frac{\partial p}{\partial S} \Big _V$
2)	$dH = TdS + Vdp$ $T = \frac{\partial H}{\partial S} \Big _p, V = \frac{\partial H}{\partial p} \Big _S$	$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)$	$\frac{\partial T}{\partial p} \Big _S = \frac{\partial V}{\partial S} \Big _p$
3)	$dF = -SdT - pdV$ $S = - \frac{\partial F}{\partial T} \Big _V, p = - \frac{\partial F}{\partial V} \Big _T$	$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)$	$\frac{\partial S}{\partial V} \Big _T = \frac{\partial p}{\partial T} \Big _V$
4)	$dG = -SdT + Vdp$ $S = - \frac{\partial G}{\partial T} \Big _p, V = \frac{\partial G}{\partial p} \Big _T$	$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)$	$\frac{\partial S}{\partial p} \Big _T = - \frac{\partial V}{\partial T} \Big _p$

5.8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТИ

5.8.1. Общие сведения

Вообще говоря, термодинамическая система полностью охарактеризована (другими словами, можно определить все её термодинамические свойства), если: А) задана её характеристическая функция в свои естественных переменных; или Б) известны уравнение состояния системы и зависимость теплоемкости от параметров состояния.

Характеристика системы по способу (А), путем задания характеристической функции, рассмотрена в предшествующих разделах. В настоящем разделе мы рассмотрим способ (Б): выясним, каким образом определяются термодинамические свойства простой системы, исходя из уравнения состояния и теплоемкости. На практике, наиболее удобно использовать параметры состояния T , V или T , p . Выведем формулы для расчета изменений наиболее важных термодинамических функций $\Delta S(T, V)$, $\Delta U(T, V)$, $\Delta S(T, p)$, $\Delta H(T, p)$.

Общий подход состоит в том, что изменение любой функции состояния Z , зависящей от двух параметров состояния (например, от T и V), $Z = Z(T, V)$, можно представить в виде

$$\Delta Z(T, V) = \int_{T_1}^{T_2} \left. \frac{\partial Z}{\partial T} \right|_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left. \frac{\partial Z}{\partial V} \right|_T dV.$$

Это соотношение является прямым следствием определения полного дифференциала функции двух переменных,

$$dZ = \left. \frac{\partial Z}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial Z}{\partial V} \right|_T dV.$$

Изменение функции состояния не зависит от пути перехода от состояния (1) к (2), а определяется только самими этими состояниями. Поэтому при расчете ΔZ , мы не обра-

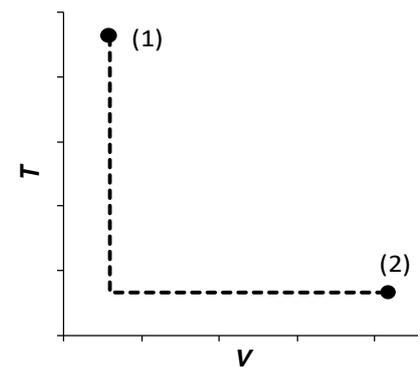


Рис. 23. Путь для расчета $\Delta Z(T, V)$ на плоскости параметров состояния (T, V)

щаем никакого внимания на реальный путь от (1) к (2), а рассматриваем гипотетический путь, который удобен для вычислений: сначала изменение температуры при $V = \text{const}$, а затем изменение объёма при $T = \text{const}$. При этом производные $(\partial Z/\partial T)_V$ и $(\partial Z/\partial V)_T$ необходимо выразить через уравнение состояния и теплоемкость с помощью термодинамических соотношений. Таким образом получим рабочую формулу для расчета ΔZ .

5.8.2. Расчет энтропии $\Delta S(T, V)$ если известны уравнение состояния $p = p(T, V)$ и теплоемкость $C_V = C_V(T, V)$

Если рассматривать энтропию как функцию T и V , то, согласно свойствам дифференциала функции двух переменных, можно записать

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV.$$

Отсюда следует, что

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV.$$

Таким образом, для расчета $\Delta S(T, V)$ необходимо знать, чему равны производные энтропии по T и V . Производная по объёму определяется соотношением Максвелла №3,

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V.$$

Производную $(\partial p/\partial T)_V$ можно найти непосредственно из уравнения состояния.

Для нахождения производной энтропии по температуре, будем исходить из фундаментального уравнения

$$dU = TdS - pdV.$$

Разделим его на дифференциал температуры при условии, что объём постоянный. Получим

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

Так как теплоемкость $C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$, имеем $\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \frac{C_V}{T}$.

Таким образом, общая формула расчета энтропии имеет вид

$$\Delta S(T, V) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dV.$$

Она справедлива для любого вещества.

Для частного случая *идеального газа* $\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{R}{V}$. При

постоянной теплоемкости идеального газа получаем

$$\Delta S(T, V) = C_V \ln (T_2/T_1) + R \ln (V_2/V_1).$$

5.8.3. Расчет внутренней энергии $\Delta U(T, V)$ если известны уравнение состояния $p = p(T, V)$ и теплоемкость $C_V = C_V(T, V)$

Запишем математические выражения

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

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV.$$

Видно, что для расчета $\Delta U(T, V)$ необходимо знать производные

$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$ и $\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T$. Первая из них есть просто теплоемкость $C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$.

Для нахождения производной внутренней энергии по объёму, воспользуемся фундаментальным уравнением

$$dU = TdS - pdV.$$

Разделим его на дифференциал объёма при условии, что температура постоянная. Получим

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - p.$$

Выразив производную энтропии по объёму выражается с помощью соотношения Максвелла №3,

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V,$$

получим выражение

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p,$$

которое позволяет определить производную внутренней энергии по объёму из уравнения состояния. Таким образом, общая формула расчета ΔU такова:

$$\Delta U(T, V) = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p \right) dV.$$

Для частного случая **идеального газа**

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p = T \cdot \frac{R}{V} - p \equiv 0.$$

Если его теплоемкость постоянная, то формула для ΔU

$$\Delta U(T, V) = \Delta U(T) = C_V(T_2 - T_1).$$

От объёма внутренняя энергия идеального газа не зависит.

5.8.4. Расчет энтропии $\Delta S(T, p)$ если известны уравнение состояния $V = V(T, p)$ и теплоемкость $C_P = C_P(T, p)$

Будем рассматривать энтропию как функцию T и p , и запишем

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T dp,$$

откуда

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P dT + \int_{p_1}^{p_2} \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T dp.$$

Производная энтропии по давлению определяется соотношением Максвелла №4,

$$\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P.$$

Производную $(\partial V / \partial T)_P$ можно определить непосредственно из уравнения состояния.

Для нахождения производной энтропии по температуре, будем исходить из фундаментального уравнения

$$dH = TdS + Vdp.$$

Разделим его на дифференциал температуры при условии, что давление постоянное. Получим

$$\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P.$$

Так как теплоемкость $C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P$, имеем

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P = \frac{C_P}{T}.$$

Таким образом, общая формула расчета энтропии имеет вид

$$\Delta S(T,p) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT + \int_{p_1}^{p_2} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P dp.$$

Она справедлива для любого вещества.

$$\text{Для частного случая } \textit{идеального газа} \quad \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = - \frac{R}{p}.$$

Если его теплоемкость постоянная, то

$$\Delta S(T,p) = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

5.8.5. Расчет энтальпии $\Delta H(T,p)$ если известны уравнение состояния $V = V(T,p)$ и теплоемкость $C_P = C_P(T,p)$

Запишем математические выражения

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T dp,$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P dT + \int_{p_1}^{p_2} \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T dp.$$

Видно, что для расчета $\Delta H(T,p)$ необходимо знать производные

$$\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P \text{ и } \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T. \text{ Первая из них есть просто теплоемкость } C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P.$$

Для нахождения производной энтальпии по давлению, воспользуемся фундаментальным уравнением

$$dH = TdS + Vdp.$$

Разделим его на дифференциал давления при условии $T = \text{const}$:

$$\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T + V.$$

Производная энтропии по давлению выражается с помощью соотношения Максвелла №4:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p,$$

откуда

$$\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T = -T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p + V.$$

Полученное выражение позволяет определить производную энтальпии по давлению из уравнения состояния.

В результате, общая формула расчета ΔH имеет вид

$$\Delta H(T,p) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left(-T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p + V \right) dp.$$

Для частного случая **идеального газа**

$$\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T = -T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p + V = -T \cdot \frac{R}{p} + V \equiv 0.$$

Если его теплоемкость постоянная, то

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

От давления энтальпия идеального газа не зависит.

5.8.6. Примеры расчета термодинамических функций на основе уравнения состояния и теплоемкости

Задача. Условие. Получите выражения для расчета изменений в изотермическом процессе термодинамических функций U , S , H , F , G , C_V реального газа, подчиняющегося уравнению ван-дер-Ваальса.

Решение. Будем рассматривать параметры состояния T и V , причем температура $T = \text{const}$, а объём изменяется от V_1 до V_2 .

$$\text{Уравнение состояния } p(T, V) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

Из фундаментального уравнения для энергии Гельмгольца вытекает, что

$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -p.$$

Для расчетов также понадобится выражение производной

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{R}{V-b}.$$

Примем во внимание соотношение Максвелла №3, соответствующее энергии Гельмгольца, и получим выражения производных энтропии и внутренней энергии по объёму:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{R}{V-b},$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - p = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p = \frac{a}{V^2}.$$

Теперь мы можем написать формулы для расчета S , F , U :

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V-b} dV = R \ln \frac{V_2-b}{V_1-b}.$$

$$\Delta F = \int_{V_1}^{V_2} \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T dV = \int_{V_1}^{V_2} (-p) dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(-\frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} \right) dV =$$

$$= -RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} - \left(\frac{a}{V_2} - \frac{a}{V_1} \right).$$

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV = -\left(\frac{a}{V_2} - \frac{a}{V_1} \right).$$

Легко увидеть, что выполняется справедливое для изотермического процесса равенство $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$.

Для расчета изменения энтальпии, требуется найти производную $\left. \frac{\partial H}{\partial V} \right|_T$. Будем исходить из фундаментального уравнения

$$dH = TdS + Vdp.$$

Разделим его на дифференциал объёма при условии $T = \text{const}$, а затем воспользуемся соотношением Максвелла №3:

$$\left. \frac{\partial H}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T + V \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V + V \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T.$$

Определим из уравнения состояния производную

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3},$$

и получим

$$\left. \frac{\partial H}{\partial V} \right|_T = \frac{RT}{V-b} - \frac{RTV}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^2} = -\frac{bRT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^2};$$

$$\Delta H = \int_{V_1}^{V_2} \left. \frac{\partial H}{\partial V} \right|_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(-\frac{bRT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^2} \right) dV = \frac{bRT}{V_2-b} - \frac{bRT}{V_1-b} - \left(\frac{2a}{V_2} - \frac{2a}{V_1} \right).$$

Энергию Гиббса можно рассчитать с помощью стандартного подхода. Для производной по объёму, имеем

$$\left. \frac{\partial G}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = V \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T,$$

откуда

$$\Delta G = \int_{V_1}^{V_2} \left. \frac{\partial G}{\partial V} \right|_T dV = \int_{V_1}^{V_2} V \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T dV.$$

Однако, чтобы упростить выкладки и не проводить интегрирование, воспользуемся формулой $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ для изотермического процесса, и сразу выпишем ответ:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \frac{bRT}{V_2-b} - \frac{bRT}{V_1-b} - \left(\frac{2a}{V_2} - \frac{2a}{V_1} \right) - RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b}.$$

Теплоемкость C_V газа ван-дер-Ваальса от объёма не зависит. В этом легко убедиться, если найти производную

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial V} \right|_T = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{a}{V^2} \right) = 0.$$

Это значит, что при изменении объёма, при $T = \text{const}$, изменение теплоемкости C_V равно нулю, $\Delta C_V = 0$. ■

Задача. Условие. Для некоторого чистого вещества известна зависимость теплоемкости от температуры при постоянном давлении $p^\circ = 1$ бар: $C_{P^\circ} = a + bT$, где a и b – постоянные коэффициенты. Зависимость справедлива в интервале от 298 К до определенной температуры T_1 , причем фазовые переходы в этом интервале не происходят. Получите выражения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса этого вещества.

Решение. Выражения энтальпии и энтропии получаем путем инте-

грирования соотношений $\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P = C_P$, $\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P = \frac{C_P}{T}$:

$$H^\circ(T) \equiv H(T, p^\circ) = H^\circ_{298} + \int_{298}^T C_P^\circ dT = H^\circ_{298} + a(T - 298) + \frac{b}{2}(T^2 - 298^2),$$

$$S^\circ(T) = S^\circ_{298} + \int_{298}^T \frac{C_P^\circ}{T} dT = S^\circ_{298} + a \ln \frac{T}{298} + b(T - 298).$$

Энергию Гиббса определим интегрированием температурной зависимости энтропии:

$$\begin{aligned} G^\circ(T) &= G^\circ_{298} + \int_{298}^T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P dT = G^\circ_{298} - \int_{298}^T S dT = \\ &= G^\circ_{298} - \int_{298}^T \left(S^\circ_{298} + a \cdot \ln \frac{T}{298} + b \cdot (T - 298) \right) dT = \\ &= G^\circ_{298} - TS^\circ_{298} + 298 \cdot S^\circ_{298} - a \cdot T \cdot \left(\ln \frac{T}{298} - 1 \right) - a \cdot 298 - \frac{b}{2}(T - 298)^2 = \\ &= H^\circ_{298} - TS^\circ_{298} - a \cdot T \cdot \ln \frac{T}{298} + a \cdot (T - 298) - \frac{b}{2}(T - 298)^2. \end{aligned}$$

То же самое выражение для энергии Гиббса получится, если воспользоваться соотношением $G^\circ = H^\circ - TS^\circ$.

Следует отметить, что в выражениях энергии Гиббса и энтальпии фигурирует величина H°_{298} , которая содержит неопределенную постоянную H°_0 – энтальпию при 0 К. Поэтому функции $G^\circ(T)$ и $H^\circ(T)$ определены с точностью до этой постоянной. В то же время, в силу III-го закона термодинамики, значение энтропии $S^\circ(T)$ является полностью определенным. ■

Задача. Условие. Пусть для газа известны энтропия S° , энтальпия H° и энергия Гиббса G° в стандартном состоянии (газ в состоянии идеального газа при давлении 1 бар) и определенной температуре. Получите формулы для расчета энтропии $S(1)$, энтальпии $H(1)$ и энергии Гиббса $G(1)$ соответствующего реального газа при давлении 1 бар и той же температуре.

Решение. Мы рассматриваем зависимость термодинамических функций от давления p при постоянной температуре $T = \text{const}$. При решении задачи необходимо учитывать, что при понижении давления реальный газ приближается по свойствам к идеальному газу. Соответственно, при низком давлении термодинамические функции реального и идеального газов совпадают. Например, энтропия

$$S^{\text{реал}}(p \rightarrow 0) = S^{\text{идеал}}(p \rightarrow 0). \quad (16)$$

Значения энтропии при $p \rightarrow 0$ и $p = 1$ бар связаны формулой

$$S^{\text{реал}}(1) - S^{\text{реал}}(p \rightarrow 0) = \int_{p \rightarrow 0}^{p=1} \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T dp = - \int_{p \rightarrow 0}^1 \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dp \quad (17)$$

(мы использовали соотношение Максвелла №4).

Для идеального газа $\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = - \frac{R}{p}$, и поэтому

$$S^{\text{идеал}}(1) - S^{\text{идеал}}(p \rightarrow 0) = \int_{p \rightarrow 0}^{p=1} \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T dp = - \int_{p \rightarrow 0}^1 \frac{R}{p} dp. \quad (18)$$

Вычтем выражение (18) из (17) и примем во внимание равенство (16), а также то, что $S^\circ \equiv S^{\text{идеал}}(1)$. В результате получим искомое

соотношение между энтропиями реального и идеального газов при давлении 1 бар:

$$S^{реал}(1) = S^\circ + \int_{p \rightarrow 0}^1 \left(\frac{R}{p} - \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p^{реал} \right) dp. \quad (19)$$

Аналогично получаем соотношения для энтальпии:

$$H^{реал}(1) - H^{реал}(p \rightarrow 0) = \int_{p \rightarrow 0}^1 \frac{\partial H}{\partial p} \Big|_T dp = \int_{p \rightarrow 0}^1 \left(V - T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \right) dp,$$

$H^\circ - H^{идеал}(p \rightarrow 0) = 0$ (от давления энтальпия идеального газа не зависит),

$$H^{реал}(1) = H^\circ + \int_{p \rightarrow 0}^1 \left(V^{реал} - T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p^{реал} \right) dp;$$

и энергии Гиббса:

$$G^{реал}(1) - G^{реал}(p \rightarrow 0) = \int_{p \rightarrow 0}^1 \frac{\partial G}{\partial p} \Big|_T dp = \int_{p \rightarrow 0}^1 V dp,$$

$$G^\circ - G^{идеал}(p \rightarrow 0) = \int_{p \rightarrow 0}^1 \frac{RT}{p} dp,$$

$$G^{реал}(1) = G^\circ + \int_{p \rightarrow 0}^1 \left(V^{реал} - \frac{RT}{p} \right) dp.$$

Можно видеть, что полученные соотношения связаны равенством

$$G^{реал}(1) = H^{реал}(1) - T \cdot S^{реал}(1). \blacksquare$$

Задача. Условие. Рассчитайте энтропию газообразного этилена в стандартном состоянии при температуре 298.15 К, если известны экспериментальная зависимость теплоемкости этилена от температуры (в интервале 0 – 300 К) и параметры фазовых переходов: плавление $T_{пл} = 104$ К, $\Delta_{пл}H = 3.35$ кДж/моль; кипение $T_{кип} = 170$ К, $\Delta_{исп}H = 13.4$ кДж/моль. Все данные относятся к давлению 1 бар.

Решение. Температурная зависимость энтропии (при $p = \text{const}$) определяется производной

$$\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p = \frac{C_p}{T}.$$

Зависимость величины C_P/T от температуры рассчитаем из значений теплоемкости, представленных на рис. 15 (Глава 3). Для вычисления энтропии необходимо интегрирование функции $C_P/T = f(T)$; его можно выполнить, например, методом трапеций.

Энтропию твердого этилена (в интервале от 0 К до $T_{\text{пл}}$) найдем по формуле

$$S(T_{\text{пл}}) = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_P(\text{ТВ})}{T} dT = 52.3 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}.$$

Было принято во внимание, что согласно III-му закону термодинамики, энтропия при 0 К равна нулю.

При плавлении происходит скачкообразное возрастание энтропии на величину

$$\Delta_{\text{пл}}S = \Delta_{\text{пл}}H/T_{\text{пл}} = 32.2 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}.$$

Энтропия жидкого этилена при температуре кипения

$$\begin{aligned} S(T_{\text{кип}}) &= \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_P(\text{ТВ})}{T} dT + \Delta_{\text{пл}}S + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_P(\text{Ж})}{T} dT = \\ &= 52.3 + 32.2 + 33.5 = 118.0 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Энтропия испарения

$$\Delta_{\text{исп}}S = \Delta_{\text{исп}}H/T_{\text{кип}} = 79.3 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}.$$

Энтропия газообразного этилена при 298.15 К

$$\begin{aligned} S_{298} &= \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_P(\text{ТВ})}{T} dT + \Delta_{\text{пл}}S + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_P(\text{Ж})}{T} dT + \Delta_{\text{исп}}S + \int_{T_{\text{кип}}}^{298} \frac{C_P(\text{газ})}{T} dT = \\ &= 52.3 + 32.2 + 33.5 + 79.3 + 21.8 = 219.1 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

На рис. 24 показаны использовавшаяся для расчетов функция $C_P/T = f(T)$ и полученная на её основе температурная зависимость энтропии этилена.

Для вычислений взяты теплоемкости реального жидкого, твердого, и газообразного этилена при $p = 1$ бар, и поэтому получено значение энтропии этилена – реального газа. Чтобы определить энтропию в стандартном состоянии (идеальный газ при $p = 1$ бар), воспользуемся соотношением (19).

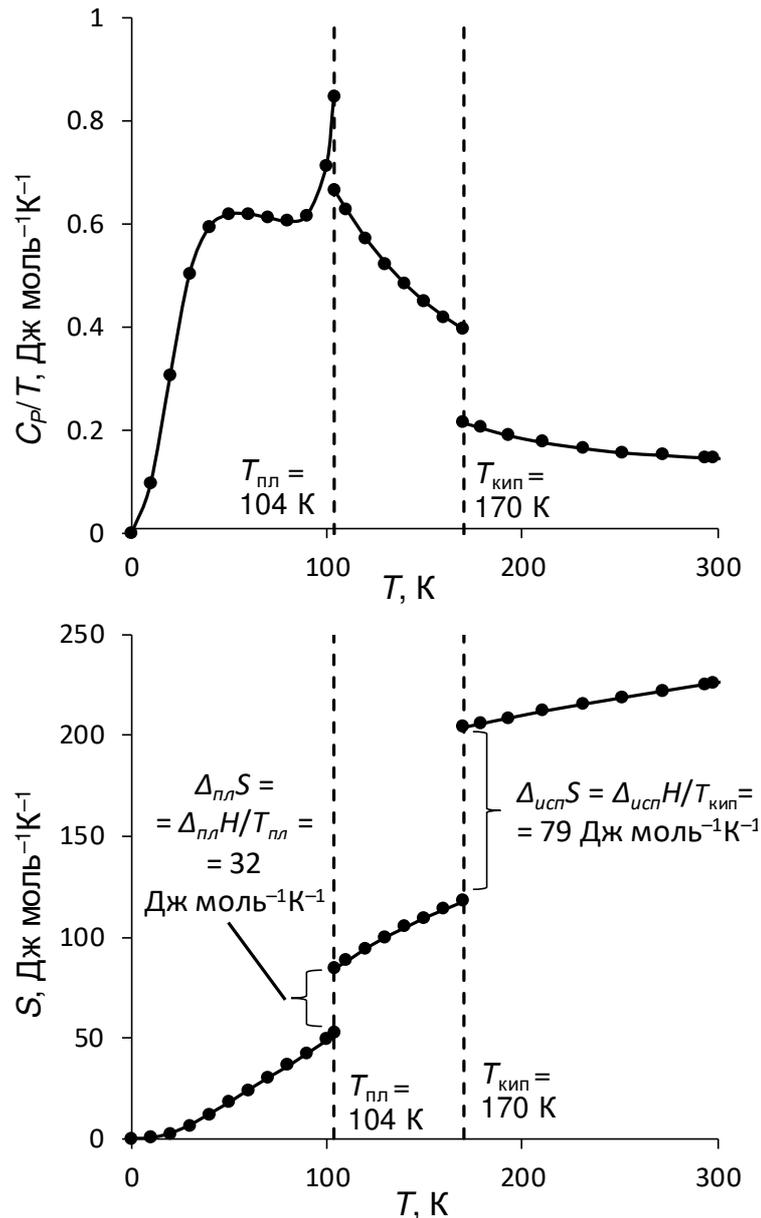


Рис. 24. Зависимость величины C_p/T и энтропии этилена от температуры (для газообразного этилена приведены свойства реального газа)

Производную $(\partial V/\partial T)_p$ определим на основе уравнения состояния со вторым вириальным коэффициентом:

$$pV = RT + Bp,$$

причем второй вириальный коэффициент B является функцией температуры. Для этилена, производная по температуре второго вириального коэффициента при 298 К равна

$$dB/dT = 1 \times 10^{-6} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}\text{К}^{-1}.$$

Из уравнения состояния получаем

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{R}{p} + \frac{dB}{dT} \Rightarrow \left. \frac{R}{p} - \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = -\frac{dB}{dT}.$$

Из соотношения (19) следует, что

$$\begin{aligned} S^{\circ}_{298} &= S_{298}(1 \text{ бар}) - \int_{p \rightarrow 0}^{1 \text{ бар}} \left(\frac{R}{p} - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p^{real} \right) dp = \\ &= S_{298}(1 \text{ бар}) + \int_{p \rightarrow 0}^{1 \text{ бар}} \frac{dB}{dT} dp = S_{298}(1 \text{ бар}) + \frac{dB}{dT} \cdot (1 \text{ бар}) = \\ &= 219.1 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1} + (1 \times 10^{-6} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}\text{К}^{-1}) \cdot (1 \times 10^5 \text{ Па}) = \\ &= 219.1 + 0.1 = 219.2 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Поправка на переход к идеальному газу оказалась весьма мала.

Справочное значение энтропии газа этилена

$$S^{\circ}_{298} = 219.3 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}. \blacksquare$$

Задача. Условие. 1 моль свинца, находящийся при 298 К и 1 бар, нагревают до 323 К и одновременно сжимают до 1000 бар. Определите ΔH , ΔS , ΔG , ΔU и ΔF в этом процессе. Свойства свинца: атомная масса $A_{Pb} = 207.2 \text{ г/моль}$, плотность $\rho_{Pb} = 10.69 \text{ г/см}^3$, $C_p^{\circ} = 26.4 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}$, $S^{\circ}_{298} = 64.8 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}$. Считать, что теплоемкость не зависит от температуры, плотность не зависит от температуры и давления.

Решение. Параметрами состояния являются температура и давление. Мольный объём свинца

$$V = A_{Pb} / \rho_{Pb} = 19.38 \text{ см}^3/\text{моль} = 1.938 \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль},$$

и он не зависит от температуры и давления.

Расчет энтальпии. $\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T = -T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p + V = 0 + V.$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T dp = \int_{T_1}^{T_2} C_p^{\circ} dT + \int_{p_1}^{p_2} V dp = \\ &= 26.4 \cdot (323 - 298) + 1.938 \times 10^{-5} \cdot (1000 - 1) \times 10^5 = \\ &= 660 + 1936 = 2596 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_P = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V + \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -S.$$

Аналогично, разделив dF на δp при условии $T = \text{const}$, имеем

$$\left. \frac{\partial F}{\partial p} \right|_T = 0 + \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = 0.$$

Таким образом,

$$\Delta F = \int_{T_1}^{T_2} \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_P dT = - \int_{298}^{323} S dT.$$

Зависимость энтропии от температуры определяется выражением

$$S(T) = S^\circ_{298} + C_P^\circ \ln(T/298).$$

Проинтегрируем его и получим

$$\Delta F = - [S^\circ_{298} \cdot T + C_P^\circ \cdot T \cdot (\ln(T/298) - 1)]^{323}_{298} = - 1647 \text{ Дж/моль. } \blacksquare$$

Задача. Условие. Выведите термодинамическое соотношение между теплоемкостями C_P и C_V (справедливое для любого вещества независимо от вида уравнения состояния).

Решение. Продифференцируем определение энтальпии $H = U + pV$ по температуре при постоянном давлении:

$$C_P \equiv \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_P + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P. \quad (20)$$

В полученном равенстве необходимо связать производную $(\partial U/\partial T)_P$ с теплоемкостью $C_V = (\partial U/\partial T)_V$. Разделим дифференциал внутренней энергии

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV$$

на дифференциал переменной, δT , при условии $p = \text{const}$, и получим:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_P = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P. \quad (21)$$

Принимая во внимание выражение $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p$, преобразовываем (21) к виду

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_P = C_V + \left(T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p \right) \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P.$$

Подставляем полученное равенство в (20) и получаем

$$\begin{aligned} C_P &= C_V + \left(T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p \right) \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = \\ &= C_V + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P. \end{aligned} \quad (22)$$

Формула (22) представляет собой общее термодинамическое соотношение между теплоемкостями C_P и C_V .

Слагаемое $T \cdot (\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_P$ определяется уравнением состояния вещества. Например, для идеального газа ($pV = RT$), $T \cdot (\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_P = R$, и

$$C_P = C_V + R,$$

что совпадает с ранее полученным результатом в разделе 1.7.

Слагаемое $T \cdot (\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_P$ можно выразить через термические коэффициенты $\alpha = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P$ и $\kappa = - \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$. Согласно формуле

(24, Глава 2),

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P / \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = \frac{\alpha}{\kappa},$$

тогда

$$T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = \frac{\alpha^2}{\kappa} TV.$$

В результате формула (22) преобразуется к виду

$$C_P = C_V + \frac{\alpha^2}{\kappa} TV. \quad \blacksquare$$

5.9. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ. ЗАВИСИМОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ГАЗА ОТ ДАВЛЕНИЯ

5.9.1. Общие сведения

Выражения фундаментального уравнения (3-6) приводят к следующим равносильным определениям химического потенциала как частной производной функций U , H , F , G по числу молей определенного компонента:

$$\mu_k = \left. \frac{\partial U}{\partial n_k} \right|_{S,V,ni \neq k} = \left. \frac{\partial H}{\partial n_k} \right|_{S,p,ni \neq k} = \left. \frac{\partial F}{\partial n_k} \right|_{T,V,ni \neq k} = \left. \frac{\partial G}{\partial n_k} \right|_{T,p,ni \neq k} .$$

При термодинамическом изучении растворов, очень важную роль играют парциальные мольные величины (они аналогичны мольным свойствам чистых веществ). Согласно определению, *парциальной мольной величиной (парциальным мольным свойством)* является частная производная экстенсивной термодинамической величины по количеству k -го компонента, при постоянстве температуры, давления, и количества всех остальных компонентов в системе. Такие величины будем обозначать чертой сверху и индексом соответствующего компонента, например, парциальная мольная энергия Гиббса

$$\bar{G}_k \equiv \left. \frac{\partial G}{\partial n_k} \right|_{T,p,ni \neq k} .$$

Нетрудно видеть, что химический потенциал является парциальной мольной энергией Гиббса,

$$\mu_k \equiv \bar{G}_k.$$

По отношению к другим рассмотренным функциям это не так – парциальные мольные внутренняя энергия, энтальпия или энергия Гельмгольца не являются химическим потенциалом.

Важнейшим свойством парциальных мольных величин является то, что экстенсивное свойство гомогенной многокомпонентной системы равно сумме произведений парциальных мольных величин на числа молей компонентов. Например, энергия Гиббса многокомпонентной системы

$$G = \sum_k \bar{G}_k n_k,$$

причем это равенство равносильно ранее полученному выражению (8).

Для чистого вещества (то есть, однородной однокомпонентной системы), химический потенциал представляет собой мольную энергию Гиббса. Действительно, зависимость энергии Гиббса как экстенсивной величины от количества молей имеет вид

$$G(T, p, n) = n \cdot G_m(T, p), \quad (23)$$

где G_m – мольная энергия Гиббса. Получим выражение химического потенциала, продифференцировав (23) по числу молей:

$$\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial n} \right|_{T, p} = G_m.$$

Таким образом, для чистого вещества

$$G = \mu \cdot n, \quad (24)$$

$$\mu = G_m = G / n.$$

В дальнейшем будем использовать следующие основные определения химического потенциала: для многокомпонентной системы, химический потенциал – это парциальная мольная энергия Гиббса компонента:

$$\mu_k = \left. \frac{\partial G}{\partial n_k} \right|_{T, p, n_{i \neq k}};$$

для чистого вещества, химический потенциал равен его мольной энергии Гиббса:

$$\mu = G_m = G / n.$$

5.9.2. Зависимость химического потенциала идеального газа от давления

Запишем фундаментальное уравнение Гиббса для закрытой однокомпонентной системы с постоянными T и p :

$$dG = -SdT + Vdp,$$

и сравним его с математическим определением полного дифференциала функции $G(T,p)$:

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T dp.$$

Получим

$$\left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = V, \quad \text{или} \quad \left. \frac{\partial G_m}{\partial p} \right|_T = V_m, \quad \text{или} \quad \left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_T = V_m.$$

Для 1 моль идеального газа $V_m = RT/p$, поэтому

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_T = \frac{RT}{p}.$$

Проинтегрируем это выражение по давлению при постоянной T и получим:

$$\mu(T,p) = \text{const}(T) + RT \ln p, \quad (25)$$

где $\text{const}(T)$ – постоянная интегрирования, которая не зависит от p , но зависит от T . Постоянную интегрирования выразим через величину химического потенциала при определенном давлении p° . Запишем для этого давления равенство (25):

$$\mu(T,p^\circ) = \text{const}(T) + RT \ln p^\circ, \quad (26)$$

выразим $\text{const}(T)$ из (26) и подставим в (25). В результате имеем

$$\mu(T,p) = \mu(T,p^\circ) + RT \ln (p/p^\circ). \quad (27)$$

Формула (27) определяет зависимость химического потенциала идеального газа от давления, причем за начало отсчета принимается величина $\mu(T,p^\circ)$. Поэтому говорят, что идеальный газ при давлении p° находится в *стандартном состоянии*. Величина $\mu(T,p^\circ)$ относится к фиксированному давлению p° , от давления она не зависит, и её можно записывать её в виде $\mu^\circ(T)$.

В химической термодинамике принято, что, во-первых, давление в стандартном состоянии $p^\circ = 1$ бар, во-вторых, что давление p в формуле (27) измеряется в барах. Таким образом, формула зависимости химического потенциала идеального газа от давления принимает вид

$$\mu(T,P) = \mu^\circ(T) + RT \ln P, \quad (28)$$

где $P = (p, \text{бар})/(1 \text{ бар})$ – безразмерное давление, численно равное давлению в барах, $\mu^\circ(T)$ – химический потенциал идеального газа при давлении 1 бар (в стандартном состоянии). По сути, формула (28) определяет отклонения химического потенциала от величины $\mu^\circ(T)$. Очень важно, что во всех дальнейших выводах химической термодинамики используется именно выражение (28) зависимости химического потенциала идеального газа от давления.

Задача. Условие. Исходя из статистического выражения энергии Гельмгольца одноатомного идеального газа

$$F(T, V, n) = nE_0 - nRT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{Ve}{nN_A},$$

получите выражение химического потенциала этого газа, и представьте его в виде выражения, аналогичного (28).

Решение. Способ 1. Ранее выведена формула (15) мольной энергии Гиббса одноатомного идеального газа. Поскольку химический потенциал чистого вещества есть его мольная энергия Гиббса, формула (15) дает выражение химического потенциала идеального газа как функции T и V_m :

$$\mu = G_m = E_0 - RT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{V_m}{N_A} \right]. \quad (29)$$

Способ 2. Химический потенциал может быть вычислен путем дифференцирования энергии Гельмгольца по количеству вещества при постоянных T и V , $\mu = (\partial F/\partial n)_{T,V}$:

$$\begin{aligned} \mu &= \left. \frac{\partial F(T, V, n)}{\partial n} \right|_{T,V} = \frac{\partial}{\partial n} \left[nE_0 - nRT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{Ve}{nN_A} \right] = \\ &= E_0 - RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{Ve}{nN_A} + n \frac{\partial}{\partial n} \left[E_0 - RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{Ve}{nN_A} \right] = \\ &= E_0 - RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{Ve}{nN_A} + nRT \frac{1}{n} = \\ &= E_0 - RT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{V_m}{N_A} \right]. \end{aligned}$$

Полученное выражение совпадает с (29).

Мы получили выражение химического потенциала как функции T и V_m . В то же время, формула (28) определяет зависимость химического потенциала от температуры и давления. Поэтому необходимо выполнить переход к переменным T и p . Для этого воспользуемся уравнением состояния идеального газа $V_m = RT/p$, представим давление в виде

$$p(\text{Па}) = p(\text{бар}) \cdot (10^5 \text{ Па}) / (1 \text{ бар}),$$

и тогда

$$V_m = \frac{RT}{10^5 \text{ Па}} \frac{1 \text{ бар}}{p(\text{бар})}.$$

В результате имеем

$$\begin{aligned} \mu &= E_0 - RT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{RT}{N_A \cdot (10^5 \text{ Па})} \right] + RT \ln \frac{p(\text{бар})}{(1 \text{ бар})} = \\ &= E_0 - RT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{RT}{N_A \cdot (10^5 \text{ Па})} \right] + RT \ln P. \end{aligned}$$

Полученная формула аналогична (28), причем химический потенциал в стандартном состоянии

$$\mu^\circ(T) = E_0 - RT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{RT}{N_A \cdot (10^5 \text{ Па})} \right]. \blacksquare$$

5.9.3. Летучесть реального газа

Зависимость химического потенциала идеального газа от давления, определяемая формулой (28), является очень удобной для теоретических выкладок. Поэтому исключительно важно, чтобы и для реального газа аналогичная зависимость хотя бы по форме совпадала с (28). В связи с этим вводится понятие *летучести* реального газа.

Летучесть (фугитивность) – термодинамическая величина, служащая для записи зависимости химического потенциала реального газа от параметров состояния (давления, температуры, состава). Для чистого реального газа, летучесть $f(T, p)$ определяется соотношениями

$$\mu(T, p) = \mu^\circ(T, p^\circ) + RT \ln [f(T, p) / p^\circ], \quad (30)$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} (f/p) = 1 \text{ при } T = \text{const.}$$

$\mu(T, p^\circ)$ – стандартный химический потенциал реального газа, равный химическому потенциалу в гипотетическом состоянии, где при данной температуре T и давлении $p^\circ = 1$ бар газ обладает свойствами идеального газа. Отметим, что в выражениях (28) и (30) величина μ° одна и та же.

Размерность летучести – бар. Выражение (30) часто записывают в виде $\mu(T, p) = \mu^\circ + RT \ln f(T, p)$; при этом понятно, что летучесть на самом деле делится на стандартное давление $p^\circ = 1$ бар, поэтому выражение под знаком логарифма является безразмерным.

Отношение летучести к давлению называют *коэффициентом летучести*, $\gamma = f/p$. Коэффициент летучести – безразмерная величина; так же, как и сама летучесть, он является функцией T , p и состава смеси.

Расчет летучести, или коэффициента летучести, производится на основании экспериментальных данных об уравнении состояния реального газа $V = V(T, p)$, или на основе экспериментально полученных изотерм реального газа. Интегрированием выражения $(\partial\mu/\partial p)_T = V_m$ при $T = \text{const}$ получаем для реального и идеального газов (чистые вещества)

$$\int_0^p V_m^{\text{реал}} dp = \mu^{\text{реал}}(p) - \mu^{\text{реал}}(0), \quad (31)$$

$$\int_0^p V_m^{\text{идеал}} dp = \mu^{\text{идеал}}(p) - \mu^{\text{идеал}}(0). \quad (32)$$

В выражениях (31-32) «0» означает малое давление $p \rightarrow 0$, при котором выполняется условие $f \rightarrow p$ (при низких давлениях, реальный газ приближается по свойствам к идеальному). Поэтому $\mu^{\text{реал}}(0) = \mu^{\text{идеал}}(0)$.

Вычтем (32) из (31), и с учетом (28) и (30), получим

$$\int_0^p (V_m^{\text{реал}} - V_m^{\text{идеал}}) dp = \mu^{\text{реал}}(T, p) - \mu^{\text{идеал}}(T, p) = RT \ln \frac{f}{p}.$$

Заменяем мольный объём идеального газа по формуле $V_m^{идеал} = RT/p$, и получим окончательное выражение для расчета летучести:

$$\ln \frac{f}{p} = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(V_m^{реал} - \frac{RT}{p} \right) dp. \quad (33)$$

Уравнение (33) можно переписать с использованием фактора сжимаемости реального газа $Z^{реал} = pV_m^{реал}/(RT)$:

$$\ln \frac{f}{p} = \int_0^p \frac{Z^{реал} - 1}{p} dp.$$

Последнюю формулу можно использовать для расчета летучести по закону соответственных состояний, используя обобщенную зависимость $Z^{реал}$ от приведенных давления и температуры.

Задача. Условие. Для реального газа с уравнением состояния $p(V_m - b) = RT$, где b – постоянный коэффициент, учитывающий собственный объём молекул газа, получите формулу для расчета летучести.

Решение. Выразим мольный объём реального газа через температуру и давление, $V_m = (RT/p) + b$, и используем формулу (33):

$$\ln \frac{f}{p} = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(V_m - \frac{RT}{p} \right) dp = \frac{1}{RT} \int_0^p b dp = \frac{bp}{RT}.$$

Таким образом, летучесть (коэффициент летучести) нашего газа определяется выражением $\frac{f}{p} = \exp\left(\frac{bp}{RT}\right)$. ■

ГЛАВА 6. ОБЩИЕ УСЛОВИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

6.1. ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ И ЭНТРОПИИ

Согласно постулату о равновесии, любая термодинамическая система при заданных (зафиксированных) внешних условиях стремится к состоянию равновесия. Если внешние условия неизменны, то система не может выйти из состояния равновесия, и находится в нем сколь угодно долго. Общие условия термодинамического равновесия формулируются на основе II-го закона термодинамики, утверждающего неравенство для дифференциала энтропии

$$TdS \geq \delta Q, \quad (1)$$

где δQ – теплота, которой система обменивается с окружающей средой. Неравенство в (1) относится к неравновесным процессам, а знак равенства соответствует состоянию равновесия (или равновесным процессам).

В изолированной системе II-й закон имеет вид

$$dS_{U,V,n_1,n_2\dots} \geq 0. \quad (2)$$

Индексы « $U, V, n_1, n_2\dots$ » обозначают, что эти параметры зафиксированы (не изменяются) и определяют состояние нашей системы.

Неравенство $dS > 0$ имеет место, когда равновесия нет – система только движется по направлению к равновесию, а энтропия при этом возрастает. Равенство $dS = 0$ соответствует случаю, когда равновесие достигнуто, и энтропия остается постоянной. Таким образом, в состоянии равновесия энтропия изолированной системы достигает наибольшего значения – максимума:

$$S \rightarrow S_{max},$$

В этом состоит *экстремальное свойство* энтропии (максимум является одним из экстремумов). Необходимое условие экстремума – равенство нулю первого дифференциала функции:

$$dS_{U,V,n_1,n_2\dots} = 0.$$

Условие максимума в точке экстремума имеет вид

$$d^2S_{U,V,n_1,n_2\dots} < 0$$

и является критерием устойчивости равновесного состояния нашей системы.

Неравенство (2) можно также получить путем комбинации I-го и II-го законов термодинамики. Согласно I-му закону, дифференциал теплоты представляется равенством

$$\delta Q = dU + pdV - \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \dots$$

Подставляя его в выражение II-го закона (1), получаем

$$TdS \geq dU + pdV - \mu_1 dn_1 - \mu_2 dn_2 \dots \quad (3)$$

В изолированной системе $U = \text{const}$, $V = \text{const}$, $n_1 = \text{const}$, $n_2 = \text{const}$, ..., и неравенство (3) превращается в (2).

Условие термодинамического равновесия *в изолированной системе* также может быть сформулировано через экстремальное свойство внутренней энергии системы. Общее неравенство (3) можно переписать в виде

$$dU \leq TdS - pdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \dots$$

При этом состояние системы определяется параметрами S , V , n_1 , n_2 , ..., а внутренняя энергия U будет тогда функцией этих параметров.

В случае изолированной системы, любой контакт системы с окружающей средой отсутствует, и все её параметры состояния являются неизменными. Тогда неравенство для внутренней энергии примет вид

$$dU_{S,V,n_1,n_2,\dots} \leq 0,$$

причем условие $dU < 0$ отвечает случаю, когда равновесия нет (но система движется по направлению к нему). При равновесии имеем равенство $dU = 0$. Таким образом, при термодинамическом равновесии в изолированной системе, её внутренняя энергия достигает минимального значения:

$$U \rightarrow U_{min}.$$

В этом состоит *экстремальное свойство* внутренней энергии (минимум – один из экстремумов). Мы получили второе равносильное условие термодинамического равновесия в изолированной системе. Необходимое условие экстремума – равенство нулю первого дифференциала функции: при равновесии

$$dU_{S,V,n_1,n_2\dots} = 0.$$

Условие минимума в точке экстремума

$$d^2U_{S,V,n_1,n_2\dots} > 0$$

представляет критерий устойчивости равновесного состояния нашей системы.

Выясним условия термодинамического равновесия *в закрытой системе*. Они зависят от выбора независимых параметров состояния системы, то есть, от того, каким образом система взаимодействует с окружающей средой. Пусть состояние системы определяется параметрами T, V, n_1, n_2, \dots (так называемая «система в термостате»). В каком-либо конкретном состоянии, параметры зафиксированы, $T = \text{const}, V = \text{const}, n_1 = \text{const}, n_2 = \text{const}, \dots$, а их дифференциалы равны нулю. Тогда неравенство (3) для системы в термостате принимает вид

$$\begin{aligned} (TdS \geq dU)_{T,V,n_1,n_2\dots} &\Rightarrow (dU - TdS \leq 0)_{T,V,n_1,n_2\dots} \Rightarrow \\ &\Rightarrow (dF \leq 0)_{T,V,n_1,n_2\dots} . \end{aligned}$$

Условие $dF < 0$ отвечает случаю, когда равновесия нет, но система идет к нему, равенство $dF = 0$ соответствует равновесию. Таким образом, при термодинамическом равновесии в системе в термостате, к минимуму стремится энергия Гельмгольца системы:

$$F \rightarrow F_{min}.$$

Это *экстремальное свойство* энергии Гельмгольца. Необходимое условие экстремума:

$$dF_{T,V,n_1,n_2\dots} = 0.$$

Условие минимума в точке экстремума

$$d^2F_{T,V,n_1,n_2\dots} > 0$$

определяет критерий устойчивости равновесия.

Если состояние системы описывается параметрами T, p, n_1, n_2, \dots («система под поршнем»), то в данном конкретном состоянии эти параметры зафиксированы: $T = \text{const}, p = \text{const}, n_1 = \text{const}, n_2 = \text{const}, \dots$, и их дифференциалы равны нулю. Общее неравенство (3) трансформируется следующим образом:

$$(TdS \geq dU + pdV)_{T,P,n_1,n_2\dots} \Rightarrow (dU - TdS + pdV \leq 0)_{T,P,n_1,n_2\dots} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow (dG \leq 0)_{T,P,n_1,n_2...}$$

Отсюда получаем, что при термодинамическом равновесии в такой системе к минимуму стремится энергия Гиббса:

$$G \rightarrow G_{min}$$

(экстремальное свойство энергии Гиббса). Необходимое условие экстремума

$$dG_{T,P,n_1,n_2...} = 0;$$

условие минимума в точке экстремума – критерий устойчивости равновесия

$$d^2G_{T,P,n_1,n_2...} > 0.$$

Может возникнуть следующий вопрос. Пусть, например, мы имеем систему под поршнем в определенном состоянии, с фиксированными значениями параметров $T = \text{const}$, $p = \text{const}$, $n_1 = \text{const}$, $n_2 = \text{const}$, ... ($dT = 0$, $dp = 0$, $dn_1 = 0$, $dn_2 = 0$, ...). Тогда из-за изменения каких переменных, дифференциал энергии Гиббса может быть меньше нуля, $dG_{T,P,n_1,n_2...} < 0$, при отсутствии равновесия? Ответ состоит в том, что в неравновесном состоянии системы, её энергия Гиббса зависит не только от T , p , n_1 , n_2 , ... (*внешние переменные*), но еще и от *внутренних переменных*, описывающих отклонения от равновесия. Например, если чистое газообразное вещество не находится в состоянии равновесия, то помимо температуры и давления, определяемых внешними воздействиями на систему, нужно задать еще распределение плотности газа внутри системы. Если имеется неравновесная газовая смесь, способная к химической реакции, то надо дополнительно задать числа молей уже прореагировавших веществ. Зависимость энергии Гиббса от внутренних переменных имеет место только в неравновесном состоянии, и именно они обуславливают то, что $dG_{T,P,n_1,n_2...} < 0$. При равновесии, значения внутренних переменных полностью определяются параметрами T , p , n_1 , n_2 , ..., и зависимость энергии Гиббса от них исчезает: при равновесии G зависит только от T , p , n_1 , n_2 , ..., и $dG_{T,P,n_1,n_2...} = -SdT + Vdp + \mu_1dn_1 + \mu_2dn_2 \dots = 0$. Аналогичная ситуация имеет место и для других термодинамических потенциалов и энтропии: в неравновесном

состоянии, все они являются функциями не только внешних параметров и температуры, но еще и внутренних переменных. Именно зависимость от внутренних переменных приводит к возникновению неравенств $dS_{U,V,n_1,n_2...} > 0$, $dU_{S,V,n_1,n_2...} < 0$, $dF_{T,V,n_1,n_2...} < 0$, $dG_{T,P,n_1,n_2...} < 0$ для неравновесных состояний.

Рассмотренные выше общие критерии термодинамического равновесия позволяют выяснить условия равновесия в конкретных системах. Например, в изолированной однофазной системе, состоящей из чистого вещества, условиями равновесия является равенство температур и давлений во всех частях системы. Другими словами, при равновесии система имеет только одну температуру и одно давление во всех её областях. Условия устойчивости равновесия в такой системе заключаются в том, что: а) изохорная теплоемкость всегда положительна, $C_V > 0$; б) в изотермическом процессе увеличение давления всегда приводит к уменьшению объема вещества, $(\partial p / \partial V)_T < 0$. Эти конкретные условия равновесия и его устойчивости можно легко получить из общих критериев, как показано, например, в учебнике Кириллина, Сычева и Шейндлина (1983). Далее мы рассмотрим равновесия в более сложных системах, содержащих различные фазы, и / или смеси веществ, способные к химическому превращению.

6.2. УСЛОВИЯ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим простой случай, когда закрытая система состоит только из одного компонента (компонент 1) и двух фаз (α и β) (рис. 25). Фазы находятся во внутреннем равновесии. По отношению друг к другу, фазы полностью открыты, то есть, для каждой фазы внутренняя энергия, объём и число молей компонента могут варьироваться. Для каждой из фаз можно записать фундаментальное уравнение:

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \mu_1^\alpha dn_1^\alpha,$$

$$dU^\beta = T^\beta dS^\beta - p^\beta dV^\beta + \mu_1^\beta dn_1^\beta,$$

или

$$dS^\alpha = \frac{1}{T^\alpha} dU^\alpha + \frac{p^\alpha}{T^\alpha} dV^\alpha - \frac{\mu_1^\alpha}{T^\alpha} dn_1^\alpha, \quad (1)$$

$$dS^\beta = \frac{1}{T^\beta} dU^\beta + \frac{p^\beta}{T^\beta} dV^\beta - \frac{\mu_1^\beta}{T^\beta} dn_1^\beta.$$

Заклучим нашу систему в оболочку так, чтобы получилась изолированная система (рис. 25). Воспользуемся общими условиями термодинамического равновесия в изолированной системе, состоящими в том, что энтропия стремится к максимальному значению. Необходимое условие максимума энтропии:

$$dS_{U,V,n} = 0, \text{ или } dS^\alpha + dS^\beta = 0. \quad (2)$$

При этом должны выполняться условия изолированности системы, то есть, её внутренняя энергия, объём, и количество молей вещества постоянны:

$$\begin{aligned} U &= \text{const}, dU = dU^\alpha + dU^\beta = 0, \\ V &= \text{const}, dV = dV^\alpha + dV^\beta = 0, \\ n_1 &= \text{const}, dn_1 = dn_1^\alpha + dn_1^\beta = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Подставим фундаментальные уравнения (1) в необходимое условие максимума энтропии (2), и получим

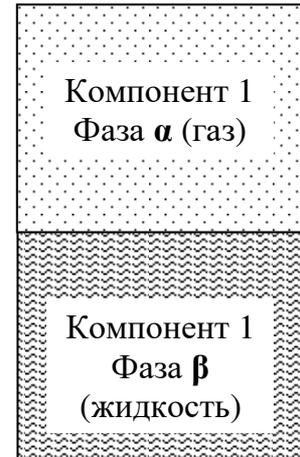


Рис. 25. Две фазы в закрытой и изолированной системах

$$\frac{1}{T^\alpha} dU^\alpha + \frac{1}{T^\beta} dU^\beta + \frac{p^\alpha}{T^\alpha} dV^\alpha + \frac{p^\beta}{T^\beta} dV^\beta - \frac{\mu_1^\alpha}{T^\alpha} dn_1^\alpha - \frac{\mu_1^\beta}{T^\beta} dn_1^\beta = 0. \quad (4)$$

С использованием условий (3), заменим в (4) $dU^\beta = -dU^\alpha$, $dV^\beta = -dV^\alpha$,

$dn_1^\beta = dn_1^\alpha$, и получим равенство

$$\left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta}\right) dU^\alpha + \left(\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta}\right) dV^\alpha - \left(\frac{\mu_1^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu_1^\beta}{T^\beta}\right) dn_1^\alpha = 0. \quad (5)$$

Вариации dU^α , dV^α , dn_1^α независимы друг от друга и являются произвольными – потому что фаза α в отдельности является открытой системой – она открыта по отношению к фазе β . Таким образом, условие (5) – условие равенства первого дифференциала суммарной энтропии всей системы нулю, $dS_{U,V,n} = 0$, будет выполнено тогда и только тогда, когда

$$\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} = 0, \quad \frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} = 0, \quad \frac{\mu_1^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu_1^\beta}{T^\beta} = 0,$$

то есть,

$$T^\alpha = T^\beta, \quad p^\alpha = p^\beta, \quad \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta. \quad (6)$$

Равенства (6) представляют собой **условия фазового равновесия** в рассмотренной системе: **в обеих фазах, температура и давление одинаковы, химические потенциалы компонента равны друг другу.**

Аналогичным образом, можно получить **условия фазового равновесия в многофазной и многокомпонентной системе**: температура и давление во всех фазах системы одинаковы, химические потенциалы каждого из компонентов в различных фазах равны друг другу.

6.3. ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

При характеристике термодинамической системы, необходимо прежде всего знать число независимых параметров состояния (переменных), от которых зависят все остальные термодинамические величины (функции). В общем случае число таких параметров

равно числу независимых способов взаимодействия системы с окружающей средой. Для простой закрытой системы (одна фаза чистого вещества), которая взаимодействует с окружающей средой только путем теплообмена и совершения работы расширения - сжатия, число независимых параметров равно двум (например, T и p). Если возможны другие виды работы, это число соответственно увеличивается. Для растворов, к набору независимых параметров добавляются величины, определяющие состав раствора (концентрации).

Рассмотрим более сложные многокомпонентные и многофазные системы. Назовем **числом степеней свободы (числом термодинамических степеней свободы, вариантностью)** число независимых параметров состояния системы, которые можно варьировать в некотором достаточно широком диапазоне без изменения числа фаз. Эти параметры можно варьировать независимо друг от друга, по отдельности или вместе, и все остальные термодинамические свойства зависят от них так, как математические функции зависят от своих переменных.

Правило фаз Гиббса связывает числа фаз и компонентов системы с числом её степеней свободы. **Фазой** называется гомогенная часть гетерогенной термодинамической системы, однородная по химическому составу и свойствам, и отделенная от других частей системы поверхностью раздела (при переходе через поверхность раздела, термодинамические свойства вещества изменяются скачкообразно). **Число фаз** – это количество различных фаз в системе.

Если в образовании данной системы участвует несколько веществ, то каждое вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее, называется *составляющим веществом* системы (ионы не могут быть составляющими веществами). Составляющие вещества, концентрации которых в рассматриваемой системе полностью определяют состав её фаз, называются **компонентами** (независимыми компонентами, или независимыми составляющими веществами). Число компонентов меньше или равно

числу составляющих веществ. **Число компонентов** (независимых компонентов) есть наименьшее число составляющих веществ, достаточное для определения состава любой фазы системы. Оно равно числу всех составляющих веществ системы минус число независимых уравнений, связывающих концентрации этих веществ в состоянии равновесия. Число компонентов равно числу составляющих веществ, если они не вступают в химические реакции друг с другом.

Выведем *правило фаз Гиббса*. Рассмотрим гетерогенную систему, состоящую из различных фаз (число фаз обозначим « Φ »), в каждую из которых входят все компоненты системы (число компонентов обозначим « K »). Определим число параметров (ЧП), от которых зависят термодинамические функции системы. Для всей системы, нужно задать температуру и давление (это два параметра), а в каждой фазе (их число равно Φ) еще нужно определить $(K - 1)$ концентраций компонентов.¹ Таким образом, число параметров

$$\text{ЧП} = 2 + \Phi \cdot (K - 1).$$

Но не все из этих параметров являются независимыми. Часть, или может быть, даже все из них, связаны определенными уравнениями. Эти уравнения есть условия фазового равновесия: для каждого компонента, его химические потенциалы в различных фазах равны друг другу. Химический потенциал является некоторой функцией температуры, давления, и состава фазы. Обозначим фазы системы через $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ и далее до Φ , и запишем соответствующую систему уравнений.

$$\begin{aligned} \text{Для 1-го компонента: } \mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = \dots = \mu_1^\Phi, \\ \text{для 2-го компонента: } \mu_2^\alpha &= \mu_2^\beta = \mu_2^\gamma = \dots = \mu_2^\Phi, \end{aligned}$$

¹ Для определения состава гомогенной фазы, содержащей K компонентов, нужно знать концентрации $(K - 1)$ из них. Концентрация оставшегося последнего компонента определяется из условия материального баланса, поскольку общее количество вещества фиксировано. Например, если состав выражается с помощью мольных долей x_i , то должны быть заданы величины x_1, x_2, \dots, x_{K-1} , а для K -го компонента мольная доля может быть рассчитана:
 $x_K = 1 - x_1 - x_2 - \dots - x_{K-1}$.

для 3-го компонента: $\mu_3^{\alpha} = \mu_3^{\beta} = \mu_3^{\gamma} = \dots = \mu_3^{\Phi}$,

.....

для K -го компонента: $\mu_K^{\alpha} = \mu_K^{\beta} = \mu_K^{\gamma} = \dots = \mu_K^{\Phi}$.

В каждой строке количество уравнений (количество знаков равенства) составляет $(\Phi - 1)$, число строк равно K , поэтому суммарное число уравнений в выписанной системе

$$\text{ЧУ} = K \cdot (\Phi - 1).$$

Число термодинамических степеней свободы (обозначим его « C ») представляет собой разность между числом параметров состояния системы (ЧП) и числом связывающих их уравнений (ЧУ):

$$C = \text{ЧП} - \text{ЧУ} = 2 + \Phi \cdot (K - 1) - K \cdot (\Phi - 1) = 2 - \Phi + K,$$

или

$$C + \Phi = K + 2.$$

Полученное соотношение называется *правилом фаз Гиббса*.

Для систем, в которых протекают химические реакции, выражение правила фаз не изменится. Нужно только строго придерживаться определения компонентов как составляющих веществ, полностью достаточных для определения состава всех фаз системы.

Выражение правила фаз может измениться в зависимости от того, какое число внешних параметров определяет состояние системы (наряду с концентрациями). Если, например, состояние системы зависит не только от температуры и давления, но еще и от какого-то третьего внешнего параметра, правило фаз имеет вид $C + \Phi = K + 3$. Если внешними параметрами являются T и p , но давление поддерживается постоянным, правило фаз записывается в форме $C + \Phi = K + 1$; при постоянстве и T , и p , правило фаз принимает вид $C + \Phi = K$.

В однокомпонентной системе ($K = 1$) правило фаз Гиббса имеет вид

$$C + \Phi = 3.$$

Если в системе присутствует одна фаза ($\Phi = 1$), то число термодинамических степеней свободы $C = 2$. Это значит, что состояние

фазы зависит от двух независимых переменных, T и p , и одной фазе соответствует участок плоскости в координатах $T - p$.

При совместном существовании двух фаз ($\Phi = 2$), число степеней свободы $C = 1$: сосуществованию двух фаз отвечает линия на координатной плоскости $T - p$. Независимо варьировать мы можем только одну переменную, например, температуру, а вторая переменная зависит от неё, $p = f(T)$.

В однокомпонентной системе возможно также совместное существование трех фаз, $\Phi = 3$. При этом число степеней свободы $C = 0$, и это означает, что отсутствуют независимые переменные, допускающие варьирование. В однокомпонентной системе, три фазы могут существовать вместе только при строго определенных значениях давления и температуры, в так называемой *тройной точке*. Например, тройная точка воды имеет координаты $T_{\text{тр.т.}} = 273.16 \text{ К}$, $p_{\text{тр.т.}} = 611.657 \text{ Па} = 4.5878 \text{ мм рт.ст.}$

По своему физическому смыслу, число степеней свободы не может быть меньше нуля. Это соответствует тому, что в однокомпонентной системе совместное существование более чем трех фаз невозможно.

6.4. УРАВНЕНИЕ КЛАУЗИУСА-КЛАПЕЙРОНА

Уравнение Клайзиуса-Клапейрона представляет собой дифференциальное уравнение линий $p = f(T)$ на фазовой диаграмме однокомпонентной системы в координатах $p - T$. Выведем это уравнение. Рассмотрим точку на линии фазового равновесия, и запишем для неё условие равновесия в виде равенства химических потенциалов компонента в сосуществующих фазах:

$$\mu^{\alpha}(p, T) = \mu^{\beta}(p, T). \quad (7)$$

Рассмотрим еще одну точку на линии фазового равновесия, с температурой и давлением $(p + dp, T + dT)$. Для нее также выполняется равенство химических потенциалов:

$$\mu^{\alpha}(p + dp, T + dT) = \mu^{\beta}(p + dp, T + dT).$$

Разложим функции $\mu(p + dp, T + dT)$ и $\mu^\beta(p + dp, T + dT)$ в ряд Тейлора:

$$\mu^\alpha(p, T) + \left. \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p} \right|_T dp = \mu^\beta(p, T) + \left. \frac{\partial \mu^\beta}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial \mu^\beta}{\partial p} \right|_T dp,$$

и примем во внимание условие (7):

$$\left. \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p} \right|_T dp = \left. \frac{\partial \mu^\beta}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial \mu^\beta}{\partial p} \right|_T dp, .$$

Разделив обе части полученного равенства на dT , имеем

$$\left. \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p} \right|_T \frac{dp}{dT} = \left. \frac{\partial \mu^\beta}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{\partial \mu^\beta}{\partial p} \right|_T \frac{dp}{dT}. \quad (8)$$

Обе фазы состоят из чистого компонента в различных агрегатных состояниях. Один моль компонента в определенном агрегатном состоянии можно рассматривать как закрытую систему, фундаментальное уравнение для которой имеет вид

$$dG = -SdT + Vdp,$$

Здесь G , S и V – это молярные энергии Гиббса, энтропия и объём фазы. Так как химический потенциал чистого вещества – это его молярная энергия Гиббса, фундаментальное уравнение можно записать в форме

$$d\mu = -SdT + Vdp.$$

Отсюда следует, что производные химического потенциала по температуре и давлению равны соответственно молярной энтропии (со знаком «-») и молярному объёму фазы:

$$-S^\alpha = (\partial \mu^\alpha / \partial T)_p, \quad V^\alpha = (\partial \mu^\alpha / \partial p)_T, \quad -S^\beta = (\partial \mu^\beta / \partial T)_p, \quad V^\beta = (\partial \mu^\beta / \partial p)_T.$$

Подставляя эти выражения в равенство (8), получаем

$$-S^\alpha + V^\alpha \frac{dp}{dT} = -S^\beta + V^\beta \frac{dp}{dT},$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^\alpha - S^\beta}{V^\alpha - V^\beta} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (9)$$

Выясним, каким образом связаны между собой изменения энтропии и энтальпии при фазовом переходе. Фазовые переходы происходят при постоянных T и p – являются обратимыми изобарно-изотермическими процессами. Для изотермического процесса, II-й закон термодинамики можно записать в интегральной форме: $\Delta S = Q/T$; тепловой эффект в изобарном процессе равен изменению энтальпии системы: $Q = \Delta H$. Отсюда получаем, что при фазовом переходе

$$\Delta S = \Delta H / T.$$

Подставляя это соотношение в (9), получаем уравнение Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}. \quad (10)$$

Это дифференциальное уравнение, которое описывает линии фазового равновесия на диаграмме состояния однокомпонентной системы.

6.4.1. Частные формы уравнения Клаузиуса-Клапейрона для случая, когда одна из фаз – газовая

Мольный объём конденсированной фазы (жидкой или твердой) меньше соответствующей величины для газовой фазы примерно в 1000 раз. Поэтому при нахождении разности мольных объёмов газовой и конденсированной фаз, последней величиной можно пренебречь. Кроме того, будем считать, что газовая фаза хорошо описывается уравнением состояния идеального газа. В результате разность мольных объёмов определяется равенством

$$\Delta V = V_{m,газ} - V_{m,конд.} \approx V_{m,газ} \approx RT/p.$$

Подставим это равенство в исходное уравнение Клаузиуса-Клапейрона (10) и получим

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta H}{RT^2} p \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{d \ln p}{dT} &= \frac{\Delta H}{RT^2} \end{aligned} \quad (11)$$

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона в форме (11) справедливо для фазовых равновесий твердое тело – газ, и жидкость – газ.

Уравнение (11) можно проинтегрировать, и получить уравнение линии фазового равновесия, $p = f(T)$, в явном виде. Для этого надо знать зависимость энтальпии фазового перехода ΔH от температуры. В не очень большом температурном интервале можно принять, что ΔH от температуры не зависит. Тогда результат интегрирования имеет вид:

$$\ln p = \text{const} - \frac{\Delta H}{RT}. \quad (12)$$

6.4.2. Задачи о равновесиях с участием газовой фазы

Задача. Условие. Зависимости давления пара от температуры над твердым и жидким диоксидом углерода заданы выражениями

$$\lg p(\text{атм}) = 7.0272 - \frac{1367.3}{T} \quad (\text{над твердым}), \quad (13)$$

$$\lg p(\text{атм}) = 4.6997 - \frac{863.78}{T} \quad (\text{над жидким}). \quad (14)$$

Определите: А) температуру и давление тройной точки CO_2 ; Б) энтальпии возгонки, испарения, плавления (в тройной точке).

Решение. А) Согласно фазовой диаграмме (см. далее рис. 28), в тройной точке линии равновесия «твердое тело – газ» и «жидкость – газ» пересекаются. Температуру тройной точки определяем решением уравнения

$$7.0272 - 1367.3/T = 4.6997 - 863.78/T, \quad T_{\text{тр.т.}} = 216.34 \text{ К.}$$

Давление получаем, подставляя $T_{\text{тр.т.}} = 216.34 \text{ К}$ в одно из выражений (13) или (14):

$$\lg p_{\text{тр.т.}}(\text{атм}) = 0.7071, \quad p_{\text{тр.т.}} = 5.094 \text{ атм.}$$

Справочные данные: $T_{\text{тр.т.}} = 216.58 \text{ К}$, $p_{\text{тр.т.}} = 5.117 \text{ атм}$.

Б) $\Delta_{\text{возг}}H = R \times \ln 10 \times 1367.3 = 26.18 \text{ кДж/моль}$;

$\Delta_{\text{исп}}H = R \times \ln 10 \times 863.78 = 16.54 \text{ кДж/моль}$;

в тройной точке $\Delta H_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{возг}} - \Delta H_{\text{исп}} = 26.18 - 16.54 = 9.64 \text{ кДж/моль}$. ■

Задача. Условие. Определите температуру, при которой происходит конденсация газообразного диоксида углерода в твердый, при давлении $p = 1 \text{ атм}$.

Решение. Используем выражение (13), подставляем в него давление $p = 1$ атм:

$$\lg 1 = 7.0272 - \frac{1367.3}{T}, \quad T = 194.57 \text{ К} = -78.6 \text{ °С. } \blacksquare$$

Задача. Условие. Определите давление в газовом баллоне, заполненном диоксидом углерода, и находящемся при комнатной температуре (20 °С).

Решение. Используем выражение (14), подставляем в него температуру

$$T = 20 \text{ °С} = 293.15 \text{ К:}$$

$$\lg p(\text{атм}) = 4.6997 - \frac{863.78}{293.15} = 1.75, \quad p = 56.6 \text{ атм. } \blacksquare$$

Задача. Условие. Давление насыщенного пара воды (в интервале температур 0 – 100 °С) задано выражением

$$\lg p(\text{мм рт.ст.}) = 22.613 - \frac{2900}{T} - 4.65 \lg T.$$

Определите энтальпию испарения воды в тройной точке и при нормальной температуре кипения.

Решение. Для решение задачи используем уравнение Клаузиуса-Клапейрона в форме (11).

$$\begin{aligned} \lg p(\text{мм рт.ст.}) &= 22.613 - \frac{2900}{T} - 4.65 \lg T \Rightarrow \\ \Rightarrow \ln p(\text{мм рт.ст.}) &= 22.613 \cdot \ln 10 - \frac{2900}{T} \cdot \ln 10 - 4.65 \ln T \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{d \ln p}{dT} = \frac{2900}{T^2} \cdot \ln 10 - \frac{4.65}{T} \Rightarrow \\ \Rightarrow \Delta H_{\text{исп}} &= RT^2 \left(\frac{2900}{T^2} \cdot \ln 10 - \frac{4.65}{T} \right) = R \cdot \ln 10 \cdot 2900 - 4.65RT. \end{aligned}$$

$$T = 273.16 \text{ К: } \Delta H_{\text{исп}} = 45.0 \text{ кДж/моль;}$$

$$T = 373.17 \text{ К: } \Delta H_{\text{исп}} = 41.1 \text{ кДж/моль. } \blacksquare$$

Задача. Условие. Температура кипения жидкого метанола равна 34.7 °С при давлении 200 Торр и 49.9 °С при давлении 400 Торр. Найдите энтальпию испарения метанола и его нормальную температуру кипения (при давлении 1 атм = 760 мм рт.ст.).

Решение. Для решения задачи используем уравнение Клаузиуса-Клапейрона в форме (12). Определим его параметры на основе данных задачи.

$$\frac{\Delta H}{R} = -\frac{\ln p_1 - \ln p_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = -\frac{\ln 200 - \ln 400}{\frac{1}{307.85} - \frac{1}{323.05}} = 0.6931 / 3.752 \times 10^{-4} = 4535 \text{ К.}$$

$$\text{const} = \ln p_1 + \frac{\Delta H}{RT_1} = \ln 200 + \frac{4535}{307.85} = 20.03.$$

Энтальпия испарения $\Delta H = R \cdot 4535 = 37.75$ кДж/моль.

Получаем, что зависимость давления пара метанола от температуры имеет вид

$$\ln p(\text{мм рт.ст.}) = 20.03 - \frac{4535}{T}.$$

Определяем нормальную температуру кипения:

$$\ln 760 = 20.03 - \frac{4535}{T_{\text{н.т.к.}}} \Rightarrow T_{\text{н.т.к.}} = 338.53 \text{ К} = 65.38 \text{ }^\circ\text{C.} \blacksquare$$

Задача. Условие. В эксперименте определили давление пара над жидким этиленом в зависимости от температуры (Egan, Kemp 1937):

$T, \text{ К}$	128.5	135.9	140.9	145.5	151.0	156.2	161.6	165.1
$p, \text{ мм рт.ст.}$	28.38	60.67	96.56	143.7	221.8	323.7	469.3	586.4

Найдите энтальпию испарения жидкого этилена, его нормальную температуру кипения (при давлении 1 атм = 760 мм рт.ст), а также энтропию испарения.

Решение. Для решения задачи используем уравнение Клаузиуса-Клапейрона (12). Построим график зависимости $\ln p$ от $1/T$ (рис. 26), аппроксимируем его прямой линией и найдем её уравнение:

$$\ln (p / \text{мм рт.ст.}) = 17.023 - 1756.1/T.$$

Сравнивая уравнение аппроксимационной прямой и формулу (12), получаем $\Delta_{\text{исп}}H = 1756.1 \cdot R = 14.6$ кДж/моль (считается, что в рассматриваемом температурном интервале ΔH не зависит от температуры).

Находим нормальную температуру кипения:

$$\begin{aligned} \ln 760 &= 17.023 - 1756.1/T_{\text{н.т.к.}} \\ \Rightarrow T_{\text{н.т.к.}} &= 169 \text{ К} = -104 \text{ }^\circ\text{С}. \end{aligned}$$

Энтродия испарения при давлении 1 атм = 760 мм рт.ст.:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{исп}}S &= \Delta_{\text{исп}}H/T_{\text{н.т.к.}} = \\ &= 14600 / 169 = 86.4 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Замечание. Согласно эмпирическому правилу Трутона, энтродия испарения неполярных или малополярных жидкостей при нормальной температуре кипения составляет около 87 - 88 Дж моль⁻¹К⁻¹.

Правило Трутона обусловлено тем, что возрастание неупорядоченности при переходе от неполярной жидкости к газу, находящемуся при фиксированном давлении, слабо зависит от природы жидкости. Можно видеть, что для этилена (его молекула неполярная) правило Трутона выполняется. ■

В следующем примере показано, каким образом можно рассчитать давление пара жидкости не с помощью уравнения Клаузиуса – Клапейрона, а «прямым» методом, исходя из равенства химических потенциалов при фазовом равновесии (7).

Задача. Условие. Рассчитайте давление насыщенного пара воды при температуре 298.15К, если известны энергии Гиббса образования жидкой и газообразной воды при этой температуре, $\Delta_f G^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}, \text{ж.}) = -237.13$ кДж/моль, $\Delta_f G^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}, \text{газ}) = -228.57$ кДж/моль.

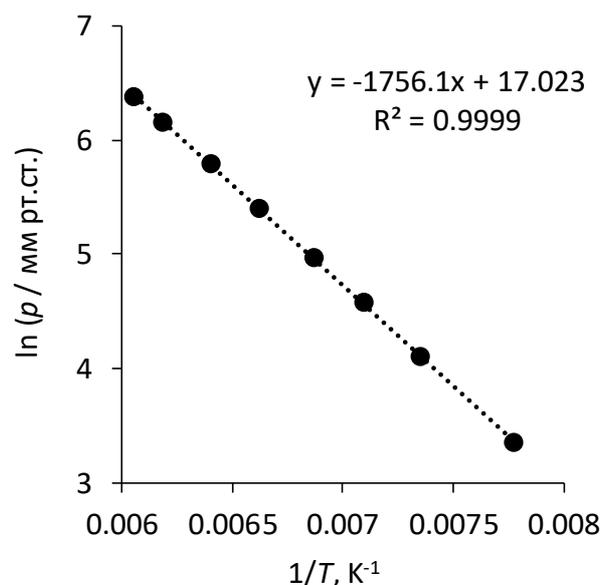


Рис. 26. Температурная зависимость давления пара жидкого этилена

Решение. Жидкая вода и пар находятся в равновесии; условие фазового равновесия $\mu_{\text{жидк.}}(p) = \mu_{\text{газ}}(p)$.

Термодинамические свойства известны при давлении $p^\circ = 1$ бар, поэтому преобразуем равенство хим. потенциалов:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{жидк.}}(p^\circ) + \int_{p^\circ}^p V_{m,\text{жидк.}} dp &= \mu_{\text{газ}}(p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \Rightarrow \\ \Rightarrow RT \ln \frac{p}{p^\circ} &= \mu_{\text{жидк.}}(p^\circ) - \mu_{\text{газ}}(p^\circ) + \int_{p^\circ}^p V_{m,\text{жидк.}} dp. \end{aligned}$$

Слагаемое $\int_{p^\circ}^p V_{m,\text{жидк.}} dp$ мало, и им можно пренебречь. Тогда

$$RT \ln \frac{p}{p^\circ} = \mu_{\text{жидк.}}(p^\circ) - \mu_{\text{газ}}(p^\circ).$$

Разность химических потенциалов в полученном соотношении равна разности энергий Гиббса образования, данных в условии:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{жидк.}}(p^\circ) - \mu_{\text{газ}}(p^\circ) &= G_m(p^\circ)_{\text{H}_2\text{O,ж.}} - G_m(p^\circ)_{\text{H}_2\text{O,газ}} = \\ &= \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O,ж.}) - \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O,газ}) = \\ &= -237.13 - (-228.57) = -8.56 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Отсюда получаем искомое давление:

$$\begin{aligned} \frac{p}{p^\circ} &= \exp(-8.56 \times 10^3 / RT) = 0.0316 \Rightarrow \\ \Rightarrow p &= 0.0316 \text{ бар} = 3.16 \text{ кПа}. \blacksquare \end{aligned}$$

6.4.3. Задачи о фазовых равновесиях жидкость – твердое тело

Для подавляющего большинства веществ, линия, которая разделяет области жидкости и твердого тела на фазовой диаграмме в координатах $p - T$, наклонена вправо. Это – следствие того, что плотность твердого тела больше плотности жидкости. Практически единственным исключением является вода (плотность «обычного» льда меньше плотности жидкой воды – лед плавает на воде); для нее линия фазового равновесия жидкость – твердое тело наклонена влево. Следующий пример показывает, каким образом можно найти наклон упомянутой линии для разных веществ.

Задача. Условие. Для воды и диоксида углерода, определите значение углового коэффициента (тангенса угла наклона) линии, разделяющей области твердого тела и жидкости, в тройной точке.

Физические свойства воды: $T_{\text{тр.т.}} = 273.16 \text{ К}$, $P_{\text{тр.т.}} = 6.117 \times 10^{-3} \text{ бар}$, $\Delta_{\text{пл}}H = 6000 \text{ Дж/моль}$, $\rho_{\text{ж}} = 1.00 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{лед}} = 0.917 \text{ г/см}^3$;

Физические свойства CO_2 : $T_{\text{тр.т.}} = 216.55 \text{ К}$, $P_{\text{тр.т.}} = 5.17 \text{ бар}$, $\Delta_{\text{пл}}H = 9640 \text{ Дж/моль}$, $\rho_{\text{ж}} = 1.179 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{тв}} = 1.513 \text{ г/см}^3$;

Решение. Для решения задачи используем уравнение Клаузиуса – Клапейрона в форме (10). Определим изменение мольного объема при плавлении:

$$\text{Вода: } \Delta V = 18.016 \cdot \left(1 - \frac{1}{0.917}\right) \cdot 1 \times 10^{-6} = -1.631 \times 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{ моль}.$$

Отсюда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} = \frac{6000}{273.16 \cdot (-1.631 \times 10^{-6})} = -1.347 \times 10^7 \text{ Па / К} = -134.7 \text{ бар/К}.$$

Отрицательное значение производной dp/dT означает, что линия фазового равновесия твердое тело – жидкость наклонена влево. При повышении давления, температура плавления воды снижается (при фазовом переходе лед Ih – жидкая вода).

$$\text{CO}_2: \Delta V = 44.0 \cdot \left(\frac{1}{1.179} - \frac{1}{1.513}\right) \cdot 1 \times 10^{-6} = 8.238 \times 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{ моль};$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} = \frac{9640}{216.55 \cdot (8.238 \times 10^{-6})} = 5.404 \times 10^6 \text{ Па / К} = 54.04 \text{ бар/К}.$$

Положительное значение производной dp/dT означает, что линия фазового равновесия твердое тело – жидкость наклонена вправо. При повышении давления, температура плавления твердого CO_2 повышается. ■

Задача. Условие. Какое минимальное давление требуется, чтобы расплавить лед при температуре $-3 \text{ }^\circ\text{C}$.

Решение. Способ 1. Допускаем, что в рассматриваемом интервале производная dp/dT не зависит от температуры:

$$\begin{aligned}
 P &= P_{\text{тр.т.}} + \int_{T_{\text{тр.т.}}}^T \frac{dP}{dT} dT = P_{\text{тр.т.}} + \frac{dp}{dT} (T - T_{\text{тр.т.}}) = \\
 &= 611.7 \text{ Па} - 1.347 \times 10^7 \text{ Па/К} \cdot (-2.99) = 4.028 \times 10^7 \text{ Па} = 403 \text{ бар}.
 \end{aligned}$$

Способ 2. При допущении, что $\Delta_{\text{пл}}H$ и $\Delta_{\text{пл}}V$ не зависят от температуры в рассматриваемом интервале:

$$\begin{aligned}
 P &= P_{\text{тр.т.}} + \int_{T_{\text{тр.т.}}}^T \frac{dP}{dT} dT = P_{\text{тр.т.}} + \int_{T_{\text{тр.т.}}}^T \frac{\Delta H}{T \Delta V} dT = \\
 &= P_{\text{тр.т.}} + \frac{\Delta H}{\Delta V} \int_{T_{\text{тр.т.}}}^T \frac{dT}{T} = P_{\text{тр.т.}} + \frac{\Delta H}{\Delta V} \ln \frac{T}{T_{\text{тр.т.}}} = \\
 &= 611.7 + \frac{6000}{-1.631 \times 10^{-6}} \ln \frac{270.15}{273.16} = 4.063 \times 10^7 \text{ Па} = 406 \text{ бар}. \blacksquare
 \end{aligned}$$

В следующем примере обсуждается зависимость химического потенциала чистого вещества от температуры, при $p = \text{const}$, при допущении, что в твердом состоянии вещество существует только в одной кристаллической форме. При заданной температуре, устойчивым является то агрегатное состояние, химический потенциал (молярная энергия Гиббса) которого является минимальным.

Задача. Условие. Изобразите вид зависимости химического потенциала чистого вещества от температуры (включая температуры плавления и кипения) при постоянном давлении.

Решение. Вид графика можно определить из трех условий: 1) Производная химического потенциала чистого вещества по температуре равна молярной энтропии со знаком «минус», $(\partial \mu / \partial T)_P = -S$; 2) Энтропия всегда положительна, причем $0 < S_{\text{тв.}} < S_{\text{жидк.}} < S_{\text{газ.}}$; 3) В точках фазовых переходов, химические потенциалы сосуществующих фаз равны друг другу: при плавлении $\mu_{\text{тв.}} = \mu_{\text{жидк.}}$, при кипении, $\mu_{\text{жидк.}} = \mu_{\text{газ.}}$. Таким образом, график температурной зависимости химического потенциала чистого вещества представляет собой строго убывающую функцию, имеющую изломы в точках фазовых переходов – см. рис. 27.

Пример зависимости мольной энергии Гиббса реального вещества – этилена от температуры (при $p = 1$ бар) показан на рис. 27. За уровень отсчета энергии принята энтальпия твердого этилена при 0 К; для газа дана энергия Гиббса реального газа. ■

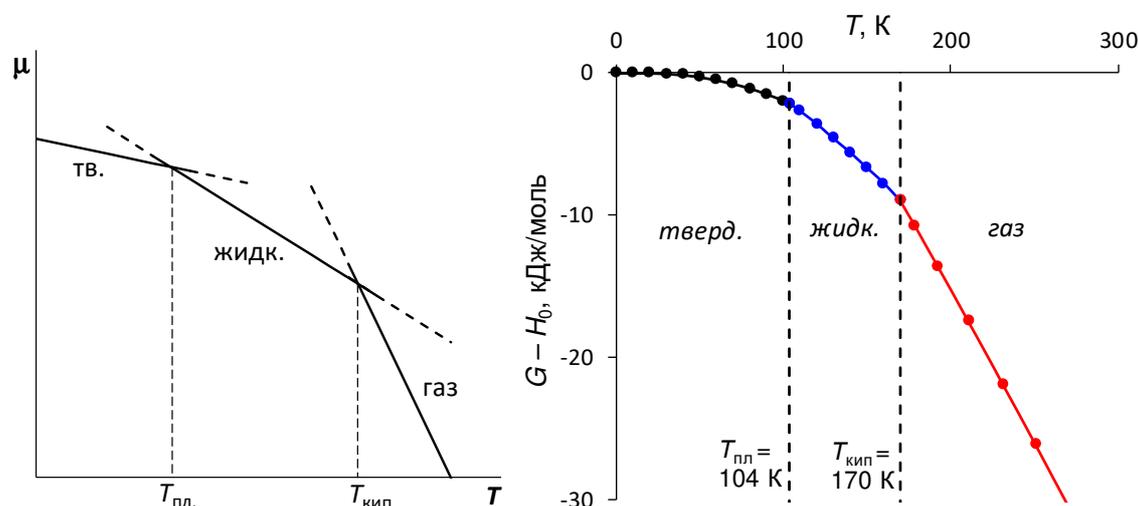


Рис. 27. Зависимость химического потенциала чистого вещества от температуры (слева – схематическое изображение, справа – реальная зависимость для этилена)

6.5. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

В этом разделе рассмотрены диаграммы состояния диоксида углерода, воды, серы, фосфора и углерода. Диаграмма состояния диоксида углерода показана на рис. 28 - 29. Это типичная диаграмма состояния однокомпонентной системы. Твердый CO_2 вплоть до давлений 10^4 атм существует только в одной кристаллической модификации.

Диаграмма состояния воды приведена на рис. 30 - 31. В отличие от твердого CO_2 , у твердой воды (льда) существует много кристаллических модификаций (восемь), а также аморфные фазы (они на диаграмме не отображены). «Обычный» лед I_h является стабильной твердой фазой при относительно низких давлениях, а при высоких давлениях термодинамически устойчивы другие кристаллические модификации.

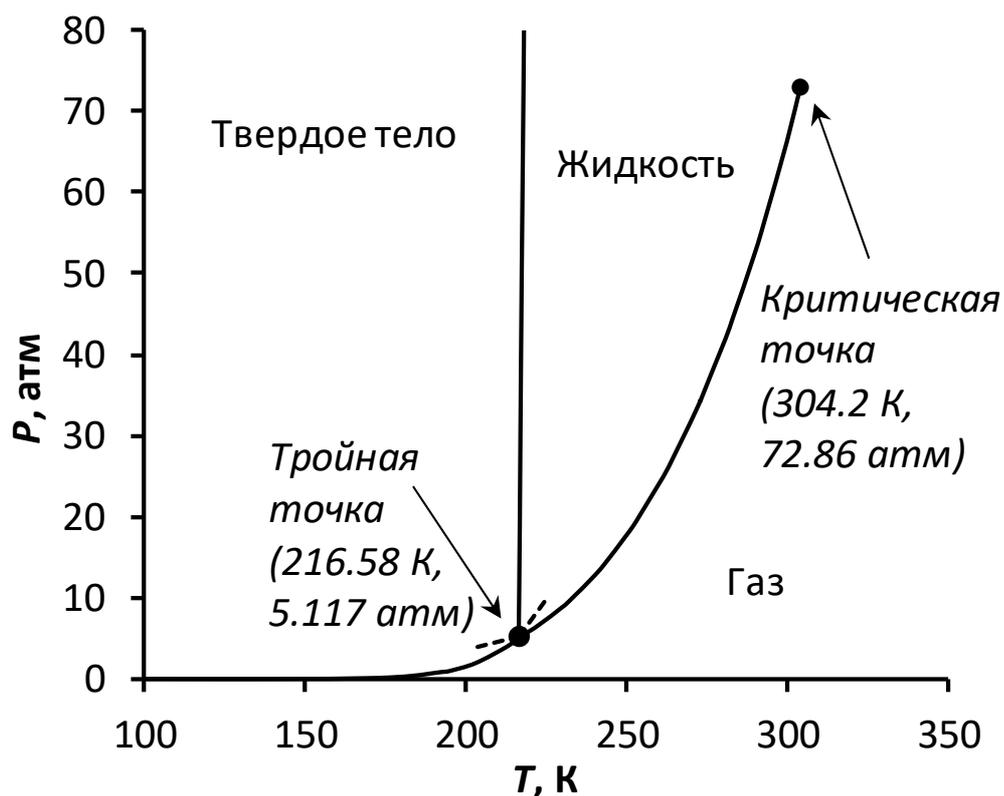


Рис. 28. Фазовая диаграмма диоксида углерода при невысоких давлениях

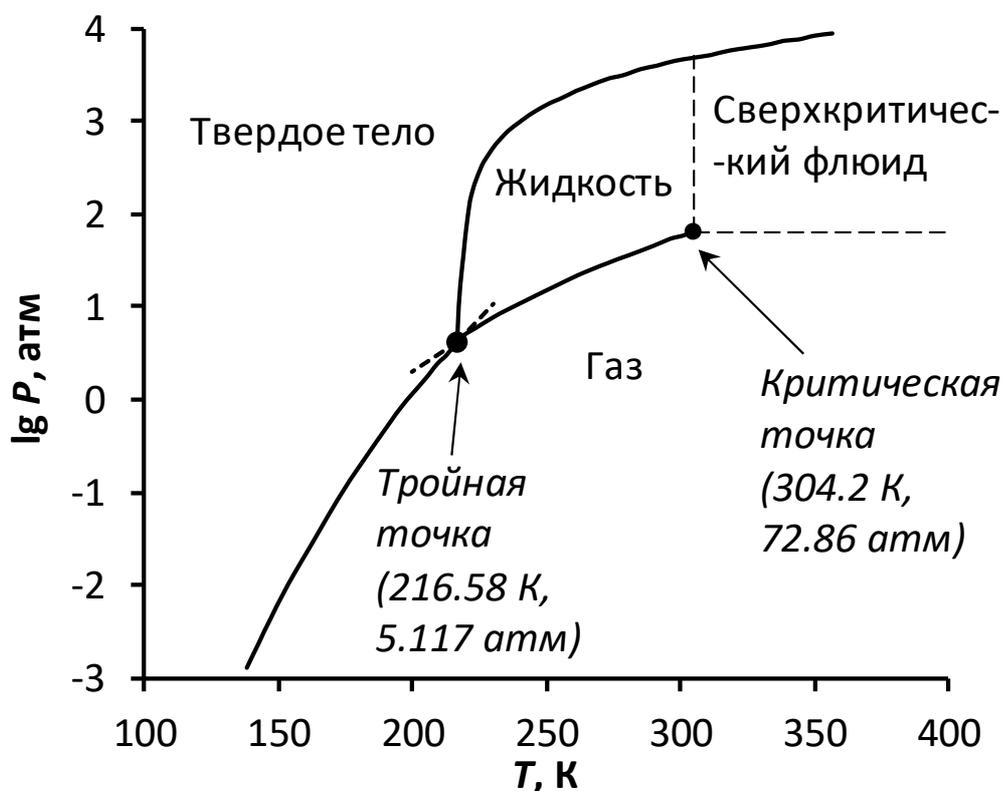


Рис. 29. Фазовая диаграмма диоксида углерода в широком диапазоне давлений

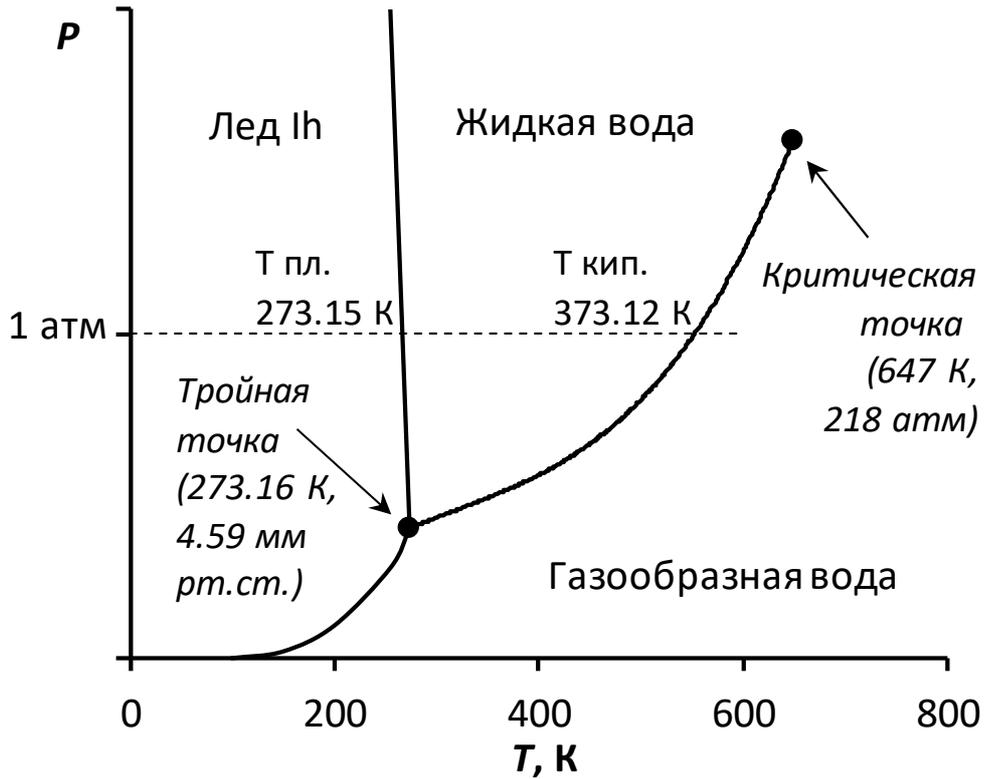


Рис. 30. Фазовая диаграмма воды при невысоких давлениях (схема)

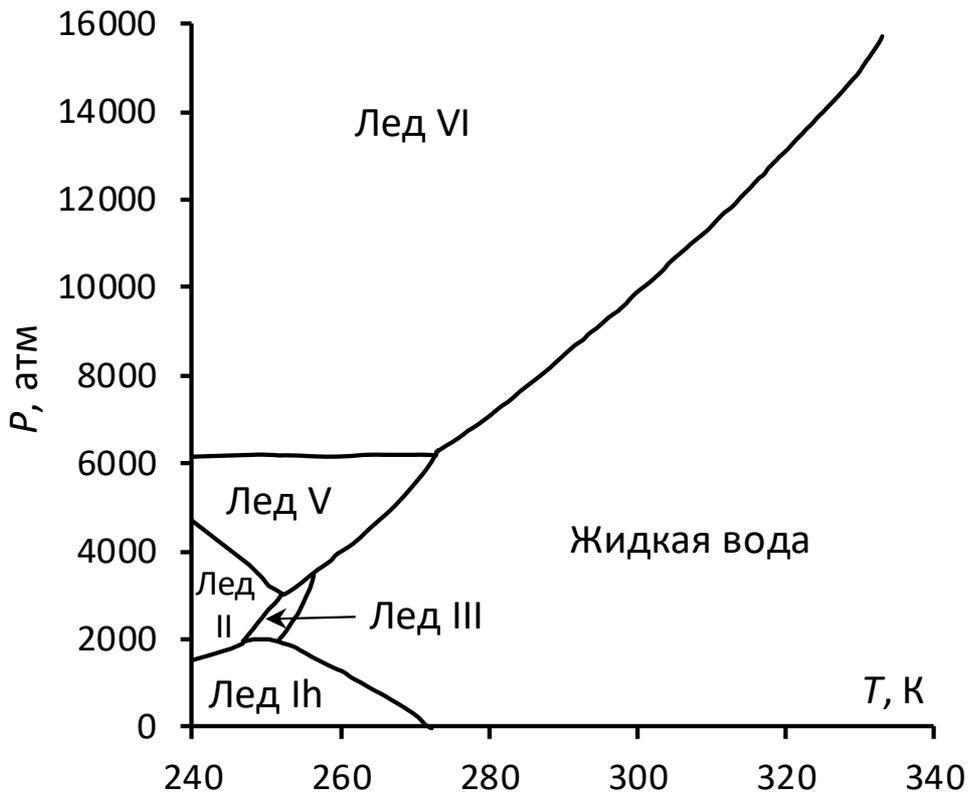


Рис. 31. Фазовая диаграмма воды при высоких давлениях

Элементарная сера может существовать в двух кристаллических модификациях при обычном давлении: ромбическая (α -S) и моноклинная (β -S) (рис. 32 - 33). Они обратимо переходят друг в друга в зависимости от того, какая фаза стабильна (имеет меньшую энергию Гиббса) при заданных внешних условиях (T и p). Такой фазовый переход, когда взаимопревращения кристаллические модификаций могут самопроизвольно идти как в прямом, так и в обратном направлении в зависимости от условий, называется *энантиотропным*. До температуры 95.3 °C термодинамически устойчивой фазой является ромбическая сера: при 25 °C, $\Delta_f G^\circ_{\text{ромб}} = 0$, $\Delta_f G^\circ_{\text{моно}} = 0.2$ кДж/моль. В интервале 95.3 – 120 °C более стабильна моноклинная сера: $\Delta_f G^\circ_{\text{моно}} < \Delta_f G^\circ_{\text{ромб}}$.

Обе твердые фазы состоят из неплоских восьмичленных циклических молекул S₈, но различаются их ориентацией в кристаллической решетке. Существуют различные метастабильные кристаллические и аморфные модификации серы, которые в течение не очень долгого времени превращаются в стабильные α -S (при $T < 95.3$ °C) или β -S (в интервале 95.3 – 120 °C).

Энергия связи S–S небольшая, и поэтому уже в расплавленном состоянии некоторые связи в молекулах S₈ разрываются, в результате чего образуются другие молекулярные структуры серы, в том числе различные полимерные цепочки. Поэтому многие модификации серы характеризуются двумя температурами кристаллизации (плавления): *идеальной т. пл.*, когда кристаллизующийся расплав состоит только из молекул S₈, и *естественной т. пл.*, соответствующей кристаллизации расплава, выдержанного в течение длительного времени, и поэтому содержащего смесь различных молекулярных структур. Например, для моноклинной серы идеальная температура плавления ~120 °C, естественная температура плавления 115.2 °C.

Элементарный фосфор имеет множество аллотропных модификаций. Существует по крайней мере пять кристаллических

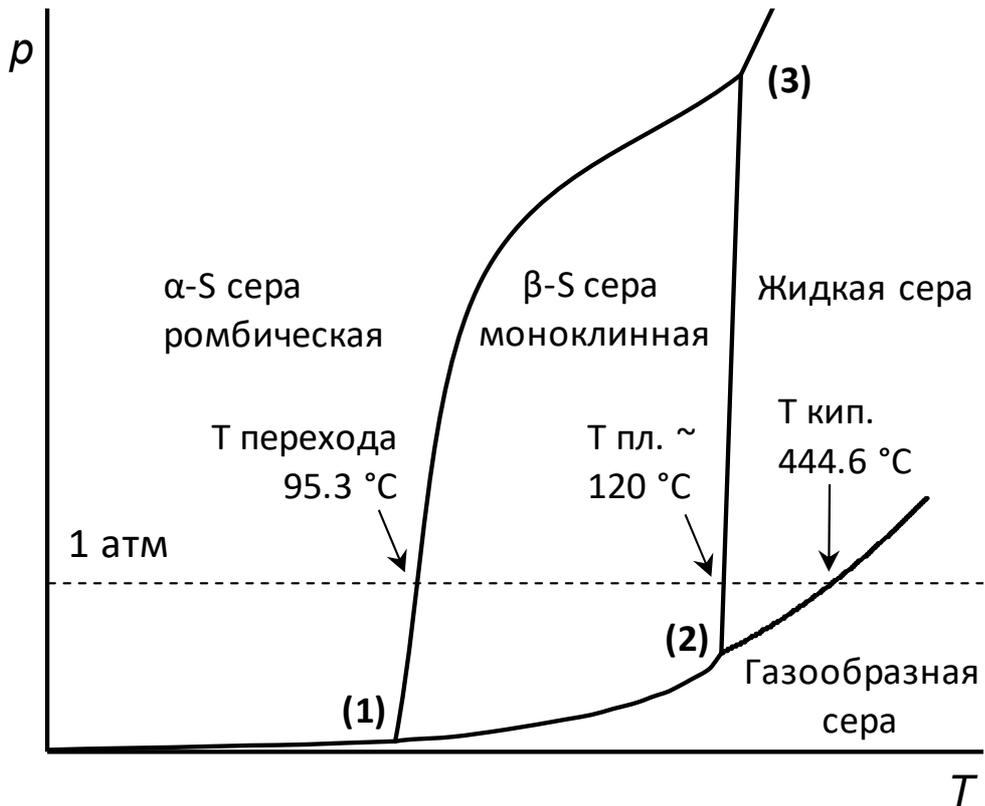


Рис. 32. Фазовая диаграмма серы (схема). Координаты тройных точек: (1) $95.2\text{ }^\circ\text{C}$, 0.0036 мм рт.ст. ; (2) $120.4\text{ }^\circ\text{C}$, 0.03 мм рт.ст. ; (3) $151.6\text{ }^\circ\text{C}$, 1312 атм . Критическая точка $1041\text{ }^\circ\text{C}$, 204.3 атм

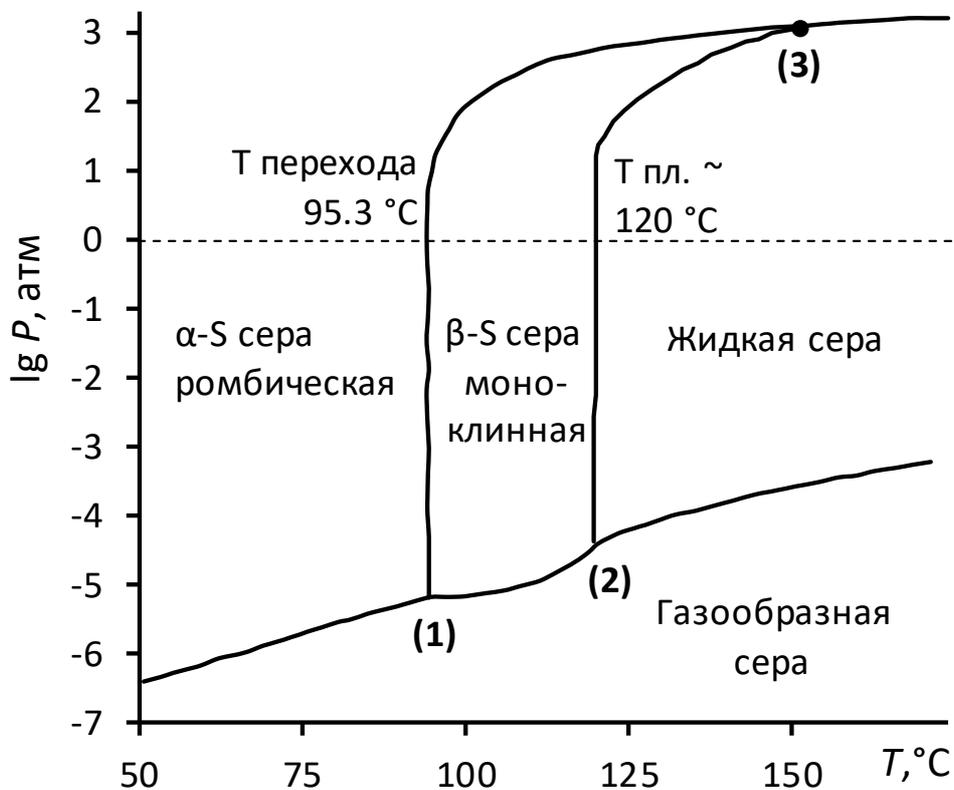


Рис. 33. Фазовая диаграмма серы в широком диапазоне давлений

модификаций фосфора и несколько аморфных. Все они плавятся с образованием жидкости, состоящей из молекул P_4 , пары фосфора также в основном содержат молекулы P_4 . При затвердевании жидкого фосфора или конденсации его паров образуется кристаллический *белый фосфор I*, построенный из молекул P_4 ; при низких температурах он переходит в другую кристаллическую модификацию – *белый фосфор II*. Белый фосфор чрезвычайно ядовит, нерастворим в воде, и очень хорошо растворяется в сероуглероде CS_2 .

При нагревании без доступа воздуха, белый фосфор превращается в красный, имеющий полимерную структуру с фрагментами P_4 . Красный фосфор практически нетоксичен и нерастворим в сероуглероде. В зависимости от температуры и длительности нагрева, красный фосфор обладает различающимися физическими свойствами. Продукт, имеющий хорошо воспроизводимые свойства, можно синтезировать при выдерживании белого фосфора при $550^\circ C$ в течение нескольких часов. Его цвет варьируется от красного до фиолетового, и он получил название *фиолетового фосфора*, чтобы отличать его от красного – похожего материала, свойства которого зависят от метода синтеза. Фиолетовый фосфор является кристаллическим веществом, и может быть получен и другими способами. Линии фазового равновесия фиолетового фосфора показаны на рис. 34 красным цветом.

Белый фосфор вполне устойчив, поэтому можно хорошо изучить его физические свойства и построить диаграмму состояния (она показана на рис. 34 синими линиями). Однако при всех условиях термодинамически стабильной фазой является именно фиолетовый фосфор: энергия Гиббса фиолетового фосфора меньше, чем белого, при 298 K $\Delta_f G^\circ(P \text{ бел.}) = 0$, $\Delta_f G^\circ(P \text{ фиол.}) = -12\text{ кДж/моль}$. Белый фосфор, а также жидкий и газообразный фосфор в области стабильности твердого фиолетового фосфора являются *метастабильными фазами*. Им соответствует локальный минимум энергии Гиббса, а энергетический барьер для перехода к более устойчивому твердому фиолетовому фосфору достаточно высокий. Это связано с

необходимостью разрыва связей в молекулах P_4 при образовании сшитой полимеризованной структуры фиолетового фосфора. Переход белого фосфора в фиолетовый является необратимым – он идет только в одном направлении, и невозможно добиться, чтобы фиолетовый фосфор, существующий при данных T и p , обратно превратился бы в белый (пример *монотропного фазового перехода*).

При очень высоком давлении, более 10000 атм, белый и фиолетовый фосфор переходят в еще одну аллотропную модификацию – кристаллический *черный фосфор*, имеющий графитоподобную структуру. Эти фазовые переходы также являются монотропными. Черный фосфор наиболее термодинамически стабилен, то есть, имеет наименьшую энергию Гиббса по сравнению с другими модификациями: при 298 К $\Delta_f G^\circ(P \text{ черн.}) = -33$ кДж/моль. Недавно обнаружена интересная и исключительная особенность черного фосфора – существование двух различных модификаций этого вещества в жидком состоянии. Диаграмма состояния черного фосфора приведена на рис. 35; красным прямоугольником, прижатом к оси ординат, показана область фазовой диаграммы фиолетового и белого фосфора. По отношению к черному фосфору, все фазы белого и фиолетового фосфора являются метастабильными.

На рис. 36 - 37 показана фазовая диаграмма элементарного углерода (Vundy e.a. 1996). В зависимости от T и p , стабильными твердыми фазами являются или графит, или алмаз. При обычных температуре и давлении, термодинамически устойчив графит, а алмаз – метастабильная фаза: $\Delta_f G^\circ_{298}(\text{графит}) = 0$, $\Delta_f G^\circ_{298}(\text{алмаз}) = +2.9$ кДж/моль. Однако переход алмаз в графит настолько кинетически заторможен, что практически не происходит.

Синтез алмазов из графита осуществляют при температуре 1500 - 2000 °С и давлении 50 - 70 тысяч атмосфер, в области стабильности алмаза. В реакторе находится твердый графит, расплавленный металл (напр., железо) и затравка – небольшой кристаллик алмаза. Металл служит растворителем графита и катализатором процесса кристаллизации растворенного углерода в форме алмаза.

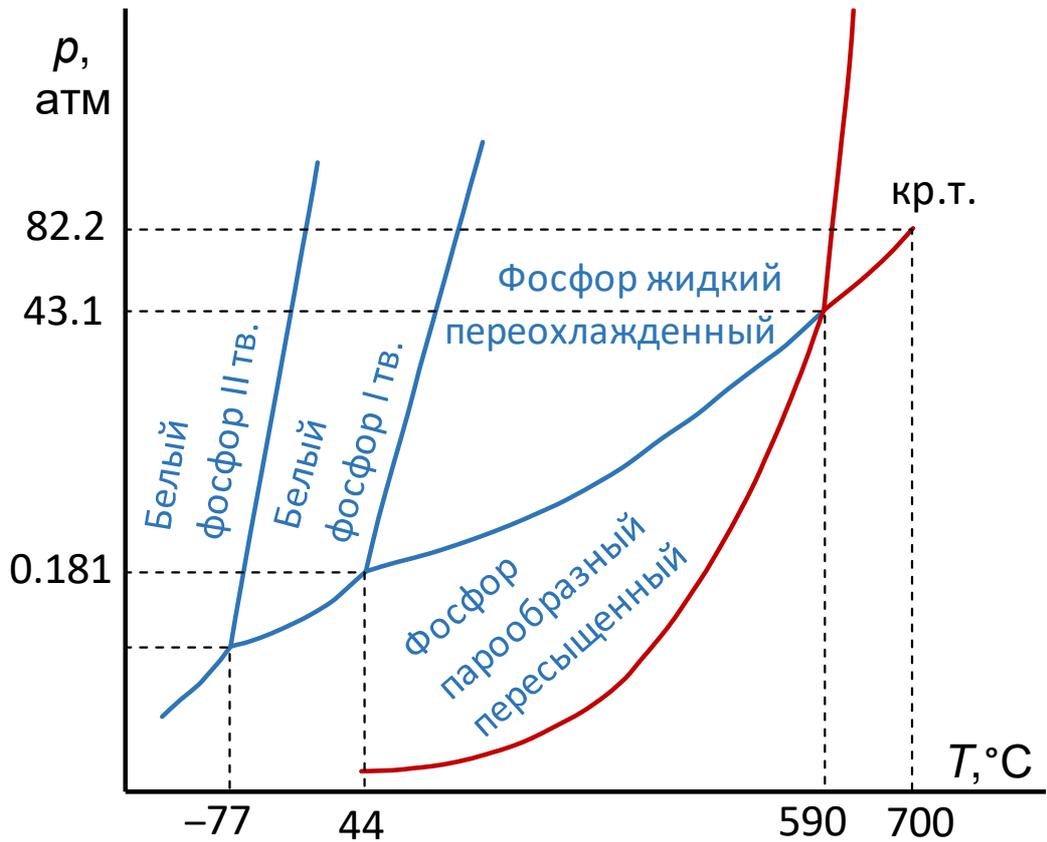


Рис. 34. Фазовая диаграмма фосфора при невысоких давлениях (схема) (Findlay 1927)

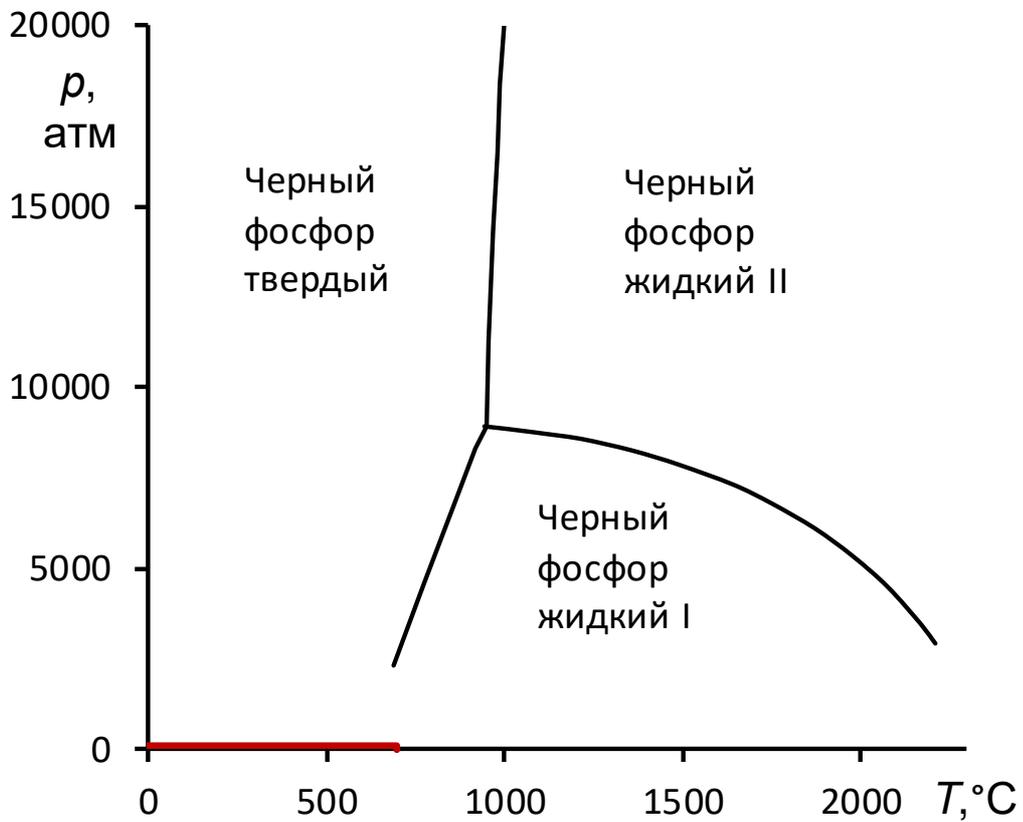


Рис. 35. Фазовая диаграмма фосфора при высоких давлениях (Yarger Wolf 2004)

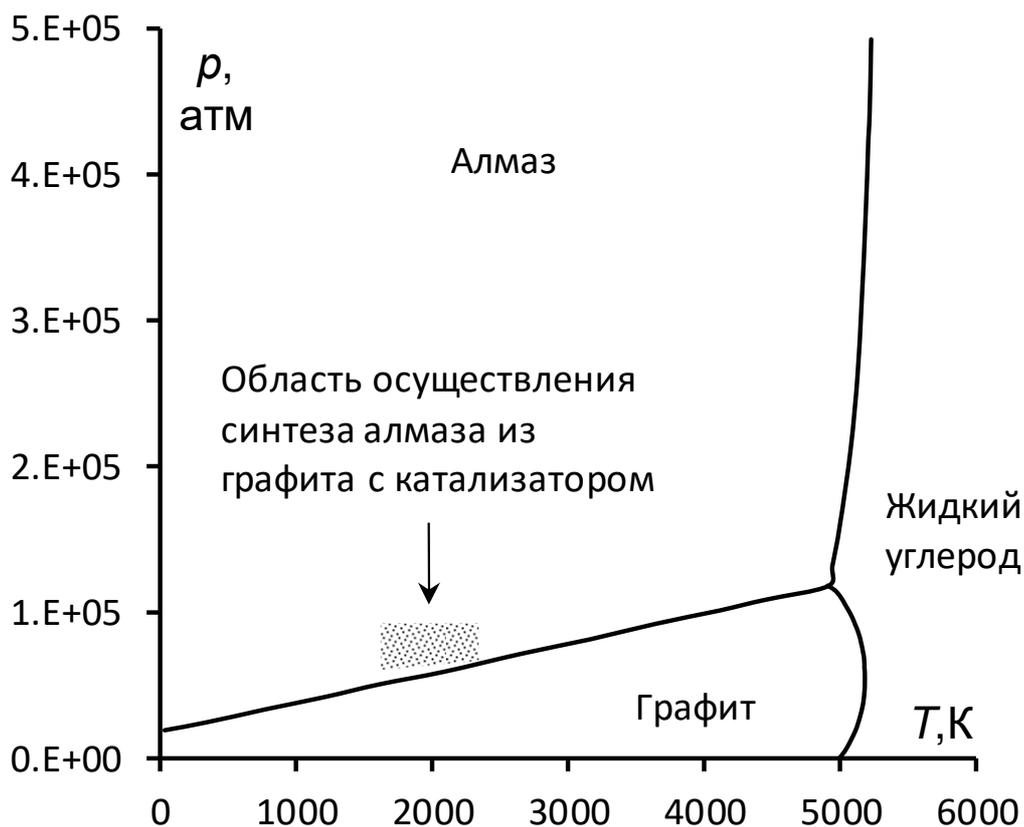


Рис. 36. Фазовая диаграмма углерода при сверхвысоких давлениях

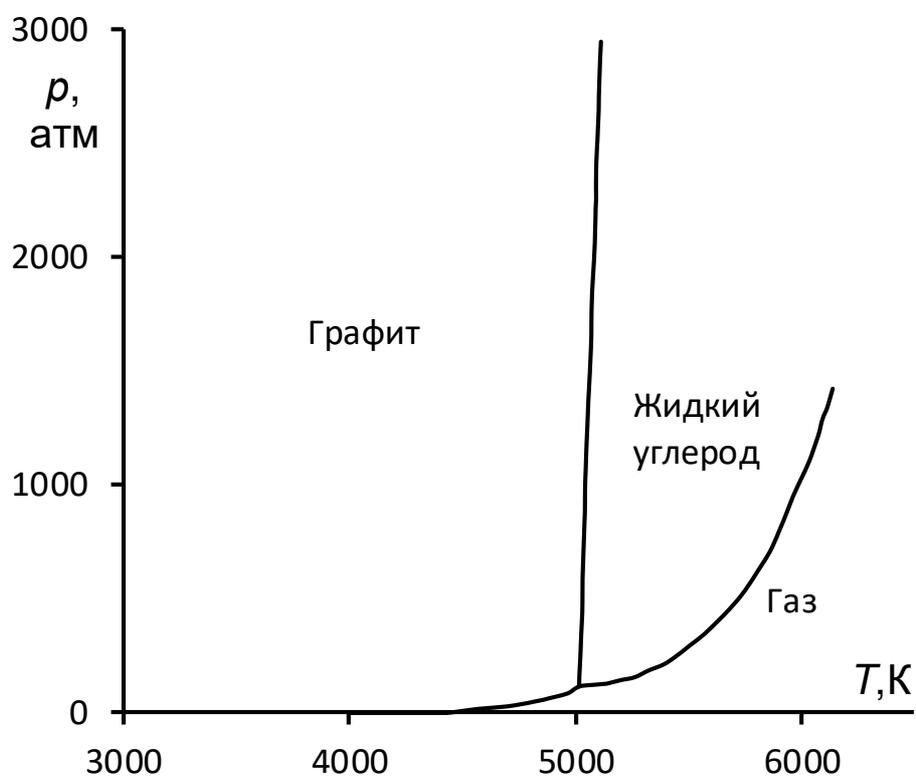


Рис. 37. Фазовая диаграмма углерода, показывающая область существования газообразного углерода

6.6. ПОНЯТИЕ О КЛАССИФИКАЦИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПО ЭРЕНФЕСТУ

При фазовых переходах, которые рассмотрены выше, химический потенциал в точках перехода испытывает излом, а его первые производные (мольный объём и энтропия) имеют разрыв в виде скачка. В связи с этим, была предложена следующая классификация (П. Эренфест, 1933). *Фазовый переход I-го рода* – тот, при котором испытывают скачок *первые* производные химического потенциала (энтропия и объём). По мнению П. Эренфеста, еще должны существовать *фазовые переходы II-го рода*, когда имеют скачок только *вторые* производные химического потенциала; первые производные при этом испытывают излом. Вторыми производными химического потенциала являются теплоемкость

$$C_P = \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2},$$

а также

$$\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = \frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \quad \text{и} \quad \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p}.$$

Последние две производные связаны с термическими коэффициентами

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \quad \text{и} \quad \alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p.$$

Для описания фазовых переходов II-го рода, можно вывести уравнения, аналогичные уравнению Клаузиуса – Клапейрона.

Если исходить из условия равенства химических потенциалов сосуществующих фаз, то мы получим тождество, в котором все слагаемые равны нулю – так как при фазовых переходах II-го рода равны нулю скачки энтропии и объёма.

Будем исходить из равенства энтропий сосуществующих фаз в фазовых переходах II-го рода: $S^\alpha(p, T) = S^\beta(p, T)$. Рассмотрим еще одну точку на кривой фазового равновесия с температурой и давлением $(p + dp, T + dT)$, и для нее тоже запишем равенство энтропий:

$$S^\alpha(p + dp, T + dT) = S^\beta(p + dp, T + dT).$$

Разложим функции $S(p + dp, T + dT)$ в ряд Тейлора:

$$\begin{aligned}
 S^\alpha(p, T) + \left. \frac{\partial S^\alpha}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial S^\alpha}{\partial p} \right|_T dp &= S^\beta(p, T) + \left. \frac{\partial S^\beta}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial S^\beta}{\partial p} \right|_T dp \Rightarrow \\
 \Rightarrow \left. \frac{\partial S^\alpha}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial S^\alpha}{\partial p} \right|_T dp &= \left. \frac{\partial S^\beta}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial S^\beta}{\partial p} \right|_T dp \Rightarrow \\
 \Rightarrow \left. \frac{\partial S^\alpha}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{\partial S^\alpha}{\partial p} \right|_T \frac{dp}{dT} &= \left. \frac{\partial S^\beta}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{\partial S^\beta}{\partial p} \right|_T \frac{dp}{dT} \Rightarrow \\
 \Rightarrow \frac{C_p^\alpha}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^\alpha \frac{dp}{dT} &= \frac{C_p^\beta}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^\beta \frac{dp}{dT} \Rightarrow \\
 \Rightarrow \Delta C_p &= T \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{dT}.
 \end{aligned}$$

Из последнего равенства получаем уравнение Эренфеста:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C_p}{\Delta \alpha TV}. \quad (15)$$

Еще одно уравнение можно получить, если использовать равенство объёмов сосуществующих фаз для фазовых переходов II-го рода:

$V^\alpha(p, T) = V^\beta(p, T)$. Рассмотрим соседнюю точку на кривой фазового равновесия с температурой и давлением $(p + dp, T + dT)$, и запишем равенство объёмов:

$$V^\alpha(p + dp, T + dT) = V^\beta(p + dp, T + dT).$$

Разложим функции $V(p + dp, T + dT)$ в ряд Тейлора:

$$\begin{aligned}
 V^\alpha(p, T) + \left. \frac{\partial V^\alpha}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial V^\alpha}{\partial p} \right|_T dp &= V^\beta(p, T) + \left. \frac{\partial V^\beta}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial V^\beta}{\partial p} \right|_T dp \Rightarrow \\
 \Rightarrow \left. \frac{\partial V^\alpha}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial V^\alpha}{\partial p} \right|_T dp &= \left. \frac{\partial V^\beta}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial V^\beta}{\partial p} \right|_T dp \Rightarrow \\
 \Rightarrow \left. \frac{\partial V^\alpha}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{\partial V^\alpha}{\partial p} \right|_T \frac{dp}{dT} &= \left. \frac{\partial V^\beta}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{\partial V^\beta}{\partial p} \right|_T \frac{dp}{dT} \Rightarrow \\
 \Rightarrow \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= -\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT}.
 \end{aligned}$$

Из последнего равенства вытекает еще одно *уравнение Эренфеста*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\kappa} \quad (16)$$

Комбинируя (15) и (16), можно получить третье *уравнение Эренфеста*

$$\Delta C_P = \frac{(\Delta\alpha)^2 TV}{\Delta\kappa}. \quad (17)$$

Следует отметить, что фазовые переходы II-го рода наблюдаются чрезвычайно редко. По-видимому, единственным примером подобного рода являются переход проводника из нормального состояния в сверхпроводящее в отсутствие магнитного поля. Для этого перехода выполняются не сами уравнения Эренфеста (15-17), а аналогичные им соотношения. Отличие обусловлено тем, что в электрических проводниках отсутствует работа расширения, поэтому в уравнениях не будут фигурировать объём и давление. Вместо этого, надо учитывать работу намагничивания, что приведет к появлению в уравнениях напряженности магнитного поля и намагниченности.

Существуют и другие фазовые переходы, в которых равны нулю скачки первых производных химического потенциала. Это, например, переходы с участием сверхтекучей фазы в жидком гелии HeI – HeII, переход в точке Кюри, переходы порядок – беспорядок в некоторых сплавах и пр. Однако при этом скачки теплоемкости нельзя считать конечными, они очень велики, и возможно, что в точке фазового перехода теплоемкость стремится к бесконечности. Вид зависимости теплоемкости от температуры несколько напоминает греческую букву λ , и поэтому такие переходы называют λ -переходами. Уравнения Эренфеста к ним неприменимы, так как в λ -переходах имеет место другой характер разрывов вторых производных химического потенциала – не тот, который предполагал Эренфест.

ГЛАВА 7. РАСТВОРЫ

7.1. АКТИВНОСТЬ КОМПОНЕНТА РАСТВОРА

В теории растворов, важнейшую роль играют *идеальные растворы*, поскольку общее выражение химического потенциала компонента *реального раствора* выписывается по аналогии с соответствующей формулой для идеального раствора. Следует отметить, что большинство растворов является реальными – они характеризуются заметными отклонениями от идеального поведения; идеальных растворов довольно мало.

С молекулярно-кинетической точки зрения, жидкие компоненты 1 и 2 образуют идеальный раствор, если структура обеих жидкостей сходная, молекулы компонентов близки по размерам, форме и характеру межмолекулярного взаимодействия, и энергия взаимодействия между молекулами компонентов и в растворе одинаковая: $u_{1-1} = u_{2-2} = u_{1-2}$ (в статистической термодинамике показано, что достаточно выполнения более общего условия $u_{1-2} = (u_{1-1} + u_{2-2})/2$).

Существует несколько эквивалентных термодинамических определений идеального раствора.

Определение №1. Идеальным называется раствор, для каждого компонента которого во всем диапазоне концентраций выполняется закон Рауля,

$$p_i = p^*_i x_i,$$

где x_i – мольная доля i -го компонента, p_i – давление пара компонента над раствором, p^*_i – давление пара чистого компонента.

Выведем формулу зависимости химического потенциала компонента идеального раствора от состава. Сначала рассмотрим фазовое равновесие между произвольным жидким раствором (реальным или идеальным) и газовой фазой над ним, при постоянных T и p . Условием равновесия является равенство химических потенциалов компонентов в растворе (μ_i^L) и в газовой фазе (μ_i^G),

$$\mu_i^L = \mu_i^G. \quad (1)$$

Будем считать, что пар над раствором является идеальным газом.

Зависимость химического потенциала компонента идеального газа от давления определяется выражением

$$\mu_i^G = \mu_i^\circ + RT \ln p_i, \quad (2)$$

где p_i – парциальное давление i -го компонента, выраженное в барах, μ_i° – химический потенциал в стандартном состоянии (давление 1 бар и любая температура). С учетом (2), условие (1) можно записать в виде

$$\mu_i^L = \mu_i^\circ + RT \ln p_i. \quad (3)$$

Аналогичное условие можно записать для равновесия между чистым жидким компонентом i и его паром:

$$\mu_i^{*L} = \mu_i^\circ + RT \ln p_i^*. \quad (4)$$

Вычитая выражение (4) из (3), получаем

$$\mu_i^L = \mu_i^{*L} + RT \ln (p_i/p_i^*). \quad (5)$$

Формула (5) описывает связь между химическими потенциалами и давлениями компонента в растворе и в чистом состоянии. Она справедлива для любого раствора, и реального, и идеального.

Рассмотрим идеальный раствор. Подставляя выражение закона Рауля в соотношение (5), получаем

$$\mu_i^L = \mu_i^{*L} + RT \ln x_i. \quad (6)$$

Выражение (6) описывает зависимость химического потенциала компонента жидкого идеального раствора от состава. В дальнейшем, не будем указывать индекс “L” около химических потенциалов раствора, то есть, будем записывать для жидкого раствора выражение (6) в виде $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$.

Легко показать, что если справедливо выражение (6), то давление паров компонентов над раствором подчиняется закону Рауля. Для этого в выражение (6) надо подставить условия фазового равновесия (3) и (4) и провести несложные алгебраические преобразования. Таким образом, выполнение закона Рауля равносильно тому, что зависимость химического потенциала компонента от состава описывается формулой (6). Поэтому можно дать ещё одно определение идеального раствора:

Определение №2. Идеальным называется раствор, для каждого

компонента которого зависимость химического потенциала компонента от состава определяется выражением $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$.

Зависимость химического потенциала компонента идеального раствора от состава, описываемая выражением (6), является по форме простой, что очень удобно при проведении теоретических выводов. Для того, чтобы сохранить такой же простой вид зависимости и для реальных растворов, вводится понятие *активности*.

Активностью i -го компонента раствора называется величина a_i , которая служит для записи зависимости химического потенциала этого компонента от состава раствора. Активность a_i является функцией состава раствора, а также температуры и давления. Химический потенциал μ_i и активность a_i по определению связаны соотношением,

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i, \quad (7)$$

где μ_i^* – химический потенциал чистого i -го компонента при температуре и давлении раствора. Величина μ_i^* представляет собой химический потенциал i -го компонента в стандартном состоянии; она не зависит от состава раствора. Таким образом, для каждого i -го компонента раствора, стандартным состоянием является чистое вещество при температуре и давлении раствора. Для чистого вещества, $a_i = x_i = 1$. Такой способ выбора стандартного состояния, один и тот же для всех компонентов, называется *симметричным выбором* (*симметричная нормировка*). Существуют и другие способы, в частности, несимметричная нормировка, которая рассматривается в Главе 12.

Коэффициент активности определяется соотношением

$$\gamma_i = a_i/x_i,$$

причем в идеальном растворе во всем диапазоне концентраций $\gamma_i = 1$.

Хотя выражения (6) и (7) для химического потенциала компонента раствора похожи, между ними имеется существенное отличие. А именно, мольная доля в формуле (6) задается составом рас-

твора, и её не требуется специально определять. В то же время, значения активности в формуле (7) изначально неизвестны, и их необходимо находить либо из эксперимента, либо путем теоретических расчетов. Один из методов экспериментального определения активности – по давлению пара компонента над раствором. Сопоставляя выражения (5) и (7), получаем формулу для активности:

$$a_i = p_i/p_i^*,$$

где p_i – давление пара компонента над раствором, p_i^* – давление пара над чистым компонентом i . Соответствующее значение коэффициента активности можно вычислить по формуле

$$\gamma_i = p_i/(p_i^* \cdot x_i).$$

Задача. Определение активностей и коэффициентов активности реального раствора по давлению пара компонентов.

Условие. Для раствора диэтиловый эфир (компонент 1) + ацетон (компонент 2) из эксперимента известны зависимости парциальных давлений от состава при температуре 25 °С (табл. 9). Требуется определить активности и коэффициенты активности компонентов, при симметричном и несимметричном способах выбора стандартных состояний.

Решение. *Симметричный выбор стандартного состояния.* При мольной доле ацетона в растворе $x_2 = 0.4$, парциальное давление пара ацетона над раствором $p_2 = 15.802$ кПа, давление пара чистого ацетона $p_2^* = 30.677$ кПа. Тогда активность ацетона

$$a_2 = p_2/p_2^* = 15.802/30.677 = 0.515,$$

коэффициент активности ацетона $\gamma_2 = p_2/(p_2^* \cdot x_2) = 0.515/0.4 = 1.288$.

Для диэтилового эфира при том же составе раствора:

активность $a_1 = p_1/p_1^* = 48.540/71.252 = 0.681$,

коэффициент активности $\gamma_1 = p_1/(p_1^* \cdot x_1) = 0.681/0.6 = 1.135$.

Аналогично находим активности и коэффициенты активности при других составах раствора. Графики зависимостей парциальных давлений и коэффициентов активности от состава на рис. 38 - 39

иллюстрируют характерную особенность: в разбавленных растворах, активности растворителя примерно равны его мольной доле, коэффициенты активности растворителя примерно равны единице.

Табл. 9. Парциальные давления, активности и коэффициенты активности компонентов для раствора диэтиловый эфир (1) + ацетон (2) в зависимости от мольной доли компонента 2 (ацетона) при температуре 25 °С (Srivastava e.a. 1986)

x_2	p_1 , кПа	p_2 , кПа	a_1	a_2	γ_1	γ_2	a_2^{HC}	γ_2^{HC}
1	0	30.677	0	1		1	0.482	0.482
0.95	6.455	29.245	0.091	0.953	1.812	1.004	0.459	0.484
0.9	12.226	27.885	0.172	0.909	1.716	1.010	0.438	0.487
0.85	17.399	26.583	0.244	0.867	1.628	1.019	0.418	0.491
0.8	22.052	25.331	0.309	0.826	1.547	1.032	0.398	0.497
0.75	26.253	24.127	0.368	0.786	1.474	1.049	0.379	0.505
0.7	30.096	22.946	0.422	0.748	1.408	1.069	0.360	0.515
0.65	33.645	21.784	0.472	0.710	1.349	1.092	0.342	0.526
0.6	36.959	20.619	0.519	0.672	1.297	1.120	0.324	0.540
0.55	40.062	19.456	0.562	0.634	1.249	1.153	0.306	0.556
0.5	43.003	18.273	0.604	0.596	1.207	1.191	0.287	0.574
0.45	45.820	17.059	0.643	0.556	1.169	1.236	0.268	0.596
0.4	48.540	15.802	0.681	0.515	1.135	1.288	0.248	0.621
0.35	51.196	14.482	0.719	0.472	1.105	1.349	0.228	0.650
0.3	53.833	13.065	0.756	0.426	1.079	1.420	0.205	0.684
0.25	56.489	11.521	0.793	0.376	1.057	1.502	0.181	0.724
0.2	59.170	9.833	0.830	0.321	1.038	1.603	0.154	0.772
0.15	61.915	7.943	0.869	0.259	1.022	1.726	0.125	0.832
0.1	64.785	5.771	0.909	0.188	1.010	1.881	0.091	0.907
0.05	67.860	3.183	0.952	0.104	1.003	2.075	0.05	1
0	71.252	0	1	0	1		0	1

Несимметричный выбор стандартного состояния. Определение активностей при несимметричном выборе стандартного состояния описано в Главе 12. Для растворителя (компонент 1, диэтиловый эфир) активности и коэффициенты активности такие же, как в предыдущем случае.

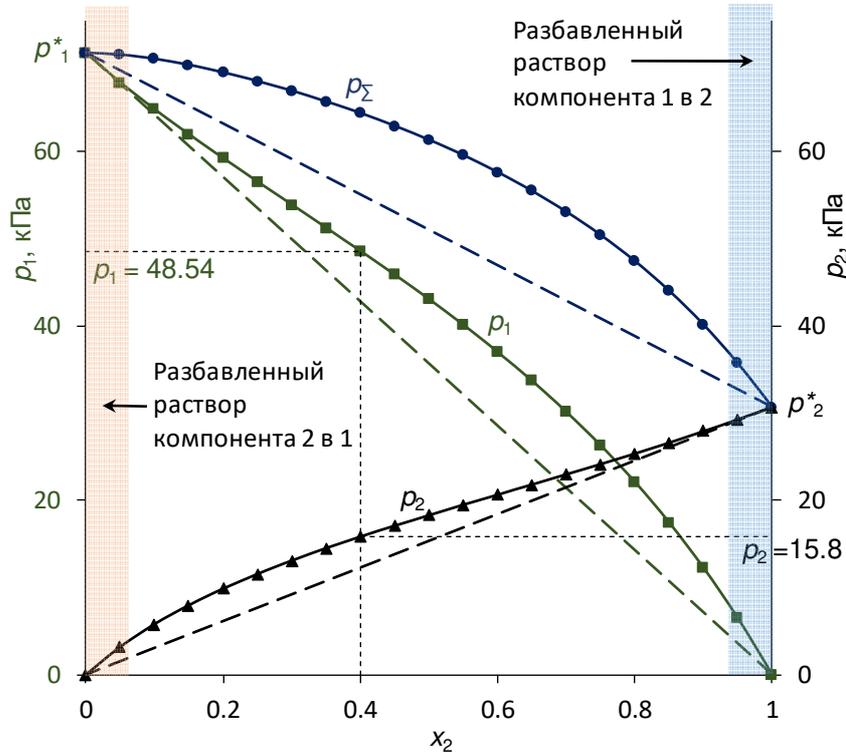


Рис. 38. Зависимости парциальных давлений и общего давления от состава раствора и иллюстрация определения активностей при симметричном выборе стандартного состояния.

Для растворенного вещества (компонент 2, ацетон) активности определяются на основе *закона Генри*. Будем его записывать в форме $p_2 = K_2^{px} x_2$ (см. разд. 12.1). Закон Генри справедлив только в разбавленных растворах (см. рис. 40), и поэтому для оценки константы Генри используем данные для раствора с наименьшей концентрацией ацетона: при $x_2 = 0.05$, $p_2 = 3.183$ кПа, откуда

$$K_2^{px} = p_2/x_2 = 3.183/0.05 = 63.65 \text{ кПа мольн.доля}^{-1}.$$

Когда константа Генри известна, активности растворенного вещества можно определить по формуле $a_2^{\text{HC}} = p_2/K_2^{px}$.

При мольной доле ацетона в растворе $x_2 = 0.4$, парциальное давление пара ацетона над раствором $p_2 = 15.802$ кПа,

активность ацетона $a_2^{\text{HC}} = p_2/K_2^{px} = 15.802/63.65 = 0.248$,
 коэффициент активности $\gamma_2^{\text{HC}} = a_2^{\text{HC}}/x_2 = 0.248/0.4 = 0.621$.

Аналогично находим активности и коэффициенты активности при других составах раствора.

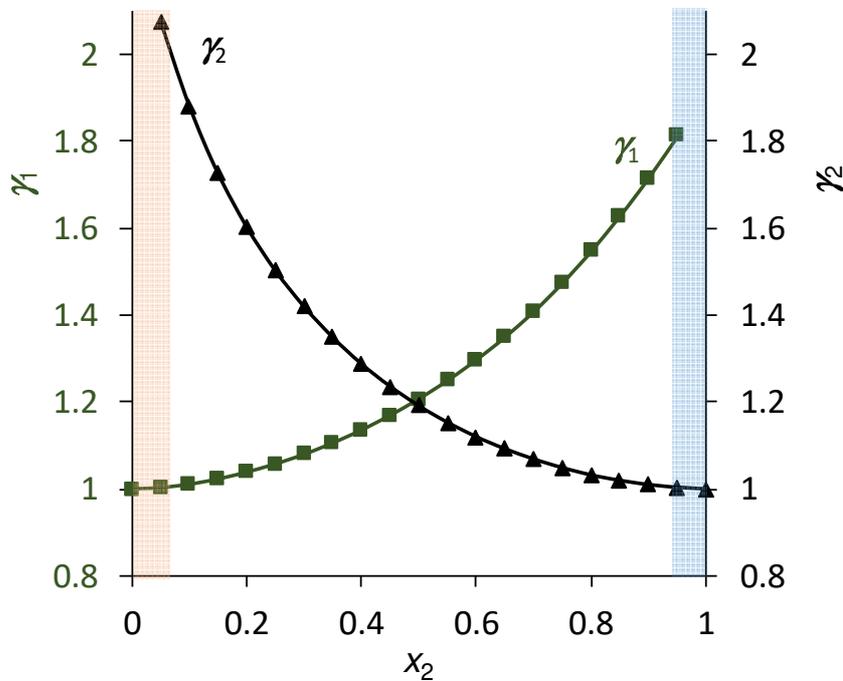


Рис. 39. Зависимости коэффициентов активности диэтилового эфира (1) и ацетона (2) от состава раствора при симметричном выборе стандартного состояния

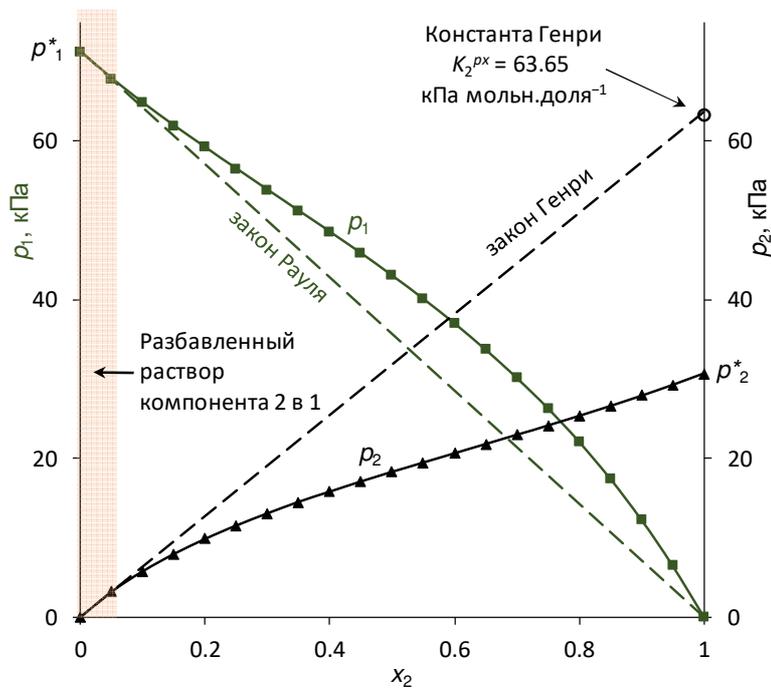


Рис. 40. Выполнение законов Генри (для растворенного вещества) и Рауля (для растворителя) в разбавленном растворе

7.2. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Коллигативными называются такие свойства, которые в достаточно разбавленных растворах (при $T = \text{const}$) зависят только от концентрации растворенного вещества (от относительного числа молекул в растворе), и не зависят от его природы. К коллигативным свойствам относятся понижение давления пара растворителя над раствором, понижение температуры кристаллизации и повышение температуры кипения раствора, а также осмос. Мы рассмотрим термодинамическую теорию этих явлений сначала в общем случае, применительно к растворам любой концентрации, а затем для разбавленных растворов.

7.2.1. Кристаллизация растворителя из раствора

Зависимость температуры кристаллизации от состава раствора. Рассмотрим бинарную систему при постоянном давлении $p = \text{const}$, где в жидком состоянии имеет место неограниченная взаимная растворимость компонентов, а в твердом состоянии, наоборот, компоненты полностью нерастворимы друг в друге, и образуют отдельные фазы. Температуру плавления чистого компонента 1 обозначим T_1 . Рассмотрим фазовое равновесие между раствором и кристаллами чистого компонента 1, при температуре T . Запишем условия фазового равновесия в виде равенства химических потенциалов:

$$\mu_1^{*S}(T) = \mu_1^L(T), \quad \mu_1^{*S}(T) = \mu_1^{*L}(T) + RT \ln a_1. \quad (8)$$

В (8) учтено, что в твердую фазу образуют только кристаллы чистого компонента 1, а в жидкой фазе присутствует раствор, в котором активность компонента 1 равна a_1 .

Условия фазового равновесия при плавлении или кристаллизации чистого компонента 1 (при температуре его плавления T_1) имеют вид

$$\mu_1^{*S}(T_1) = \mu_1^{*L}(T_1). \quad (9)$$

Выясним, каким образом связаны химические потенциалы чистого вещества при температурах T и T_1 .

Рассмотрим в общем случае зависимость химического потенциала чистого вещества от температуры и давления: $\mu_1^* = \mu_1^*(T, p)$. Изменение химического потенциала при варьировании T и p определяется формулой

$$\Delta\mu_1^*(T, p) = \int_T \left. \frac{\partial\mu_1^*}{\partial T} \right|_p dT + \int_p \left. \frac{\partial\mu_1^*}{\partial p} \right|_T dp.$$

Химический потенциал чистого вещества есть его мольная энергия Гиббса, $\mu_1^* = G_m^*$. Фундаментальное уравнение в форме

$$dG_m = -S_m dT + V_m dp$$

показывает, что

$$\left. \frac{\partial\mu_1^*}{\partial T} \right|_p = -S_{m1}, \quad \left. \frac{\partial\mu_1^*}{\partial p} \right|_T = V_{m1},$$

где S_{m1} и V_{m1} – мольные энтропия и объём чистого вещества. Далее будем записывать мольные величины без нижнего индекса « m ». Таким образом, изменение химического потенциала чистого вещества при варьировании T и p в общем случае можно рассчитать по формуле

$$\Delta\mu_1^*(T, p) = -\int_T S_1 dT + \int_p V_1 dp. \quad (10)$$

В нашем случае, давление является неизменным, $p = \text{const}$, поэтому формула (10) приобретает вид

$$\mu_1^*(T) - \mu_1^*(T_1) = -\int_{T_1}^T S_1 dT \simeq -S_1(T - T_1). \quad (11)$$

При получении последнего равенства, мы пренебрегли зависимостью энтропии от температуры в интервале от T_1 до T .

Воспользуемся формулой (11), и получим:

$$\begin{aligned} \mu_1^{*S}(T) &= \mu_1^{*S}(T_1) - S_1^S(T - T_1), \\ \mu_1^{*L}(T) &= \mu_1^{*L}(T_1) - S_1^L(T - T_1). \end{aligned}$$

Здесь S_1^S и S_1^L – это мольные энтропии чистого твердого и жидкого компонента 1, при температуре T_1 . Подставим эти формулы в (8):

$$\begin{aligned} \mu_1^{*S}(T_1) - S_1^S(T - T_1) &= \mu_1^{*L}(T_1) - S_1^L(T - T_1) + RT \ln a_1 \Rightarrow \\ \Rightarrow -S_1^S(T - T_1) &= -S_1^L(T - T_1) + RT \ln a_1 \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\Rightarrow RT \ln a_1 = \Delta_{\text{пл}}S_1(T - T_1). \quad (12)$$

В выражении (12), $\Delta_{\text{пл}}S_1 = S_1^L - S_1^S$ – энтропия плавления чистого компонента 1 при температуре T_1 . При выводе равенства (12) учтено условие (9) фазового равновесия плавления чистого вещества 1. Энтропия и энтальпия плавления чистого вещества при температуре его плавления T_1 связаны соотношением

$$\Delta_{\text{пл}}S_1 = \Delta_{\text{пл}}H_1/T_1.$$

В результате, получаем из (12):

$$\ln a_1 = \frac{\Delta_{\text{пл}}H_1}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right). \quad (13)$$

Соотношение (13) представляет собой искомый результат – оно описывает связь между температурой T кристаллизации компонента 1 из раствора, и его активностью a_1 , определяемой составом раствора. Соотношение (13) можно использовать для экспериментального определения активности a_1 .

Рассмотрим важный частный случай формулы (13) – её выражение в бесконечно-разбавленном растворе. *Бесконечно-разбавленным* считается настолько разбавленный раствор, что в нем можно пренебречь взаимодействием частиц растворенного вещества друг с другом (так как они находятся далеко друг от друга, и поэтому взаимодействуют только с растворителем). В таком растворе активность растворителя практически равна его мольной доле, откуда имеем

$$\ln a_1 \cong \ln x_1 = \ln(1 - x_2) \cong -x_2.$$

Для выражения концентрации **растворенного вещества** широко используется *моляльность* m_2 (моль/кг), которая определяется как *число молей растворенного вещества* (в нашем случае, это компонент 2), *приходящееся на 1 кг = 1000 г растворителя* (компонент 1). Мольная доля растворенного вещества связана с моляльностью соотношением

$$x_2 = \frac{m_2}{m_2 + 1000/M_1}, \quad (14)$$

где M_1 (г/моль) – молекулярная масса растворителя. В разбавленном растворе формула (14) приобретает вид

$$x_2 \cong \frac{m_2 M_1 (\text{г / моль})}{1000 \text{г}},$$

откуда

$$\ln a_1 \cong \ln x_1 = \ln (1 - x_2) \cong -x_2 \cong -\frac{m_2 M_1 (\text{г / моль})}{1000 \text{г}}. \quad (15)$$

Если раствор достаточно разбавленный, то температура T не сильно отличается от T_1 , поэтому

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) = \frac{T_1 - \Delta T_{\text{крист}} - T_1}{T_1 (T_1 - \Delta T_{\text{крист}})} \cong \frac{-\Delta T_{\text{крист}}}{T_1^2}. \quad (16)$$

где величина

$$\Delta T_{\text{крист}} \equiv T_1 - T$$

называется *понижение температуры кристаллизации растворителя*.

Подставляя (15) и (16) в (13), получаем для бесконечно разбавленного раствора

$$\frac{m_2 M_1}{1000} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_1}{R} \frac{\Delta T_{\text{крист}}}{T_1^2},$$

или

$$\Delta T_{\text{крист}} = K_1 m_2, \quad (17)$$

где

$$K_1 \equiv \frac{RT_1^2}{\Delta_{\text{пл}} H_1} \frac{M_1 (\text{г / моль})}{1000 \text{г}}$$

– *криоскопическая постоянная* растворителя 1. Согласно формуле (17), величина понижения температуры кристаллизации $\Delta T_{\text{крист}}$ не зависит от природы растворенного вещества 2, а зависит только от числа его молей в растворе. Криоскопическая постоянная K_1 определяется только свойствами растворителя 1.

7.2.2. Повышение температуры кипения раствора

Зависимость температуры кипения раствора от состава. Мы рассматриваем бинарную систему при постоянном давлении $p = \text{const}$, где в жидком состоянии имеет место неограниченная взаимная растворимость компонентов, но при этом компонент 2 является

нелетучим и не может переходить в газовую (паровую) фазу. Температуру кипения чистого компонента 1 (растворителя) обозначим T_1 . Рассмотрим фазовое равновесие между раствором и газовой фазой над, которая содержит только пары растворителя 1. Запишем условия фазового равновесия в виде равенства химических потенциалов:

$$\mu_1^L(T) = \mu_1^{*G}(T), \quad \mu_1^{*L}(T) + RT \ln a_1 = \mu_1^{*G}(T). \quad (18)$$

Как показано в предыдущем разделе (формула (11)), химические потенциалы чистого компонента при температурах T и T_1 связаны соотношениями:

$$\begin{aligned} \mu_1^{*L}(T) &= \mu_1^{*L}(T_1) - S_1^L(T - T_1), \\ \mu_1^{*G}(T) &= \mu_1^{*G}(T_1) - S_1^G(T - T_1). \end{aligned}$$

Здесь S_1^L и S_1^G – это молярные энтропии чистого жидкого и газообразного компонента 1 при температуре T_1 . Подставим эти формулы в (18):

$$\begin{aligned} \mu_1^{*L}(T) - S_1^L(T - T_1) + RT \ln a_1 &= \mu_1^{*G}(T) - S_1^G(T - T_1) \Rightarrow \\ \Rightarrow -S_1^L(T - T_1) + RT \ln a_1 &= -S_1^G(T - T_1) \Rightarrow \\ \Rightarrow RT \ln a_1 &= \Delta_{\text{исп}}S_1(T_1 - T). \end{aligned} \quad (19)$$

В выражении (19) $\Delta_{\text{исп}}S_1 = S_1^G - S_1^L$ – энтропия испарения чистого компонента 1 при температуре T_1 . При выводе равенства (19) учтено условие фазового равновесия плавления чистого вещества 1: $\mu_1^{*L}(T_1) = \mu_1^{*G}(T_1)$. Энтропия и энтальпия испарения чистого вещества при температуре его кипения T_1 связаны соотношением

$$\Delta_{\text{исп}}S_1 = \Delta_{\text{исп}}H_1/T_1.$$

В результате, получаем из (19):

$$\ln a_1 = \frac{\Delta_{\text{исп}}H_1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (20)$$

Соотношение (20) представляет собой искомый результат – оно описывает связь между температурой кипения раствора T , и активностью растворителя a_1 , определяемой составом раствора. Соотношение (20) можно использовать для экспериментального определения активности a_1 .

Рассмотрим важный частный случай формулы (20) – её выражение в бесконечно-разбавленном растворе. Как показано выше, в таком растворе

$$x_2 \cong \frac{m_2 M_1 (\text{г / моль})}{1000 \text{г}},$$

$$\ln a_1 \cong \ln x_1 = \ln (1 - x_2) \cong -x_2 \cong -\frac{m_2 M_1 (\text{г / моль})}{1000 \text{г}}. \quad (21)$$

Если раствор достаточно разбавленный, то температура T не сильно отличается от температуры кипения чистого растворителя T_1 , поэтому

$$\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{T_1 - (T_1 + \Delta T_{\text{кип}})}{(T_1 + \Delta T_{\text{кип}}) T_1} \cong \frac{-\Delta T_{\text{кип}}}{T_1^2}. \quad (22)$$

где

$$\Delta T_{\text{кип}} \equiv T - T_1$$

– это *повышение температуры кипения раствора*.

Подставляя (21) и (22) в (20), получаем для бесконечно разбавленного раствора

$$\frac{m_2 M_1}{1000} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_1}{R} \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{T_1^2},$$

или

$$\Delta T_{\text{кип}} = E_1 m_2, \quad (23)$$

где

$$E_1 \equiv \frac{RT_1^2}{\Delta_{\text{исп}} H_1} \frac{M_1 (\text{г / моль})}{1000 \text{г}}$$

– *эбулиоскопическая постоянная* растворителя 1. Формула (23) показывает, что повышение температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}}$ не зависит от природы растворенного вещества 2, а зависит только от числа его молей в растворе. Эбулиоскопическая постоянная E_1 определяется только свойствами растворителя 1.

7.2.3. Осмос

Рассмотрим сосуд, разделенный полупроницаемой мембраной (через нее могут проходить только молекулы растворителя, а моле-

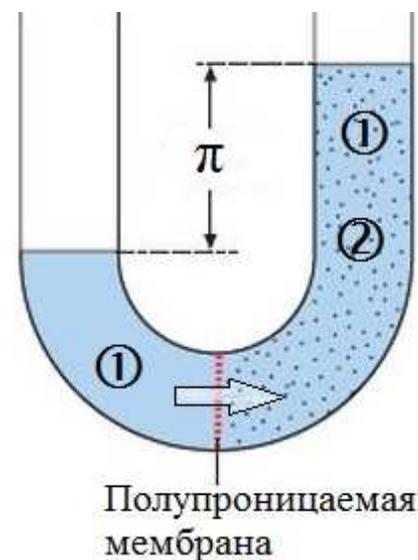
кулы растворенного вещества не проникают), в одной части которого находится растворитель ①, а в другой – раствор (растворитель ① + растворенное вещество ②). В таких условиях наблюдается явление *осмоса* (рис. 41): растворитель диффундирует через мембрану и переходит в раствор. При этом гидростатическое давление в растворе будет возрастать до тех пор, пока потоки молекул растворителя слева направо (обусловлен осмосом) и справа налево (из-за разности давлений в растворе и растворителе) не уравновесят друг друга. Разность давлений между раствором и растворителем при равновесии называется *осмотическим давлением* и обозначается π .

Выясним зависимость осмотического давления от состава раствора. Пусть наша система находится при постоянной температуре $T = \text{const}$. При наличии полупроницаемой мембраны, условия термодинамического равновесия поменяются. Прежде всего, не будет выполняться равенство давлений в различных частях системы. В нашем случае, мембрана проницаема только для растворителя 1; растворенное вещество 2 через нее проходить не может. Условия равновесия будут иметь вид равенства химических потенциалов только растворителя в обоих отсеках:

$$\mu_1^*(p) = \mu_1^*(p+\pi) + RT \ln a_1. \quad (24)$$

Здесь учтено, что в левом отсеке находится чистый растворитель; в правом находится раствор, и давление там больше на величину осмотического давления π . Для растворенного вещества в условиях осмотического эксперимента, равенство химических потенциалов не может быть записано.

При описании явления осмоса, необходимо знать зависимость химического потенциала чистого вещества от давления при



Полупроницаемая мембрана
Рис. 41. Схема осмотического эксперимента

постоянной температуре $T = \text{const}$. Из общей формулы (10) следует, что

$$\mu_1^*(p+\pi) - \mu_1^*(p) = \int_p^{p+\pi} V_{m1} dp \simeq V_{m1}^* \pi.$$

При написании последнего равенства, мы пренебрегли весьма слабой зависимостью объёма чистой жидкости от давления в интервале от p до $p + \pi$. Таким образом

$$\mu_1^*(p+\pi) = \mu_1^*(p) + V_{m1}^* \pi.$$

Подставим полученное соотношение в (24), и будем иметь в результате общую формулу для осмотического давления:

$$\begin{aligned} \mu_1^*(p) &= \mu_1^*(p) + V_{m1}^* \pi + RT \ln a_1 \Rightarrow \\ \Rightarrow \pi V_{m1}^* &= -RT \ln a_1. \end{aligned} \quad (25)$$

Соотношение (25) представляет собой искомый результат – оно описывает связь между осмотическим давлением раствора π и активностью растворителя a_1 , определяемой составом раствора. Его можно использовать для экспериментального определения активности a_1 по величине осмотического давления.

Рассмотрим выражение формулы (25) в бесконечно-разбавленном растворе. В таком растворе

$$\begin{aligned} \ln a_1 &\cong \ln x_1 = \ln (1 - x_2) \cong -x_2 \Rightarrow \\ \Rightarrow \pi V_{m1}^* &= RTx_2. \end{aligned} \quad (26)$$

Можно видеть, что отношение мольной доли растворенного вещества x_2 к мольному объёму растворителя V_{m1}^* в бесконечно-разбавленном растворе равно объёмной концентрации растворенного вещества C_2 (моль/м³):

$$\frac{x_2}{V_{m1}^*} = \frac{n_2}{(n_1 + n_2)V_{m1}^*} \cong \frac{n_2}{n_1 V_{m1}^*} \cong \frac{n_2}{V_{\text{раствора}}} = C_2 \quad (27)$$

(здесь n_1 и n_2 – числа молей растворителя и растворенного вещества в растворе). Подставим (27) в (26) и получим известную формулу Вант-Гоффа для осмотического давления разбавленного раствора:

$$\pi = C_2 RT. \quad (28)$$

Коллигативные свойства растворов обусловлены уменьшением химического потенциала растворителя в присутствии растворенного вещества. Если раствор достаточно разбавленный, то это уменьшение не зависит от природы растворенного вещества и определяется только числом его частиц в единице объёма раствора, что отражено в формулах (17, 23, 28).

Замечание. В выражения коллигативных свойств входят моляльность m_2 и объёмная молярная концентрация C_2 . Нетрудно показать, что эти концентрации связаны формулой

$$C_2 \text{ (моль/л)} = \frac{m_2 \text{ (моль/кг)} \cdot \rho \text{ (г/см}^3\text{)} \cdot 1000}{m_2 \text{ (моль/кг)} \cdot M_2 \text{ (г/моль)} + 1000},$$

где ρ – плотность раствора, M_2 – молекулярная масса растворенного вещества. В разбавленных водных растворах ($\rho \cong 1 \text{ г/см}^3$) получаем

$$C_2 \text{ (моль/л)} \cong m_2 \text{ (моль/кг)},$$

то есть, молярность C_2 (моль/л) и моляльность m_2 (моль/кг) практически равны друг другу.

7.2.4. Расчет коллигативных свойств

Задача. Условие. Имеется водный раствор, содержащий 5 вес.% глюкозы $C_6H_{12}O_6$. Рассчитайте для него температуры замерзания и кипения, осмотическое давление при температуре $36.8 \text{ }^\circ\text{C} = 310 \text{ K}$, и давление пара растворителя при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Считайте, что раствор близок по свойствам к бесконечно-разбавленному. Давление пара чистой воды при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ равно 3160 Па , энтальпия плавления льда 6000 Дж/моль ($0 \text{ }^\circ\text{C}$), энтальпия испарения воды 41100 Дж/моль ($100 \text{ }^\circ\text{C}$), молекулярная масса воды $M_1 = 18.016 \text{ г/моль}$.

Решение. Молекулярная масса глюкозы 180 г/моль . Рассчитаем моляльность нашего раствора $m_2 = \frac{5/180}{100 - 5} \cdot 1000 = 0.292 \text{ моль/кг}$.

$$\text{Мольная доля воды в растворе } x_1 = \frac{1000/18.016}{1000/18.016 + 0.292} = 0.9948.$$

Давление пара воды находим по закону Рауля: $p_1 = 0.9948 \cdot 3160 = 3143 \text{ Па}$.

Вычисляем по криоскопическую и эбулиоскопическую постоянные воды:

$$K_1 = \frac{RT_{пл1}^2}{\Delta_{пл}H_1} \frac{M_1}{1000} = 1.863, \quad E_1 = \frac{RT_{кип1}^2}{\Delta_{исп}H_1} \frac{M_1}{1000} = 0.507 \text{ К моль кг}^{-1}.$$

Понижение температуры кристаллизации $\Delta T_{крист} = K_1 m_2 = 0.545 \text{ К}$,
повышение температуры кипения $\Delta T_{кип} = E_1 m_2 = 0.148 \text{ К}$,
температура замерзания $-0.545 \text{ }^\circ\text{C}$, кипения $100.148 \text{ }^\circ\text{C}$.

При расчете осмотического давления важно помнить, что для того, чтобы результат получился в Па (основная единица СИ для давления), исходные данные в формуле также должны быть в основных единицах СИ. В частности, концентрация растворенного вещества должна быть выражена в моль/м³, $C_2 = 0.292 \text{ моль/л} = 292 \text{ моль/м}^3$. Рассчитываем осмотическое давление $\pi = C_2 RT = 292 \cdot 8.3145 \cdot 310 = 753653 \text{ Па} = 7.54 \text{ бар}$. ■

Задача. Условие. Давление паров воды над раствором глюкозы $C_6H_{12}O_6$ с концентрацией 30 вес.% составляет 22.700 мм рт.ст. при температуре 25 °С. Давление насыщенного пара чистой воды при этой температуре равно 23.756 мм рт.ст. Рассчитайте для этого раствора температуры замерзания и кипения, а также осмотическое давление при температуре 25 °С. Энтальпия плавления льда равна 6000 Дж/моль (0 °С), энтальпия испарения воды 41100 Дж/моль (100 °С).

Решение. Раствор концентрированный, и отсутствует информации о том, является ли он идеальным или нет. Поэтому для расчета надо использовать общие формулы (13, 20, 25) для коллигативных свойств, в которых фигурирует активность растворителя (воды) a_1 . Активность можно найти из данных в условии задачи давлений пара воды над чистой жидкостью ($p_1^* = 23.756 \text{ мм рт.ст.}$) и над раствором ($p_1^* = 22.700 \text{ мм рт.ст.}$):

$$a_1 = p_1/p_1^* = 0.95555.$$

Когда величина активности найдена, её надо подставить в соотношения (13, 20, 25) и получить ответы. Мы будем использовать допущение о том, что активность не зависит от температуры.

Температуру кристаллизации растворителя рассчитываем по формуле, вытекающей из (13):

$$T_{\text{кр}} = \left(\frac{1}{T_{\text{нл1}}} - \frac{R \ln a_1}{\Delta_{\text{нл}} H_1} \right)^{-1} = \left(\frac{1}{273.15} - \frac{8.3145 \cdot \ln 0.95555}{6000} \right)^{-1} = \\ = 268.54 \text{ К} = -4.6 \text{ }^\circ\text{С}.$$

Полученная величина очень хорошо согласуется с экспериментальным значением $-4.7 \text{ }^\circ\text{С}$.

Температуру кипения находим на основе соотношения (20):

$$T_{\text{кип}} = \left(\frac{1}{T_{\text{кип1}}} + \frac{R \ln a_1}{\Delta_{\text{исп}} H_1} \right)^{-1} = \left(\frac{1}{373.15} - \frac{8.3145 \cdot \ln 0.95555}{41100} \right)^{-1} = \\ = 374.43 \text{ К} = 101.3 \text{ }^\circ\text{С}.$$

Осмотическое давление определяем из уравнения (25):

$$\pi = \frac{RT \ln a_1}{V_{m1}^*} = \frac{R \cdot 298.15 \cdot \ln 0.95555}{18 \cdot 10^{-6}} = 6262177 \text{ Па} = 62.62 \text{ бар}.$$

Следует отметить отличие от предшествующего примера. Там рассматривался раствор, близкий к бесконечно разбавленному, поэтому для вычисления коллигативных свойств было достаточно знать только концентрацию раствора. В настоящем примере ситуация иная. Хотя концентрация известна, она не может быть использована для расчетов, поскольку необходима активность. Для определения активности растворителя требуется дополнительная информация, например, значение давления пара над раствором, или какого-либо другого коллигативного свойства. ■

Формулы (17, 23, 28) можно использовать для **определения молекулярной массы растворенного вещества**. Для этого, готовят раствор точно известной навески вещества (с неизвестной молекулярной массой M_2), определяют одно из коллигативных свойств, $\Delta T_{\text{крист}}$, $\Delta T_{\text{кип}}$, или π , и по формулам (17), (23), или (28) вычисляют число его молей на 1 кг растворителя или в 1 л раствора. Навеску пересчитывают в число граммов на 1 кг растворителя или в 1 л раствора, делят число граммов на число молей, и получают молекулярную массу M_2 .

Задача. Условие. Раствор 0.632 граммов белого фосфора в 100 г сероуглерода имеет температуру кипения 319.51 К при нормальном атмосферном давлении. Чистый сероуглерод кипит при 319.39 К и имеет энтальпию испарения 27.4 кДж/моль. Определите молекулярную массу белого фосфора и его формулу. Атомный вес фосфора 31 г/моль.

Решение. Повышение температуры кипения раствора $\Delta T_{\text{кип}} = 0.12$ К. Эбулиоскопическая постоянная сероуглерода

$$E_1 = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{\Delta_{\text{исп}}H_1} \frac{M_1}{1000} = 2.35 \text{ К моль кг}^{-1}.$$

Моляльность раствора фосфора $m_2 = \Delta T_{\text{кип}} / E_1 = 0.051$ моль/кг.

По условию, в растворе на 1 кг сероуглерода приходится 6.32 г фосфора. Отсюда молекулярная масса фосфора $M_2 = 6.32 / .051 = 123.9$ г/моль. Число атомов фосфора в молекуле равно $123.9 / 31 = 3.997 = 4 \Rightarrow$ молекула белого фосфора имеет формулу P_4 . ■

Для **определения молекулярной массы высокомолекулярных соединений** (белки, синтетические полимеры и пр.) широко применяется осмометрия. Однако при этом используют такие концентрации растворенного вещества, что приближение бесконечно-разбавленного раствора является некорректным. Поэтому, при разложении логарифма мольной доли растворителя в ряд, учитывают члены не только первого, но и второго порядков:

$$\ln a_1 \cong \ln x_1 = \ln (1 - x_2) \cong -x_2 - \frac{x_2^2}{2}.$$

Кроме того, вводят эмпирический поправочный коэффициент b , учитывающий отклонения от идеальности, так что формула для логарифма активности растворителя принимает вид

$$\ln a_1 \cong -x_2 - \frac{b \cdot x_2^2}{2}. \quad (29)$$

Поставляя (29) в общую формулу осмотического давления (25), и учитывая (27), получаем

$$\frac{\pi}{C_2RT} = 1 + C_2 \frac{bV_{m1}^*}{2} = 1 + BC_2. \quad (30)$$

Величина $B \equiv bV_{m1}^*/2$ называется «осмотический вириальный коэффициент»; от концентрации C_2 она не зависит. Выразим $C_2 = \bar{C}_2/M_2$, где \bar{C}_2 – весовая концентрация полимера, г/м³, M_2 – его молекулярная масса, г/моль. Тогда соотношение (30) можно переписать в виде

$$\frac{\pi}{\bar{C}_2 RT} = \frac{1}{M_2} + \frac{B}{M_2^2} \bar{C}_2. \quad (31)$$

Для определения молекулярной массы полимера, определяют величину осмотического давления его раствора при различных весовых концентрациях, и строят график зависимости $\pi/\bar{C}_2 RT$ от \bar{C}_2 . Согласно (31), график представляет собой прямую линию, её свободный член равен $1/M_2$.

Задача. Условие. Зависимость осмотического давления раствора поливинилхлорида в дихлорэтано от концентрации при 298 К представлена ниже. Определите среднюю молекулярную массу поливинилхлорида.

\bar{C}_2 , г/м ³	1000	2000	4000	6000	8000
π , Па	27.3	69.4	198	391	634
$\pi/\bar{C}_2 RT$, моль/г	1.1×10^{-5}	1.4×10^{-5}	2.0×10^{-5}	2.63×10^{-5}	3.2×10^{-5}

Решение. Рассчитаем значения $\pi/\bar{C}_2 RT$, и построим график зависимости $\pi/(\bar{C}_2 RT) = f(\bar{C}_2)$ (рис. 42). Видно, что график очень хорошо аппроксимируется прямой, а её свободный член равен 8.00×10^{-6} моль/г. Отсюда получаем среднюю молекулярную массу полимера $M_2 = 1 / 8.00 \times 10^{-6} = 1.25 \times 10^5$ г/моль. ■

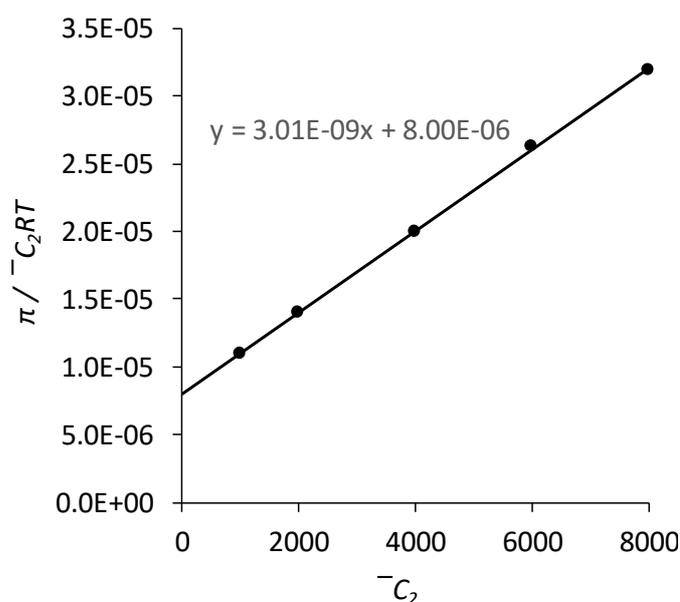


Рис. 42. Зависимость величины $\pi/\bar{C}_2 RT$ от весовой концентрации раствора ПВХ в дихлорэтано

7.3. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ОСМОТИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ

Понятие «осмотический коэффициент» относится только к растворителю, и так же, как и активность, характеризует отклонения раствора от идеальности. С помощью *рационального осмотического коэффициента* g , зависимость химического потенциала растворителя от состава определяется выражением

$$\mu_i = \mu_i^* + gRT \ln x_i. \quad (32)$$

Сравнивая выражения (7) и (32), получаем соотношение между осмотическим коэффициентом и активностью растворителя:

$$g = \frac{\ln a_1}{\ln x_1}. \quad (33)$$

С использованием осмотического коэффициента, общее выражение (25) для осмотического давления реального раствора принимает вид

$$\pi_{\text{реал}} V_{m1}^* = -gRT \ln x_1.$$

Осмотическое давление идеального раствора описывается выражением

$$\pi_{\text{идеал}} V_{m1}^* = -RT \ln x_1,$$

откуда понятно, что рациональный осмотический коэффициент равен отношению осмотических давлений реального и соответствующего идеального растворов,

$$g = \pi_{\text{реал}} / \pi_{\text{идеал}}.$$

Существуют растворы, которые даже в разбавленном состоянии обнаруживают сильные отклонения от идеальности. Обычно такими свойствами обладают растворы электролитов. Это происходит из-за того, что ионы являются заряженными частицами, и между ними существуют сильные и дальнотействующие кулоновские взаимодействия. Рассмотрим раствор электролита с формулой $M_{\nu+}A_{\nu-}$ (M^{z+} – катион с зарядом z_+ , A^{z-} – анион с зарядом z_- , ν_+ и ν_- – число катионов и анионов в формульной единице). Будем считать, что это *сильный электролит*, то есть, в растворе он *полностью диссоциирует*, и из одной молекулы $M_{\nu+}A_{\nu-}$ образуется ν_+ катионов M^{z+}

и ν - анионов A^{z-} . При диссоциации моляльности ионов следующие.

Диссоциации нет	m_2	=	0	+	0
	$M_{\nu+}A_{\nu-}$		ν_+M^{z+}		ν_-A^{z-}
Полная диссоциация	0		ν_+m_2		ν_-m_2

Моляльность m_2 здесь определена так же, как и раньше, как число молей растворенного вещества (без учета диссоциации), приходящееся на 1 кг растворителя.

Определим мольную долю растворенного вещества 2 (электролита $M_{\nu+}A_{\nu-}$) как отношение полного числа ионов в растворе к сумме полного числа ионов и молекул растворителя. Это определение учитывает тот факт, что вследствие электролитической диссоциации общее число частиц растворенного вещества возрастает. Тогда соотношение между мольной долей x_2 и моляльностью m_2 растворенного вещества будет иметь вид

$$x_2 = \frac{n_{M^{z+}} + n_{A^{z-}}}{n_{M^{z+}} + n_{A^{z-}} + n_1} = \frac{(\nu_+ + \nu_-)m_2}{(\nu_+ + \nu_-)m_2 + 1000/M_1}, \quad (34)$$

где M_1 (г/моль) – молекулярная масса растворителя.

Выпишем выражение осмотического коэффициента в разбавленном растворе электролита $M_{\nu+}A_{\nu-}$. В разбавленных растворах он носит название «моляльный осмотический коэффициент» и имеет обозначение φ . Формула (34) преобразуется следующим образом:

$$x_2 \cong \frac{(\nu_+ + \nu_-)m_2 M_1 (\text{г / моль})}{1000g}.$$

Логарифм мольной доли растворителя в разбавленном растворе электролита

$$\ln x_1 = \ln (1 - x_2) \cong -x_2 \cong -\frac{(\nu_+ + \nu_-)m_2 M_1}{1000}.$$

Тогда выражение (33) осмотического коэффициента принимает вид

$$\varphi = \frac{\ln a_1}{\ln x_1} \cong -\frac{1000 \ln a_1}{(\nu_+ + \nu_-)m_2 M_1}.$$

Логарифм активности растворителя представляется равенством

$$\ln a_1 = \varphi \ln x_1 = -\varphi \frac{(\nu_+ + \nu_-)m_2 M_1}{1000}. \quad (35)$$

Выражение понижения температуры кристаллизации растворителя из разбавленного неидеального раствора выводится из соотношений (13), (16), (35), и имеет вид

$$\Delta T_{пл} = (v_+ + v_-)\varphi K_1 m_2 = i K_1 m_2.$$

Аналогично, формула повышения температуры кипения в разбавленном неидеальном растворе

$$\Delta T_{кип} = (v_+ + v_-)\varphi E_1 m_2 = i E_1 m_2$$

получается комбинацией уравнений (20), (22), (35). Величина

$$i = (v_+ + v_-)\varphi \quad (36)$$

называется *изотоническим коэффициентом*.

Получим выражение осмотического давления в разбавленном, но не идеальном растворе электролита $M_{v_+}A_{v_-}$. Запишем общую формулу осмотического давления

$$\pi = -\frac{RT \ln a_1}{V_{m1}^*},$$

и подставим в неё выражение логарифма активности растворителя

$$\ln a_1 = \varphi \ln x_1 = \varphi \ln (1 - x_2) \cong -\varphi x_2.$$

В результате получим

$$\pi = \varphi \frac{RT x_2}{V_{m1}^*}. \quad (37)$$

Концентрации ионов в растворе сильного электролита выражаются через его аналитическую концентрацию C_2 следующим образом:

Диссоциации нет	C_2	=	0	+	0
	$M_{v_+}A_{v_-}$		v_+M^{z+}		v_-A^{z-}
Полная диссоциация	0		v_+C_2		v_-C_2

С учетом полной диссоциации электролита, отношение его мольной доли к мольному объёму растворителя представим в виде:

$$\frac{x_2}{V_{m1}^*} = \frac{n_{M^{z+}} + n_{A^{z-}}}{(n_{M^{z+}} + n_{A^{z-}} + n_1)V_{m1}^*} \cong \frac{n_{M^{z+}} + n_{A^{z-}}}{n_1 V_{m1}^*} \cong \frac{n_{M^{z+}} + n_{A^{z-}}}{V_{раствора}} = (v_+ + v_-)C_2. \quad (38)$$

Объединяя соотношения (37) и (38), получаем окончательное выражение осмотического давления в разбавленном растворе сильного электролита:

$$\pi = \underbrace{(v_+ + v_-)}_i \varphi C_2 RT = i C_2 RT. \quad (39)$$

Оно является аналогом формулы Вант-Гоффа (25).

Следует отметить, что формула осмотического давления раствора электролита

$$\pi = i C_2 RT$$

была получена еще до того, как в науке утвердилось понятие об идеальных и неидеальных растворах. В то время, отклонения изотонического коэффициента от предельного значения в бесконечно-разбавленном растворе,

$$i = v_+ + v_-, \quad (40)$$

объясняли неполной диссоциацией электролита. Рассмотрим неполную диссоциацию электролита $M_{v+}A_{v-}$, и введем степень диссоциации α , равную количеству продиссоциировавших молекул $M_{v+}A_{v-}$, отнесенному к их исходному числу:

Диссоциации нет	C_2	=	0	+	0
	$M_{v+}A_{v-}$		v_+M^{z+}		v_-A^{z-}
Неполная диссоциация	$(1 - \alpha)C_2$		$v_+\alpha C_2$		$v_-\alpha C_2$

Если начальная концентрация электролита $M_{v+}A_{v-}$ равна C_2 , то после диссоциации, суммарная концентрация всех частиц ($M_{v+}A_{v-}$, M^{z+} , A^{z-}) в растворе равна

$$(1 - \alpha)C_2 + v_+\alpha C_2 + v_-\alpha C_2 = (1 + \alpha(v_+ + v_- - 1))C_2. \quad (41)$$

С учетом того, что коллигативные свойства определяются именно суммарным числом частиц растворенного вещества, и не зависят от их природы, из формулы (41) вытекает выражение изотонического коэффициента

$$i = 1 + \alpha(v_+ + v_- - 1). \quad (42)$$

Формула (42) отвечает ранним представлениям о том, что отклонения изотонического коэффициента от предельного значения (40) объясняются неполной диссоциацией электролита. В современной трактовке, электролит в разбавленных растворах диссоциирует полностью, а разница между реальными величинами i и предельным значением (40) обусловлена неидеальностью его растворов.

Явление осмоса играет чрезвычайно важную роль в живых организмах. Оболочка живой клетки является полупроницаемой мембраной, и клетка нормально функционирует лишь в том случае, когда осмотические давления внутриклеточной жидкости и внешней среды одинаковы. В медицине, *изотоническим* (ισο – равного, τόνος – давления) называется раствор, у которого осмотическое давление такое же, как в жидкостях человеческого организма (кровь, плазма, лимфа, слезная жидкость): 7.4 – 7.8 бар. Любой раствор, который вводится в кровеносное русло, должен быть изотоническим, чтобы избежать повреждения клеток крови.¹

Задача. Условие. Плазма крови замерзает при $-0.54\text{ }^{\circ}\text{C}$. Каково её осмотическое давление при температуре человеческого тела $36.8\text{ }^{\circ}\text{C} = 310\text{ K}$.

Решение. Коллигативные свойства плазмы обусловлены присутствием в ней электролитов, при этом она является разбавленным и неидеальным раствором. Растворителем является вода, её криоскопическая постоянная $K_1 = 1.863\text{ K моль кг}^{-1}$. Исходя из формулы $\Delta T_{пл} = iK_1m_2$, получаем

$$i \cdot m_2 = 0.54 / 1.863 = 0.290\text{ моль/кг.}$$

С учетом того, что в разбавленном растворе C_2 (моль/л) $\cong m_2$ (моль/кг), имеем для плазмы $i \cdot C_2 = 0.290\text{ моль/л}$.

Осмотическое давление плазмы

$$\pi = iC_2RT = 0.290 \cdot 1000 \cdot 8.3145 \cdot 310 = 747100\text{ Па} = 7.471\text{ бар. } \blacksquare$$

Задача. Условие. Плазма крови человека содержит белки: примерно 40.0 г альбумина (средняя молекулярная масса 69000 г/моль)

¹ *Гипотонический* – раствор с низкой концентрацией растворенного вещества, или чистая вода. В таких растворах происходит *гемолиз* – вода проникает внутрь эритроцитов, они начинают разбухать, и при большой разнице в осмотическом давлении наступает разрыв клеточной оболочки эритроцитов. *Гипертонический* – раствор с высокой концентрацией соли или другого растворенного вещества. В таких растворах эритроциты подвергаются *плазмолизу* – вода выходит из эритроцитов в окружающую жидкость – плазму крови, эритроциты сморщиваются и теряют форму.

и 20.0 г глобулина (160000 г/моль) в 1 л. Какое осмотическое давление создают эти соединения?

Решение. Вследствие высокой молекулярной массы, молярная концентрация белков невелика. Поэтому для расчета их осмотического давления воспользуемся формулой Вант-Гоффа (25) для бесконечно разбавленных растворов неэлектролитов.

Осмотическое давление альбумина

$$\pi = C_2RT = (40/69000) \cdot 1000 \cdot 8.3145 \cdot 310 = 1494 \text{ Па} = 0.015 \text{ бар.}$$

Осмотическое давление глобулина

$$\pi = C_2RT = (20/160000) \cdot 1000 \cdot 8.3145 \cdot 310 = 322 \text{ Па} = 0.003 \text{ бар.}$$

Видно, что вклад белков в общее осмотическое давление крови незначителен.

Замечание. Давление, создаваемое белками и другими высокомолекулярными компонентами плазмы крови, называется *онкотическим*. Несмотря на малую величину, онкотическое давление играет значительную роль в функционировании организма человека и животных, поскольку стенки капилляров (самых тонких кровеносных сосудов) свободно проницаемы для воды и растворенных низкомолекулярных соединений, но не для белков. ■

Задача. Условие. Определите концентрацию раствора NaCl, изотонического с плазмой крови, то есть, имеющего одинаковое с ней осмотическое давление, 747100 Па при 310 К.

Решение. Осмотическое давление неидеального раствора электролита определяется выражением (39), которое в случае NaCl имеет вид $\pi = 2\varphi C_2RT$. Из условия задачи можно вычислить, что в искомом растворе величина

$$\varphi C_2 = \pi / (2RT) = 0.145 \text{ моль/л.}$$

Для отыскания концентрации C_2 , воспользуемся справочными данными о зависимости осмотического коэффициента φ растворов NaCl от концентрации (Clarke, Glew 1985), и вычислим на их основе произведение φC_2 при различных концентрациях (см. табл. 10).

Табл. 10. Справочные значения осмотического коэффициента водного раствора NaCl при 310 К, и рассчитанные величины φC_2

C_2 , моль/л	0.12	0.14	0.15	0.16	0.17	0.18
φ	0.930	0.928	0.927	0.926	0.925	0.925
φC_2	0.112	0.130	0.139	0.148	0.157	0.166

Данные табл. 10 показывают, что концентрация C_2 , отвечающая значению $\varphi C_2 = 0.145$ моль/л, имеет значение между 0.15 и 0.16 моль/л. Поэтому примем для концентрации C_2 величину 0.155 моль/л. Это и есть искомая концентрация изотонического раствора NaCl. Она соответствует содержанию 9 г NaCl в 1 л раствора. ■

Задача. Условие. Определите кажущуюся степень диссоциации NaCl в изотоническом растворе с концентрацией 0.155 моль/л и осмотическим давлением 747100 Па при 310 К.

Решение. При решении этой задачи исходим из формулы $\pi = iC_2RT$. Считаем, что изотонический коэффициент определяется равенством

$$i = 1 + \alpha(v_+ + v_- - 1),$$

которое в случае NaCl принимает вид

$$i = 1 + \alpha.$$

Вычислим изотонический коэффициент из данных задачи:

$$i = \pi / (C_2RT) = 1.87.$$

Кажущаяся степень диссоциации $\alpha = i - 1 = 0.87$. ■

Табл. 11. Сводка формул для расчета коллигативных свойств растворов

Коллигативное свойство	Реальный раствор	Бесконечно разбавленный раствор	Разбавленный раствор электролита
Давление пара растворителя	$p_1 = a_1 p_1^*$	$p_1 = x_1 p_1^*$; $\Delta p_1 \equiv p_1^* - p_1 =$ $= x_2 \cdot p_1^*$	$\Delta p_1 \equiv p_1^* - p_1 =$ $= i \cdot \bar{x}_2 \cdot p_1^*$
Осмотическое давление	$\pi V_{m1}^* = -RT \ln a_1$	$\pi = C_2 RT$	$\pi = i C_2 RT$
Понижение температуры кристаллизации	$\ln a_1 = \frac{\Delta_{nl} H_1^*}{R} \left(\frac{1}{T_{nl1}} - \frac{1}{T} \right)$	$\Delta T_{крисст} = K_1 m_2$	$\Delta T_{крисст} = i K_1 m_2$
		Криоскопическая постоянная $K_1 = \frac{RT_{nl1}^2}{\Delta_{nl} H_1^*} \frac{M_1 (\text{Г/МОЛЬ})}{1000}$	
Повышение температуры кипения	$\ln a_1 = \frac{\Delta_{исн} H_1^*}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{кин1}} \right)$	$\Delta T_{кин} = E_1 m_2$	$\Delta T_{кин} = i E_1 m_2$
		Эбулиоскопическая постоянная $E_1 = \frac{RT_{кин1}^2}{\Delta_{кин} H_1^*} \frac{M_1 (\text{Г/МОЛЬ})}{1000}$	

\bar{x}_2 – это мольная доля растворенного электролита $M_{v+}A_{v-}$, определенная как отношение числа молей $M_{v+}A_{v-}$, взятых для приготовления раствора, к сумме числа молей $M_{v+}A_{v-}$ и растворителя.

ГЛАВА 8. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

8.1. ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

В растворах (многокомпонентная гомогенная система) химический потенциал определяется выражением

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_j \neq i}.$$

Химический потенциал описывает изменение энергии Гиббса системы при изменении в ней количества i -го компонента (при постоянных T, p). В предшествующих разделах показано, что с помощью химического потенциала можно описать изменение и других термодинамических функций при варьировании числа молей компонентов в системе, например:

$$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, n_j \neq i} = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{S, p, n_j \neq i} = \left. \frac{\partial F}{\partial n_i} \right|_{T, V, n_j \neq i}.$$

Также показано, что энергия Гиббса многокомпонентной гомогенной системы выражается через химические потенциалы компонентов:

$$G = \sum \mu_i n_i. \quad (1)$$

Химический потенциал является *парциальной молярной энергией Гиббса*. Вообще, *парциальной молярной величиной* (*парциальным молярным свойством*) компонента называется «частная производная от любой экстенсивной величины (от экстенсивного свойства) по количеству молей данного компонента при постоянных давлении, температуре и числах молей остальных компонентов многокомпонентной термодинамической системы». Особая роль параметров состояния T, p обусловлена возможностью их варьирования сообразно воле экспериментатора, независимо от других обстоятельств (в отличие от других наборов параметров, напр. S - V ; S - p ; T - V).

Обозначим какое-либо экстенсивное свойство через Z , а парциальное молярное свойство компонента i в растворе через \bar{Z}_i ;

по определению, парциальная мольная величина $\bar{Z}_i \equiv \left. \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{j \neq i}}$.

Если состояние системы определяется параметрами T, p, n_1, n_2, \dots , то есть, $Z = Z(T, p, n_1, n_2, \dots)$, то при $T, p = \text{const}$ справедливо следующее общее равенство

$$\begin{aligned} dZ_{Tp} &= \left. \frac{\partial Z}{\partial n_1} \right|_{T, p, n_{j \neq 1}} dn_1 + \left. \frac{\partial Z}{\partial n_2} \right|_{T, p, n_{j \neq 2}} dn_2 + \dots = \\ &= \bar{Z}_1 dn_1 + \bar{Z}_2 dn_2 + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

Парциальные мольные величины зависят от состава раствора, то есть, определяются соотношением $n_1:n_2:n_3 \dots$. Если при $T, p = \text{const}$ состав не изменяется, то и парциальные мольные величины остаются постоянными. Проинтегрируем общее выражение (2) при условии $\bar{Z}_1, \bar{Z}_2, \dots = \text{const}$, что означает прибавление всех компонентов в такой же пропорции, как в исходном растворе. В результате получим

$$Z = \sum_{i=1}^K \bar{Z}_i n_i. \quad (3)$$

Выражение (3) соответствует равенству (1), которое связывает энергию Гиббса системы и химические потенциалы компонентов, и показывает, что в многокомпонентной системе, парциальные мольные свойства являются аналогами мольного свойства для однокомпонентной системы ($Z_m = Z/n$, $Z = Z_m \cdot n$). Этим обусловлена важная роль парциальных мольных величин в теории растворов.

Задача. Условие. Зависимость объема раствора, содержащего 1000 г воды и NaCl, от моляльности NaCl (m_2) описывается равенством

$$V (\text{см}^3) = 1001.8 + 17.57m_2 + 0.6758m_2^2 \quad (\text{при } 20 \text{ }^\circ\text{C}). \quad (4)$$

Получите выражение парциального мольного объема NaCl.

Определите, чему равны парциальные мольные объемы компонентов в растворе с моляльностью NaCl $m_2 = 2$ моль/кг.

Решение. Формула (4) представляет объем раствора, содержащего постоянное количество одного из компонентов, воды:

$$n_1 = 1000 \text{ г} / 18.016 \text{ г/моль} = 55.51 \text{ моль},$$

в зависимости от числа молей n_2 второго компонента, NaCl: $n_2 = m_2$. Поэтому парциальный мольный объём второго компонента можно найти на основе определения парциальной мольной величины:

$$\bar{V}_2 = \left. \frac{\partial V}{\partial m_2} \right|_{T, p, n_1} = 17.57 + 1.352m_2.$$

В растворе с моляльностью $m_2 = 2$ моль/кг имеем $\bar{V}_2 = 20.273$ см³/моль.

Для определения парциального мольного объёма первого компонента, сначала найдем по формуле (4) суммарный объём раствора при $m_2 = 2$ моль/кг: $V = 1039.64$ см³. Затем воспользуемся выражением (3) суммарного объёма раствора через парциальные мольные объёмы компонентов:

$$V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 \Rightarrow 1039.64 = \bar{V}_1 \cdot 55.51 + 20.273 \cdot 2. \quad (5)$$

Из равенства (5) получим $\bar{V}_1 = 18.00$ см³/моль. ■

Задача. Парциальные мольные свойства идеального раствора.

Условие. Исходя из выражения химического потенциала компонента идеального раствора $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$, определите зависимость парциальных мольных энтропии, объёма, энтальпии и внутренней энергии идеального раствора от состава.

Решение. Согласно определению парциальной мольной величины, парциальная мольная энтропия $\bar{S}_i \equiv (\partial S / \partial n_i)_{T, p, n_{j \neq i}}$. Используя выражение энтропии $S = -(\partial G / \partial T)_{p, n_i}$ и определение химического потенциала $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, p, n_{j \neq i}}$, имеем

$$\begin{aligned} \bar{S}_i &\equiv \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{j \neq i}} = -\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) = -\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = -\frac{\partial \mu_i^*}{\partial T} - R \ln x_i = \\ &= S_{mi}^* - R \ln x_i. \end{aligned}$$

При выводе учтено, что для чистого вещества химический потенциал является мольной энергией Гиббса, $\mu_i^* \equiv G_{mi}^*$, а мольная энтропия определяется выражением

$$S_{mi}^* \equiv -\frac{\partial G_{mi}^*}{\partial T} = -\frac{\partial \mu_i^*}{\partial T}.$$

Аналогично находим выражение парциального мольного объёма,

$$\bar{V}_i \equiv \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right) = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) = \frac{\partial \mu_i}{\partial p} = \frac{\partial \mu_i^*}{\partial p} = V_{mi}^*.$$

Парциальную мольную энтальпию найдем по формуле $\bar{H}_i = \mu_i + \bar{S}_i T$. Она непосредственно вытекает из соотношения $\mu_i = \bar{H}_i - \bar{S}_i T$, которое можно получить частным дифференцированием выражения $G \equiv H - ST$ по количеству молей i -го компонента. Получаем

$$\bar{H}_i = \mu_i^* + RT \ln x_i + TS_{mi}^* - RT \ln x_i = \mu_i^* + TS_{mi}^* = H_{mi}^*,$$

то есть, парциальная мольная энтальпия компонента равна его мольной энтальпии.

Используя соотношение $\bar{U}_i = \bar{H}_i - \bar{V}_i p$, вытекающее из $H \equiv U + Vp$, можно получить, что для идеального раствора

$$\bar{U}_i = H_{mi}^* - pV_{mi}^* = U_{mi}^*.$$

Следует отметить, что полученные выражения \bar{S}_i , \bar{V}_i , \bar{H}_i , \bar{U}_i компонента идеального раствора в точности такие же, как для компонента смеси идеальных газов. ■

Легко показать, что если для парциальных мольных величин компонентов раствора справедливы выражения

$$\bar{S}_i = S_{mi}^* - R \ln x_i, \quad \bar{V}_i = V_{mi}^*, \quad \bar{H}_i = H_{mi}^* \quad (\text{или} \quad \bar{U}_i = U_{mi}^*),$$

то химический потенциал выражается формулой $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$. Поэтому можно дать ещё одно эквивалентное определение идеального раствора:

Определение №3. Идеальным называется такой раствор, для каждого компонента которого одновременно выполняются следующие независимые условия: парциальная мольная внутренняя энергия каждого компонента равна его мольной внутренней энергии, $\bar{U}_i = U_{mi}^*$ (или парциальная мольная энтальпия каждого компонента равна его мольной энтальпии, $\bar{H}_i = H_{mi}^*$); парциальный мольный объём каждого компонента равен его мольному объёму, $\bar{V}_i = V_{mi}^*$; парциальная мольная энтропия каждого компонента такая же, как для компонента смеси идеальных газов, $\bar{S}_i = S_{mi}^* - R \ln x_i$.

8.2. УРАВНЕНИЕ ГИББСА-ДЮГЕМА

Оказывается, что химические потенциалы, и вообще, парциальные мольные величины компонентов раствора, определенным образом связаны между собой. Выясним эту связь. При выводе, слева будем записывать соотношения для энергии Гиббса и химических потенциалов, справа – для любого экстенсивного свойства Z и парциальных мольных величин.

Выражение экстенсивного свойства:

$$G = \sum \mu_i n_i \qquad Z = \sum_{i=1}^K \bar{Z}_i n_i$$

Результат формального дифференцирования:

$$dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i \qquad dZ = \sum \bar{Z}_i dn_i + \sum n_i d\bar{Z}_i$$

Выражение полного дифференциала экстенсивного свойства (параметры состояния T, p, n_1, n_2, \dots):

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

(фундаментальное уравнение)

$$dZ = \left. \frac{\partial Z}{\partial T} \right|_{p, n_1, n_2, \dots} dT + \left. \frac{\partial Z}{\partial p} \right|_{T, n_1, n_2, \dots} dp + \sum \bar{Z}_i dn_i$$

Полные дифференциалы, полученные обоими способами, должны быть равны друг другу. Чтобы равенство имело место, должно выполняться следующее соотношение – **уравнение Гиббса-Дюгема**:

$$SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0 \qquad - \left. \frac{\partial Z}{\partial T} \right|_{p, n_1, n_2, \dots} dT - \left. \frac{\partial Z}{\partial p} \right|_{T, n_1, n_2, \dots} dp + \sum n_i d\bar{Z}_i = 0$$

При $T, p = \text{const}$, **уравнение Гиббса-Дюгема** имеет вид:

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \qquad (6) \qquad \sum n_i d\bar{Z}_i = 0 \qquad (7)$$

Уравнение Гиббса-Дюгема имеет множество применений в химической термодинамике. Наиболее важное из них – расчет (путем интегрирования) парциального мольного свойства, химического потенциала или активности одного из компонентов, если известны соответствующие величины для всех остальных компонентов раствора. В частности, для бинарного раствора, в эксперименте достаточно только для одного компонента определить зависимость активности, химического потенциала, или какого-нибудь другого

парциального мольного свойства от состава. Соответствующие свойства другого компонента можно вычислить путем интегрирования уравнения Гиббса-Дюгема.

Задача. Условие. Для водного раствора NaCl при 20 °С, парциальный мольный объём NaCl представляется равенством

$$\bar{V}_2 \text{ (см}^3\text{/моль)} = 17.57 + 1.352m_2, \quad (8)$$

где m_2 – моляльность NaCl. Выведите выражение парциального мольного объёма воды \bar{V}_1 в этом растворе. Мольный объём чистой воды равен 18.048 см³/моль.

Решение. Воспользуемся уравнением Гиббса – Дюгема:

$$\begin{aligned} n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 &= 0, \\ 55.51 \cdot d\bar{V}_1 + m_2 \cdot d(17.57 + 1.352m_2) &= 0, \\ 55.51 \cdot d\bar{V}_1 + m_2 \cdot 1.352 \cdot dm_2 &= 0, \\ d\bar{V}_1 &= -\frac{1.352}{55.51} m_2 dm_2. \end{aligned} \quad (9)$$

Проинтегрируем (9) по моляльности от 0 до m_2 , с учетом того, что при $m_2 = 0$, $\bar{V}_1 = 18.048$ см³/моль, и получим ответ:

$$\bar{V}_1 \text{ (см}^3\text{/моль)} = 18.048 - \frac{1.352}{2 \cdot 55.51} m_2^2 = 18.048 - 0.012m_2^2. \blacksquare$$

Рассмотрим использование уравнения Гиббса - Дюгема для определения коэффициента активности. Запишем уравнение (6) для бинарного раствора:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0. \quad (10)$$

Пусть активности определены на основе симметричного выбора стандартного состояния:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^* + RT \ln a_1, \quad \mu_2 = \mu_2^* + RT \ln a_2, \Rightarrow \\ \Rightarrow \quad d\mu_1 &= RT d \ln a_1, \quad d\mu_2 = RT d \ln a_2. \end{aligned} \quad (11)$$

Подставим (11) в (10), разделим на RT и $(n_1 + n_2)$, и в результате получим уравнение Гиббса - Дюгема в виде

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0. \quad (12)$$

Дифференциал логарифма активности можно выразить следующим образом:

$$d \ln a_i = d \ln (\gamma_i x_i) = d \ln \gamma_i + d \ln x_i = d \ln \gamma_i + dx_i/x_i. \quad (13)$$

С учетом соотношения (13) и тождества $dx_1 + dx_2 = 0$, можно записать уравнение Гиббса-Дюгема (12) в форме

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0. \quad (14)$$

Пусть нам известна зависимость коэффициента активности первого компонента от состава – от мольной доли второго компонента $\gamma_1 = f(x_2)$. Тогда коэффициент активности второго компонента можно найти путем интегрирования (14) следующим образом:

$$\ln \gamma_2 = - \int_{x_2=1}^{x_2 \text{ текущее}} \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1 \quad (15)$$

Задача. Условие. Коэффициент активности одного из компонентов бинарного строго регулярного раствора (см. стр. 221-223) определяется выражением

$$\ln \gamma_1 = \text{const} \cdot x_2^2.$$

Найдите коэффициент активности второго компонента.

Решение. Определим дифференциал коэффициента активности первого компонента:

$$d \ln \gamma_1 = \text{const} \cdot 2x_2 dx_2,$$

и подставим полученное выражение в (15):

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 &= - \int_{x_2=1}^{x_2 \text{ текущее}} \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1 = - \int_{x_2=1}^{x_2 \text{ текущее}} \frac{x_1}{x_2} \text{const} \cdot 2x_2 dx_2 = \\ &= -2 \cdot \text{const} \int_{x_2=1}^{x_2 \text{ текущее}} (1 - x_2) dx_2 = \text{const} \cdot (x_2^2 - 2x_2 + 1) = \\ &= \text{const} \cdot (1 - x_2)^2 = \text{const} \cdot x_1^2. \quad \blacksquare \end{aligned}$$

Интересно, что *правило фаз Гиббса* было впервые выведено Дж.У. Гиббсом именно исходя из уравнения Гиббса-Дюгема.

Задача. Вывод правила фаз Гиббса на основе уравнения Гиббса-Дюгема. Условие. Получите правило фаз Гиббса исходя из уравнения Гиббса-Дюгема.

Решение. Рассмотрим закрытую систему, содержащую Φ фаз и K

компонентов, и для каждой фазы запишем уравнения Гиббса-Дюгема

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^K n_i d\mu_i = 0.$$

В этих уравнениях под знаками дифференциала стоят только интенсивные параметры $T, p, \mu_1, \mu_2 \dots$, причем такие, которые одинаковы в сосуществующих фазах при термодинамическом равновесии. Величины $T, p, \mu_1, \mu_2 \dots$ можно рассматривать как параметры состояния, от которых зависят все остальные термодинамические свойства нашей системы. Количество таких параметров равно $(K + 2)$. Уравнения Гиббса – Дюгема имеют место для каждой из фаз, причем энтропии, объёмы и числа молей компонентов в различных фазах, вообще говоря, разные. Число этих уравнений равно Φ , а поэтому число незакрепленных, независимых параметров состояния (то, что мы называем числом термодинамических степеней свободы) $C = K + 2 - \Phi$. Это и есть правило фаз Гиббса. ■

8.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА И ПАРЦИАЛЬНЫХ МОЛЬНЫХ ВЕЛИЧИН ПО ЗАВИСИМОСТИ МОЛЬНОГО СВОЙСТВА РАСТВОРА ОТ СОСТАВА

Обычно состав раствора (однородной многокомпонентной системы) выражают в мольных долях, и в эксперименте определяют зависимость мольного свойства раствора от мольных долей. Пусть $n = n_1 + n_2 + \dots$ – общее число молей компонентов раствора. Мольное (среднемольное) свойство определено следующим образом:

$$G_m = G/(n_1 + n_2 + \dots) \quad Z_m = Z/(n_1 + n_2 + \dots)$$

где Z – соответствующая экстенсивная величина.

Выражения мольного свойства и его дифференциала, а также уравнение Гиббса – Дюгема аналогичны выписанным ранее:

$$\begin{aligned} G_m &= \sum \mu_i x_i & Z_m &= \sum_{i=1}^K \bar{Z}_i x_i \\ dG_{m,Tp} &= \sum \mu_i dn_i & dZ_{m,Tp} &= \sum \bar{Z}_i dn_i \end{aligned}$$

Уравнение Гиббса-Дюгема при $T, p = \text{const}$

$$\sum x_i d\mu_i = 0 \qquad \sum x_i d\bar{Z}_i = 0$$

В бинарном растворе состав обычно определяется мольной долей второго компонента, x_2 . Рассмотрим, каким образом из зависимости мольной энергии Гиббса или другого мольного свойства от x_2 – состава бинарного раствора, можно найти химические потенциалы или другие парциальные мольные величины обоих компонентов. Рассмотрим систему при $T, p = \text{const}$, и перейдем от переменных n_1 и n_2 к переменным $n = n_1 + n_2$ и $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$. Выразим экстен-

сивную величину через мольное свойство:

$$G = (n_1 + n_2)G_m \qquad Z = (n_1 + n_2)Z_m$$

Найдем парциальные мольные величины:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \frac{\partial G}{\partial n_1} = G_m + (n_1 + n_2) \frac{\partial G_m}{\partial n_1} = & \bar{Z}_1 &= \frac{\partial Z}{\partial n_1} = Z_m + (n_1 + n_2) \frac{\partial Z_m}{\partial n_1} = \\ &= G_m + (n_1 + n_2) \frac{dG_m}{dx_2} \frac{dx_2}{dn_1} = & &= Z_m + (n_1 + n_2) \frac{dZ_m}{dx_2} \frac{dx_2}{dn_1} = \\ &= G_m + (n_1 + n_2) \frac{dG_m}{dx_2} \frac{-n_2}{(n_1 + n_2)^2} = & &= Z_m + (n_1 + n_2) \frac{dZ_m}{dx_2} \frac{-n_2}{(n_1 + n_2)^2} = \\ &= G_m - x_2 \frac{dG_m}{dx_2} & &= Z_m - x_2 \frac{dZ_m}{dx_2} \\ \mu_2 &= \frac{\partial G}{\partial n_2} = G_m + (n_1 + n_2) \frac{\partial G_m}{\partial n_2} = & \bar{Z}_2 &= \frac{\partial Z}{\partial n_2} = Z_m + (n_1 + n_2) \frac{\partial Z_m}{\partial n_2} = \\ &= G_m + (n_1 + n_2) \frac{dG_m}{dx_2} \frac{dx_2}{dn_2} = & &= Z_m + (n_1 + n_2) \frac{dZ_m}{dx_2} \frac{dx_2}{dn_2} = \\ &= G_m + (n_1 + n_2) \frac{dG_m}{dx_2} \frac{n_1 + n_2 - n_2}{(n_1 + n_2)^2} = & &= Z_m + (n_1 + n_2) \frac{dZ_m}{dx_2} \frac{n_1 + n_2 - n_2}{(n_1 + n_2)^2} = \\ &= G_m + x_1 \frac{dG_m}{dx_2} = & &= Z_m + x_1 \frac{dZ_m}{dx_2} = \\ &= G_m + (1 - x_2) \frac{dG_m}{dx_2} & &= Z_m + (1 - x_2) \frac{dZ_m}{dx_2} \end{aligned}$$

Полученные выражения показывают, что парциальные мольные величины равны отрезкам, которые на соответствующих осях ординат отсекает касательная к графику мольного свойства.

На рис. 43 показана характерная зависимость мольной энергии Гиббса бинарного раствора от состава. Энергия Гиббса раствора всегда меньше энергии соответствующей механической смеси, и именно поэтому растворы образуются.

Пусть нам требуется определить химические потенциалы компонентов при мольной доле второго компонента $x_2 = 0.5$. Проведем касательную к графику $G_m(x_2)$ при $x_2 = 0.5$, и точки её пересечения с вертикальными осями $x_2 = 0$ и $x_2 = 1$ дадут соответственно значения μ_1 и μ_2 . Действительно, мольная энергия Гиббса равна длине отрезка CD: $G_m = |CD|$. Производная dG_m/dx_2 равна тангенсу угла CAB, а произведение $x_2 \cdot dG_m/dx_2 = |AB| \cdot \text{tg}(CAB) = |BC|$.

Из рисунка видно, что $\mu_1 = |OA| = |BD| = |CD| - |BC| = |CD| - |AB| \cdot \text{tg}(CAB) = G_m - x_2 \cdot dG_m/dx_2$.

Аналогично можно найти химический потенциал μ_2 .

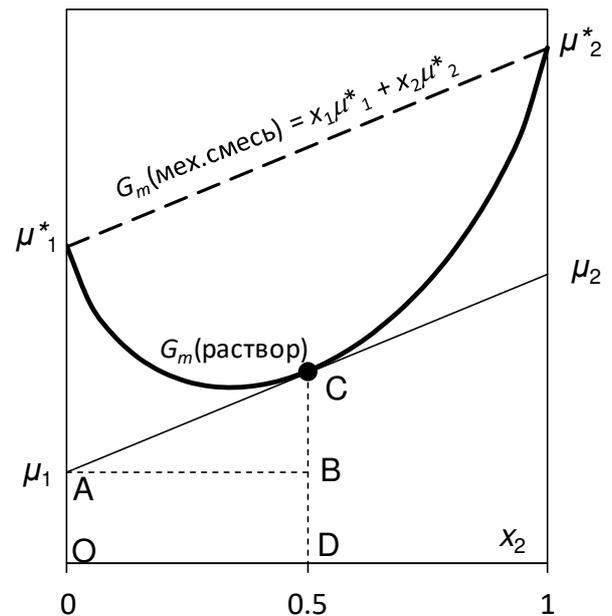


Рис. 43. Определение химических потенциалов компонентов по зависимости среднемольной энергии Гиббса бинарного раствора от состава

8.4. ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ И ИЗБЫТОЧНЫЕ ФУНКЦИИ

Функцией смешения называется разность между экстенсивным свойством раствора и суммой экстенсивных свойств чистых компонентов, взятых в таком же количестве, как и в растворе, при одинаковых внешних условиях. Функции смешения будем обозна-

чать верхним индексом « M ». Например, объём смешения (изменение объёма при образовании раствора)

$$V^M = V_{\text{раствора}} - (n_A V_{mA}^* + n_B V_{mB}^*);$$

объём смешения, отнесенный к 1 моль раствора

$$V_m^M = V_{\text{раствора}} / (n_A + n_B) - (x_A V_{mA}^* + x_B V_{mB}^*),$$

где n_A и n_B – числа молей компонентов, $x_A = n_A / (n_A + n_B)$, $x_B = n_B / (n_A + n_B)$ – их мольные доли, V_{mA}^* и V_{mB}^* – мольные объёмы чистых компонентов.

Задача. Энтродия смешения идеальных газов

Условие. Определите изменение энтропии при смешении двух идеальных газов при постоянных температуре и давлении.

Решение. Пусть взяты количества газов n_A и n_B . До смешения они находятся отдельно – в двух частях сосуда, разделенные перегородкой – и имеют одинаковые температуру T и давление p .

Мольные энтропии компонентов до смешения (энтропию рассматриваем как функцию T и p):

$$S_{mA} = S_{mA}^\circ(T) - R \ln p, \quad S_{mB} = S_{mB}^\circ(T) - R \ln p;$$

энтропия всей системы до смешения

$$S_{до} = n_A S_{mA}^\circ + n_B S_{mB}^\circ - (n_A + n_B) R \ln p.$$

Затем перегородку удаляют, и газы перемешиваются друг с другом. После смешения, парциальные давления компонентов примут значения $p_A = p x_A$ и $p_B = p x_B$, где p – суммарное давление газовой смеси (по условию, при смешении давление не меняется), $x_A = n_A / (n_A + n_B)$ и $x_B = n_B / (n_A + n_B)$ – мольные доли компонентов в смеси. Будем исходить из того, что энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий её компонентов, рассчитанных в представлении, что других газов нет, а каждый из компонентов имеет объём, равный объёму всей смеси, и, давление, равное его парциальному давлению в смеси. Тогда энтропия системы после смешения

$$\begin{aligned} S_{после} &= n_A (S_{mA}^\circ - R \ln p_A) + n_B (S_{mB}^\circ - R \ln p_B) = \\ &= n_A S_{mA}^\circ - n_A R \ln (p x_A) + n_B S_{mB}^\circ - n_B R \ln (p x_B) = \\ &= n_A S_{mA}^\circ + n_B S_{mB}^\circ - (n_A + n_B) R \ln p - n_A R \ln x_A - n_B R \ln x_B. \end{aligned}$$

Чтобы получить ответ на задачу, найдем разность между энтропией

системы, содержащей смесь газов, и энтропиями несмешанных компонентов.

Энтропия смешения $S^M = S_{\text{после}} - S_{\text{до}} = -n_A R \ln x_A - n_B R \ln x_B$,

мольная энтропия смешения

$$S_m^M = -x_A R \ln x_A - x_B R \ln x_B.$$

Полученное выражение показывает, что при смешении газов энтропия возрастает. Это соответствует тому, что смешение – самопроизвольный процесс. ■

Задача. Энергия Гиббса смешения идеальных и реальных растворов. Условие. Получите выражение энергии Гиббса смешения идеальных и реальных растворов через мольные доли и активности компонентов.

Решение. Общее выражение энергии Гиббса раствора

$$G = \sum \mu_i n_i.$$

Теперь получим выражение энергии Гиббса смешения реального раствора:

$$\begin{aligned} G^M &= G_{\text{раствора}} - (n_A G_{m_A}^* + n_B G_{m_B}^*) = \\ &= (n_A \mu_A + n_B \mu_B) - (n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^*) = \\ &= n_A \mu_A^* + n_A RT \ln a_A + n_B \mu_B^* + n_B RT \ln a_B - n_A \mu_A^* - \\ & n_B \mu_B^* = \\ &= n_A RT \ln a_A + n_B RT \ln a_B. \end{aligned}$$

Мольная энергия Гиббса смешения реального раствора

$$G_m^M = RT (x_A \ln a_A + x_B \ln a_B),$$

идеального раствора

$$G_m^M = RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B). \quad (16)$$

Зависимость энергии Гиббса смешения идеального раствора от состава показана на рис. 44. Видно, что $G^M < 0$, то есть, энергия Гиббса при образовании идеального раствора уменьшается (раствор более устойчив, чем механическая смесь двух компонентов). Как показано в следующем примере, это обусловлено только энтропийным фактором. ■

Задача. Энтропия, объём и энтальпия смешения идеального раствора. Условие. Получите выражения энтропии, объёма и энтальпии смешения идеального раствора.

Решение. Если известна энергия Гиббса системы как функция T и p , то энтропия и объём определяются термодинамическими соотношениями

$$S = -\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_p, \quad V = \left.\frac{\partial G}{\partial p}\right|_T.$$

Почленным дифференцированием определения энергии Гиббса смешения, легко показать справедливость следующих равенств:

$$S^M = -\left.\frac{\partial G^M}{\partial T}\right|_p, \quad V^M = \left.\frac{\partial G^M}{\partial p}\right|_T.$$

Дифференцируя по температуре и давлению выражение (16) энергии Гиббса смешения идеального раствора, получаем энтропию и объём смешения:

$$S_m^M = -R x_A \ln x_A - R x_B \ln x_B, \\ V_m^M = 0.$$

Энтальпию смешения определим из тождества $G^M = H^M - TS^M$, откуда

$$H_m^M = G^M + TS^M = 0.$$

Полученные результаты показывают, что идеальные растворы образуются только благодаря энтропийному фактору – потому что при взаимном растворении компонентов возрастает энтропия системы (см. рис. 45). ■

Полученные результаты позволяют сформулировать еще одно определение идеального раствора:

Определение №4. Идеальным называется раствор, для которого одновременно выполняются следующие независимые условия: энтальпия смешения равна нулю, $H^M = 0$, изменение объёма при смешении равно нулю, $V^M = 0$, энтропия смешения такая же, как при образовании смеси идеальных газов, $S_m^M = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$.

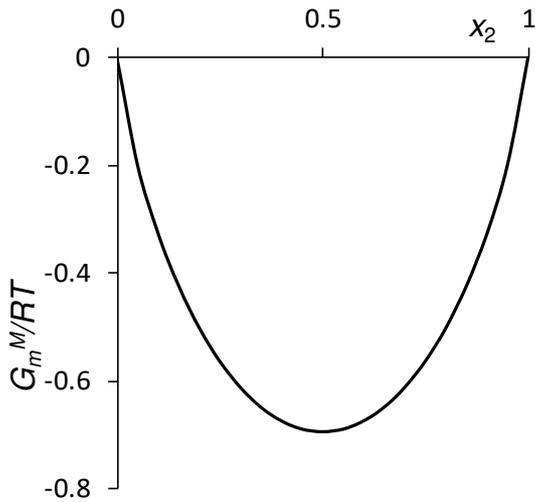


Рис. 44. Зависимость энергии Гиббса смешения идеального раствора от состава

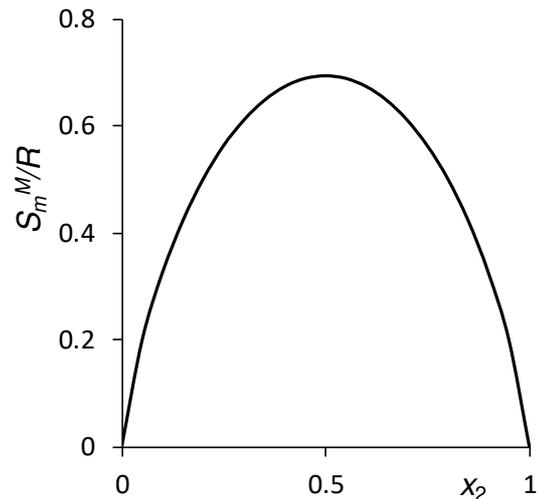


Рис. 45. Зависимость энтропии смешения идеального раствора от состава

Избыточной функцией называется разность между экстенсивными свойствами (или, что то же самое, разность между функциями смешения) реального и гипотетического идеального растворов одинаковой концентрации, при одних и тех же внешних условиях. Избыточные функции будем обозначать верхним индексом « E ».

Следует отметить связь избыточной энергии Гиббса раствора и коэффициентов активности его компонентов:

$$\begin{aligned} G_m^E &= G_{m,реал} - G_{m,ид} = \\ &= x_A(\mu^*_A + RT \ln a_A) + x_B(\mu^*_B + RT \ln a_B) - \\ &- x_A(\mu^*_A + RT \ln x_A) + x_B(\mu^*_B + RT \ln x_B) = \\ &= x_A RT \ln (a_A/x_A) + x_B RT \ln (a_B/x_B) = \\ &= RT (x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B). \end{aligned}$$

Для идеального раствора, все избыточные функции равны нулю.

Большинство растворов являются неидеальными, причем отклонения от идеальности обусловлены и энтропийными, и энергетическими факторами. Однако существуют реальные растворы, которые отличаются от идеальных только или энтальпией, или энтропией смешения, а другие термодинамические функции совпадают с функциями идеального раствора. Такие растворы позволяют выяснить влияние лишь одного фактора отклонения от идеальности на

термодинамические свойства. Рассмотрим растворы, отличающиеся от идеального только тем, что их энтальпия смешения не равна нулю – *регулярные*, или *строго регулярные растворы*. С термодинамической точки зрения, раствор полностью охарактеризован, если известны зависимости его избыточных функций от состава. Для строго регулярного раствора, избыточная энергия Гиббса, отнесенная к 1 моль раствора, определяется выражением

$$G_m^E = w x_A x_B. \quad (17)$$

На основе уравнения (17) можно определить все термодинамические свойства строго регулярного раствора. В (17) фигурирует величина w , которая называется *энергией взаимодействия*. Это основной параметр теории строго регулярных растворов, именно она определяет их отклонения от идеальности. Энергия взаимодействия определяется энергией межмолекулярных взаимодействий в растворе:

$$w = u_{AB} - 1/2 u_{AA} - 1/2 u_{BB},$$

где u_{AB} , u_{AA} и u_{BB} – энергии парных взаимодействий между молекулами А – В, А – А и В – В соответственно. В настоящем разделе примем, что энергия взаимодействия w не зависит от температуры.

Задача. Функции смешения строго регулярного раствора

Условие. Исходя из выражения (17) избыточной энергии Гиббса смешения строго регулярного раствора, получите выражения его функций смешения.

Решение. Избыточная функция представляет собой разность между функциями смешения реального и соответствующего идеального растворов. Энергия Гиббса смешения идеального раствора определена формулой (16), и поэтому энергия Гиббса смешения для строго регулярного раствора

$$G_m^M = RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + w x_A x_B. \quad (18)$$

Другие функции смешения определим на основе соотношения (18).

$$\text{Энтродпия смешения } S_m^M = - \left. \frac{\partial G_m^M}{\partial T} \right|_p = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B).$$

$$\text{Объём смешения } V_m^M = \left. \frac{\partial G_m^M}{\partial p} \right|_T = 0.$$

$$\text{Энтальпия смешения } H_m^M = G_m^M + TS_m^M = w x_A x_B.$$

Мы получили, что строго идеальный раствор имеет такие же энтропию и объём смешения, как идеальный раствор, но отличается от него тем, что его энтальпия смешения не равна нулю. ■

Задача. Химические потенциалы и коэффициенты активности компонентов строго регулярного раствора. Условие. Получите выражения химических потенциалов и коэффициентов активности компонентов строго регулярного бинарного раствора.

Решение. Запишем выражение энергии Гиббса строго регулярного раствора, исходя из формулы энергии Гиббса смешения (18):

$$G_m = x_A(\mu_A^* + RT \ln x_A) + x_B(\mu_B^* + RT \ln x_B) + w x_A x_B, \quad (19)$$

$$G = n_A(\mu_A^* + RT \ln x_A) + n_B(\mu_B^* + RT \ln x_B) + (n_A + n_B)w x_A x_B. \quad (20)$$

Химические потенциалы можно определить на основе уравнения (19), с использованием формул разд. 8.3,

$$\mu_A = G_m - x_B \frac{dG_m}{dx_B}, \quad \mu_B = G_m + x_A \frac{dG_m}{dx_B}.$$

Другой способ состоит в использовании исходного определения химического потенциала,

$$\mu_A = \left. \frac{\partial G}{\partial n_A} \right|_{T, p, n_B}, \quad \mu_B = \left. \frac{\partial G}{\partial n_B} \right|_{T, p, n_A},$$

для чего необходимо выполнить дифференцирование выражения (20). Решим задачу именно этим способом. С учетом определения мольных долей

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B},$$

запишем выражение (20) как функцию числа молей компонентов:

$$G = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^* + RT \left(n_A \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} + n_B \ln \frac{n_B}{n_A + n_B} \right) + w \frac{n_A n_B}{n_A + n_B}. \quad (21)$$

Продифференцируем (21) по числу молей компонента А:

$$\begin{aligned} \mu_A &= \left. \frac{\partial G}{\partial n_A} \right|_{T,p,n_B} = \mu_A^* + RT (\ln n_A + 1 - \ln(n_A + n_B) - 1) + \\ &+ w \frac{n_B(n_A + n_B) - n_A n_B}{(n_A + n_B)^2} = \\ &= \mu_A^* + RT \ln x_A + w x_B^2. \end{aligned} \quad (22)$$

Аналогично,

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B + w x_A^2. \quad (23)$$

Сравнивая (22-23) с общим выражением химического потенциала в реальном растворе

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i = \mu_i^* + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i,$$

получим соотношения для коэффициентов активности компонентов строго регулярного раствора:

$$RT \ln \gamma_A = w x_B^2, \quad RT \ln \gamma_B = w x_A^2. \blacksquare$$

ГЛАВА 9. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

9.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИДА ДИАГРАММ НА ОСНОВЕ МИНИМИЗАЦИИ ЭНЕРГИИ ГИББСА СИСТЕМЫ

Вид диаграмм состояния двухкомпонентных систем можно определить на основе анализа зависимостей энергий Гиббса сосуществующих фаз от состава. «Используя термодинамику Гиббса, ученик Ван-дер-Ваальса Г. Б. Розебом провел геометрическую классификацию фазовых диаграмм (1892 г.) и установил для бинарных систем 32 типа диаграмм, исчерпывающих в пределах известной системы все возможные случаи, многие из которых не были зафиксированы экспериментально в то время (впоследствии все случаи были найдены)» (Герасимов, Гейдерих, 1980).

Принципы анализа зависимостей энергии Гиббса от состава и определения вида фазовых диаграмм по Розебому:

- 1) Основным принципом является то, что энергия Гиббса системы должна при данном составе иметь наименьшее возможное значение. При этом минимум может соответствовать существованию как одной фазы, так и механической смеси нескольких фаз. Энергия Гиббса механической смеси двух фаз является прямой линией, которая соединяет точки, отвечающие составу и энергии Гиббса сосуществующих фаз (например, мольная энергия Гиббса смеси двух чистых компонентов $G_{\text{мех.смеси}} = x_1\mu_1^* + x_2\mu_2^*$). Все это приводит к тому, что зависимость энергии Гиббса двухкомпонентной системы от состава всегда должна быть выпуклой вниз.¹
- 2) Химические потенциалы компонентов в какой-либо фазе равны отрезкам, которые отсекает на осях ординат касательная к зависимости энергии Гиббса этой фазы от состава. Поэтому две фазы α и β находятся в равновесии, когда к зависимостям их мольной энергии Гиббса от состава, $G^\alpha(x_2)$ и $G^\beta(x_2)$, можно провести общую касатель-

¹ Состав двухкомпонентной системы будем определять мольной долей второго компонента, которая обозначается x_2 или x .

ную. Если одна из фаз – чистый компонент, то фазовому равновесию раствора и чистого компонента отвечает случай, когда касательная к графику $G(x_2)$ для раствора проходит через точку на оси ординат, соответствующую химическому потенциалу чистого компонента.

3) Если температура системы повышается, то зависимости $G(x_2)$ сдвигаются вниз (если понижается, то вверх). При этом наиболее медленно движется зависимость $G(x_2)$ для твердых веществ, быстрее – для жидкости, и еще быстрее – для газа. Это обусловлено тем, что $\partial G/\partial T = -S < 0$, причем $0 < S_{\text{тв.}} < S_{\text{жидк.}} < S_{\text{газ.}}$.

9.2. ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ПРИ НЕОГРАНИЧЕННОЙ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ В ОБЕИХ ФАЗАХ

9.2.1. Анализ зависимостей энергии Гиббса от состава

Рассмотрим в бинарной системе фазовые переходы «твердое тело – жидкость», или «жидкость – газ» в том случае, когда имеет неограниченная взаимная растворимость в обеих сосуществующих фазах. Поскольку наиболее часто такая ситуация имеет место при равновесии между жидким раствором и парами, примем для фаз обозначения «L» – жидкость, и «G» – газовая фаза (пар). Выясним связь между ходом зависимостей энергии Гиббса от состава фазы и видом диаграмм состояния (см. рис. 46). При постоянных T и p , зависимость $G(x_2)$ для какой-либо фазы имеет вид непрерывной линии, выпуклой вниз, причем точки её пересечения с осями ординат дают химические потенциалы чистых компонентов. Пусть температура системы повышается, а давление все время остается постоянным, $p = \text{const}$.

При низкой температуре T_1 , которая ниже температур кипения чистых компонентов и их растворов, энергия Гиббса жидкости меньше энергии Гиббса паровой фазы при всех составах. Это соответствует тому, что термодинамически стабильна и может существовать только жидкая фаза.

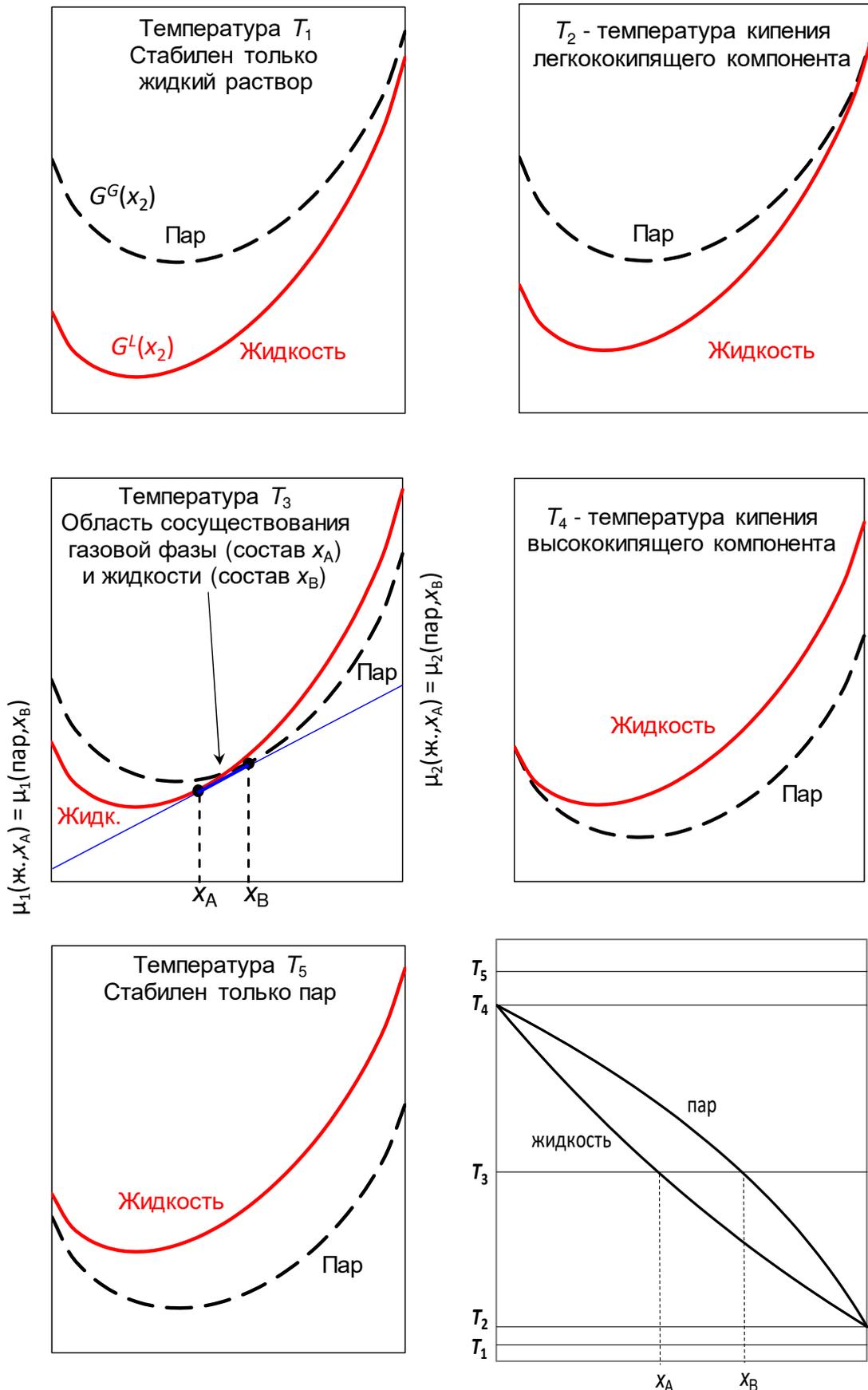


Рис. 46. Зависимости энергии Гиббса от состава при различных температурах и диаграмма кипения системы с неограниченной растворимостью

Когда температура возрастает, кривые $G^L(x_2)$ и $G^G(x_2)$ смещаются вниз, причем быстрее движется зависимость $G^G(x_2)$ для паровой фазы. При достижении температуры кипения легкокипящего компонента T_2 ($T_2 > T_1$), зависимости $G^L(x_2)$ и $G^G(x_2)$ касаются в одной точке при $x_2 = 1$. Следовательно, в этой точке имеет место условие фазового равновесия $\mu_2^*(\text{ж.}) = \mu_2^*(\text{пар})$. Это отвечает сосуществованию жидкой и паровой фаз чистого компонента 2, то есть его кипению. При всех других составах, термодинамически стабильна только жидкая фаза. Точку сосуществования двух фаз ($T_2, x_2 = 1$) наносим на диаграмму в координатах $T - x_2$.

По мере дальнейшего возрастания температуры мы переходим в область, где возможно взаимное существование жидкой и паровой фаз. Например, при температуре T_3 , к кривым $G^L(x_2)$ и $G^G(x_2)$ можно провести общую касательную: она касается графика $G^L(x_2)$ в точке состава $x_2 = x_A$, $G^G(x_2)$ – в точке $x_2 = x_B$. Это значит, что в интервале составов $x_2 = [x_A, x_B]$ выполняются условия фазового равновесия $\mu_1(\text{ж.}, x_2 = x_A) = \mu_1(\text{пар}, x_2 = x_B)$, $\mu_2(\text{ж.}, x_2 = x_A) = \mu_2(\text{пар}, x_2 = x_B)$ – жидкая фаза состава x_A и паровая фаза состава x_B находятся в равновесии друг с другом, и наименьшую возможную энергию Гиббса имеет их механическая смесь. Общая зависимость энергии Гиббса системы от состава определяется из требования минимальности и выпуклости вниз, и состоит из трех участков: при $x_2 < x_A$ наименьшую энергию имеет жидкая фаза – она является термодинамически стабильной; в диапазоне $x_2 = [x_A, x_B]$ наименьшая энергия реализуется при совместном существовании жидкой (состава $x_2 = x_A$) и паровой (состава $x_2 = x_B$) фаз; при $x_2 > x_B$ минимум энергии обеспечивает паровая фаза. На диаграмму в координатах $T - x_2$ наносим точки (T_3, x_A) и (T_3, x_B) , отвечающие сосуществующим фазам в двухфазной области и определяющие границу между одно- и двухфазной областями. При другой температуре положение общей касательной изменится, соответственно поменяются и составы сосуществующих фаз.

При переходе к температуре кипения высококипящего компонента T_4 , зависимости $G^L(x_2)$ и $G^G(x_2)$ касаются друг друга в одной точке $x_2 = 0$, отвечающей кипению чистого вещества 1. Отмечаем точку $(T_4, x_2 = 0)$ на диаграмме. Только в этой точке жидкая и пар существуют вместе; при всех других составах стабильной будет паровая фаза.

Для еще более высокой температуры T_5 , энергия Гиббса паровой фазы при всех составах меньше энергии Гиббса жидкости, то есть, возможно существование только пара. Диаграмма кипения двухкомпонентной системы, соответствующая рассмотренному ходу зависимостей $G^L(x)$ и $G^G(x)$, приведена на заключительной иллюстрации рис. 46. Аналогично выполняется анализ других типов диаграмм состояния двухкомпонентных систем.

9.2.2 Расчет фазовой диаграммы

Мы рассматриваем фазовые переходы «твердое тело – жидкость», или «жидкость – газ» при неограниченной взаимной растворимости в обеих фазах. Будем считать, что образуются идеальные растворы. Как отмечено выше, наиболее часто такая ситуация встречается при равновесии «жидкий раствор – пар», и поэтому для фаз приняты обозначения «L» жидкость, и «G» – газовая фаза (пар). Температуры кипения чистых компонентов 1 и 2 обозначим соответственно T_1 и T_2 , энтальпии испарения – $\Delta_{\text{исп}}H_1$ и $\Delta_{\text{исп}}H_2$.

Условия фазового равновесия (при постоянном давлении $p = \text{const}$) между компонентом 1 в растворе и в газовой фазе имеют вид

$$\mu_1^L(T, x_1^L) = \mu_1^G(T, x_1^L),$$

или

$$\mu_1^{*L}(T) + RT \ln x_1^L = \mu_1^{*G}(T) + RT \ln x_1^G. \quad (1)$$

В Главе 7, стр. 187, показано, что химические потенциалы чистого вещества при температурах T и T_1 связаны соотношениями:

$$\mu_1^{*L}(T) \cong \mu_1^{*L}(T_1) - S_1^L(T - T_1), \quad (2)$$

$$\mu_1^{*G}(T) \cong \mu_1^{*G}(T_1) - S_1^G(T - T_1), \quad (3)$$

где S_1^L и S_1^G – это мольные энтропии чистого компонента 1 в жидком и газообразном состоянии, при температуре T_1 . Подставим формулы (2-3) в (1) и будем иметь

$$\begin{aligned} \mu_1^{*L}(T_1) - S_1^L(T - T_1) + RT \ln x_1^L &= \mu_1^{*G}(T_1) - S_1^G(T - T_1) + RT \ln x_1^G \Rightarrow \\ \Rightarrow -S_1^L(T - T_1) + RT \ln x_1^L &= -S_1^G(T - T_1) + RT \ln x_1^G \Rightarrow \\ \Rightarrow RT \ln (x_1^G/x_1^L) &= \Delta_{исп}S_1(T - T_1). \end{aligned} \quad (4)$$

В выражении (4) $\Delta_{исп}S_1 = S_1^G - S_1^L$ – энтропия испарения чистого компонента 1 при его температуре кипения T_1 . При получении равенства (4) учтено условие фазового равновесия между жидкой и газовой фазой чистого вещества 1 при его температуре кипения T_1 : $\mu_1^{*L}(T_1) = \mu_1^{*G}(T_1)$. Энтропия и энтальпия испарения чистого вещества при его температуре кипения T_1 связаны соотношением

$\Delta_{исп}S_1 = \Delta_{исп}H_1/T_1$. В результате, получаем из (4):

$$\begin{aligned} \ln \frac{x_1^G}{x_1^L} &= -\frac{\Delta_{исп}H_1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right), \\ \ln \frac{1-x_2^G}{1-x_2^L} &= -\frac{\Delta_{исп}H_1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

Аналогично имеем для равновесия компонента 2

$$\ln \frac{x_2^G}{x_2^L} = -\frac{\Delta_{исп}H_2}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (6)$$

Соотношения (5-6) описывают связь между температурой кипения раствора и составом жидкости (состав определяется мольной долей второго компонента x_2^L) и пара (определяется величиной x_2^G).

Из формул (5-6) нетрудно получить формулы зависимостей $x_2^L(T)$ и $x_2^G(T)$ в явном виде:

$$x_2^L = \frac{\exp \left[-\frac{\Delta_{исп}H_1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right] - 1}{\exp \left[-\frac{\Delta_{исп}H_1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right] - \exp \left[-\frac{\Delta_{исп}H_2}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2} \right) \right]}, \quad (7)$$

$$x_2^G = \frac{\exp\left[-\frac{\Delta_{исп}H_2}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \cdot \left(\exp\left[-\frac{\Delta_{исп}H_1}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)\right] - 1\right)}{\exp\left[-\frac{\Delta_{исп}H_1}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)\right] - \exp\left[-\frac{\Delta_{исп}H_2}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2}\right)\right]}. \quad (8)$$

Соотношение (7) описывает зависимость состава жидкого раствора от его температуры кипения. Соотношение (8) определяет аналогичную зависимость состава пара от температуры кипения жидкости. Графики функций (7) и (8) составляют фазовую диаграмму рассматриваемой бинарной системы.

Задача. Условие. Постройте диаграмму кипения двухкомпонентной системы бензол – толуол, если и в жидкой, и в газовой фазах имеет место неограниченная взаимная растворимость, и образуются идеальные растворы.

	$T_{кип.}, K$	$\Delta_{исп}H,$ кДж/моль
бензол	353.24	30770
толуол	383.75	37990

Решение. С помощью (7), рассчитаем зависимость состава жидкости x_2^L от температуры кипения жидкого раствора, и построим её в виде графика $T(x_2^L)$. Это нижняя линия А на рис. 47. Область ниже линии А отвечает гомогенной жидкости, в области выше линии А возможно существование как одной газовой фазы (однородной смеси паров), так и двух фаз – пара и жидкости, поскольку выкипание жидких растворов происходит не при постоянной температуре, а в некотором интервале температур.

Зависимость состава газа x_2^G от температуры кипения жидкого раствора рассчитаем с помощью формулы (8), и построим её в виде графика $T(x_2^G)$ – линия В на рис. 47. Область выше линии В отвечает гомогенной газовой фазе, в области ниже В, возможно существование как одной жидкой фазы, так и двух фаз – жидкости и пара. Объединяя выкладки, приходим к выводу, что область ниже линии А соответствует гомогенному жидкому раствору, выше линии В – гомогенному пару (газовой фазе), область между линиями

А и В отвечает сосуществованию двух фаз – жидкости и пара. Полученная диаграмма показана на рис. 47. ■

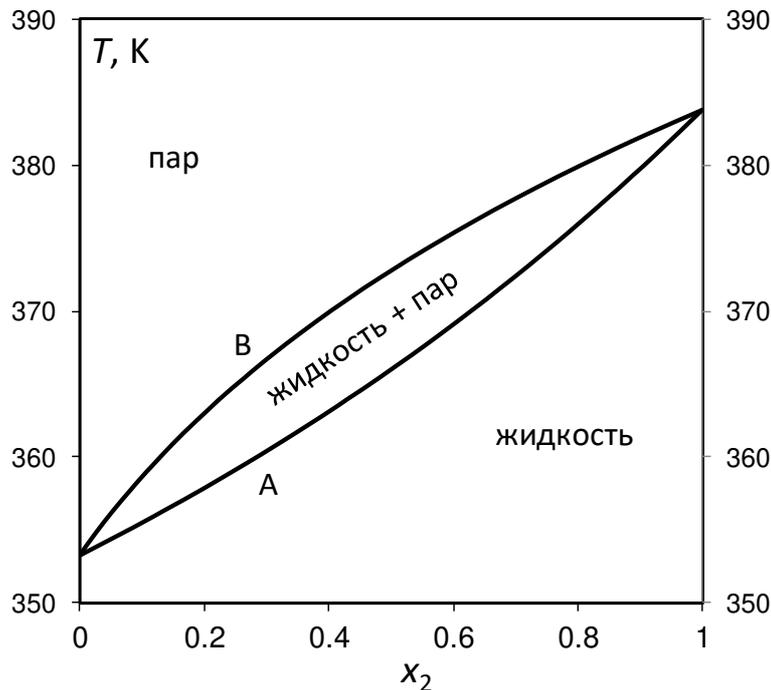


Рис. 47. Диаграмма кипения системы бензол - толуол (двухкомпонентная система с неограниченной взаимной растворимостью и в жидкой, и в газовой фазах)

9.3. ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ПРИ НЕОГРАНИЧЕННОЙ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ В ЖИДКОСТИ И ОТСУТСТВИИ РАСТВОРИМОСТИ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

9.3.1. Анализ зависимостей энергии Гиббса от состава

Рассмотрим плавление двухфазной системы (при $p = \text{const}$) в случае, когда в жидкой фазе имеет место неограниченная взаимная растворимость, а в твердом состоянии растворы не образуются и кристаллизуются чистые компоненты. Графики зависимостей энергии Гиббса твердой и жидкой фаз от состава показаны на рис. 48 при различных температурах. Зависимость $G(x_2)$ для жидкой фазы (жидкие растворы) имеет вид линии, выпуклой вниз. Точки её пересечения с осями ординат дают химические потенциалы чистых жидких компонентов. Для твердой фазы (смесь кристаллов чистых

веществ) график $G(x_2)$ представляется прямой линией, соединяющей точки, отвечающие химическим потенциалам чистых твердых компонентов.

При достаточно низкой температуре T_1 , энергия Гиббса смеси кристаллов меньше энергии Гиббса жидкого раствора при всех составах – возможно существование только смеси кристаллов. При повышении температуры, зависимости $G^S(x_2)$ и $G^L(x_2)$ смещаются вниз, причем быстрее движется зависимость $G^L(x_2)$ для жидкой фазы.

При некоторой температуре T_2 произойдет касание графика $G^L(x_2)$ и линии $G^S(x_2)$ в точке $x_2 = x_Э$. С учетом того, что касательная к графику $G^L(x_2)$ совпадает с линией зависимости $G^S(x_2)$, в точке $x_2 = x_Э$ одновременно выполняются условия фазового равновесия $\mu_1^*(\text{тв.}, x_2 = 0) = \mu_1(\text{в жидк. р-ре, } x_2 = x_Э)$ и $\mu_2^*(\text{тв.}, x_2 = 1) = \mu_2(\text{в жидк. р-ре, } x_2 = x_Э)$. Это значит, что при температуре T_2 возможно существование жидкого раствора (расплава) состава $x_2 = x_Э$ в равновесии с обоими чистыми твердыми компонентами 1 и 2; при этом температура T_2 является самой низкой, при которой в системе может образоваться расплав. Мы наносим найденную точку фазового равновесия $(T_2, x_2 = x_Э)$ на диаграмму в координатах $T - x_2$.

При более высокой температуре T_3 могут реализовываться два случая фазового равновесия:

$\mu_1^*(\text{тв.}, x_2 = 0) = \mu_1(\text{в жидк. р-ре, } x_2 = x_A)$ – расплав состава $x_2 = x_A$ находится в равновесии с кристаллами компонента 1;

$\mu_2^*(\text{тв.}, x_2 = 1) = \mu_2(\text{в жидк. р-ре, } x_2 = x_B)$ – расплав состава $x_2 = x_B$ находится в равновесии с кристаллами компонента 2.

Общую зависимость энергии Гиббса системы от состава определяем из условий минимальности и выпуклости вниз: при $x_2 < x_A$ наименьшую энергию имеет двухфазная смесь жидкого расплава с мольной долей $x_2 = x_A$ и кристаллов компонента 1; в диапазоне $x_2 = [x_A, x_B]$ наименьшей энергии отвечает жидкий раствор; при $x_2 > x_B$ минимум энергии обеспечивает двухфазная смесь жидкого расплава с мольной долей $x_2 = x_B$ и кристаллов компонента 2.

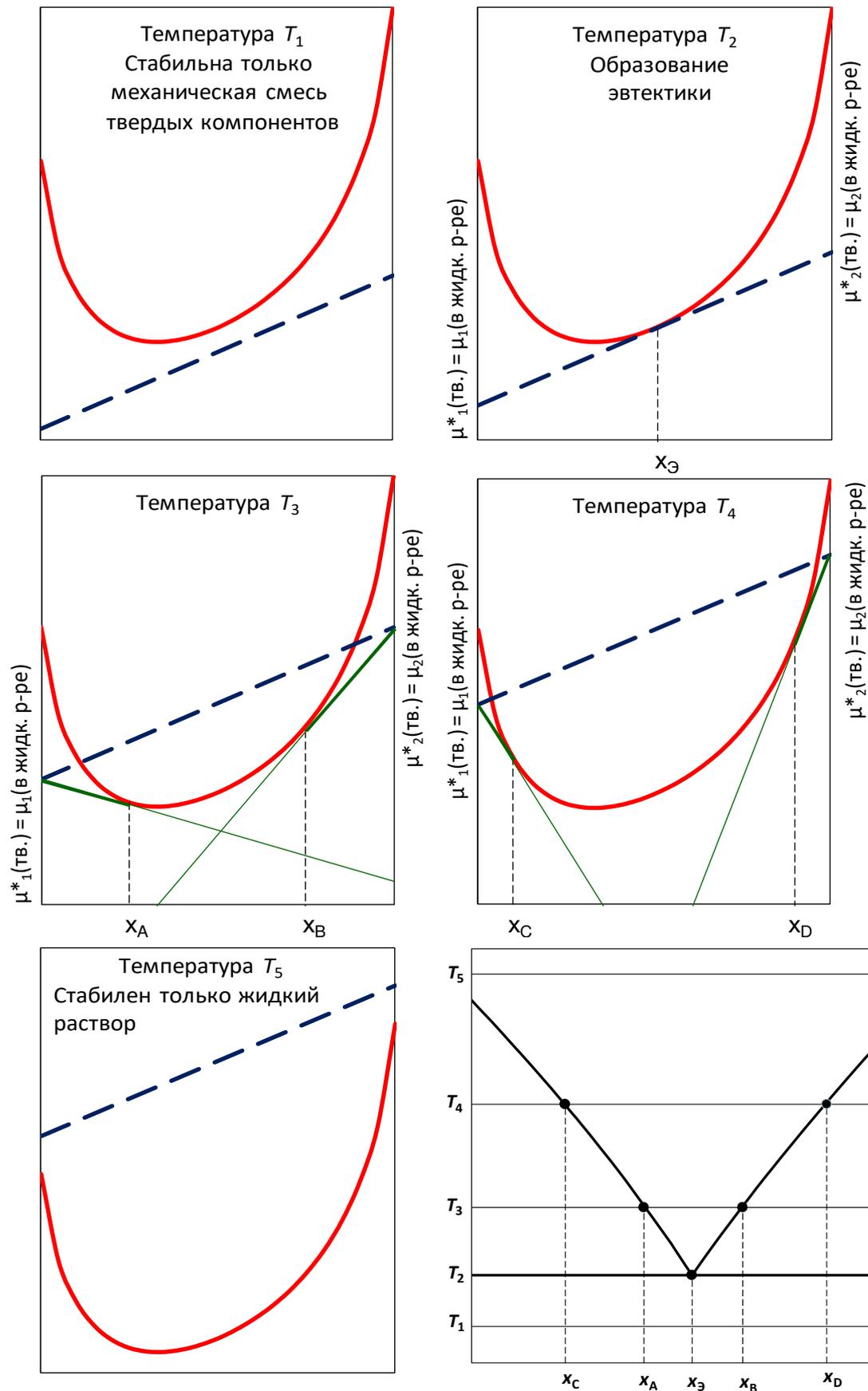


Рис. 48. Зависимости энергии Гиббса от состава при различных температурах и соответствующая диаграмма плавления системы с простой эвтектикой.

На диаграмму в координатах $T - x_2$ наносим точки (T_3, x_A) и (T_3, x_B) , отвечающие составу жидкой фазы в равновесии с кристаллами, и являющиеся границей между одно- и двухфазной областями. При несколько другой температуре T_4 поменяются составы жидкой фазы, находящейся в равновесии с кристаллами.

По мере дальнейшего нагревания системы, будет достигнута такая температура (T_5), когда энергия Гиббса расплава меньше энергии смеси твердых фаз при всех составах – термодинамически стабильной является только жидкая фаза.

Диаграмм плавкости нашей системы (рис. 48) имеет характерный вид – это так называемая *диаграмма с простой эвтектикой*. *Эвтектической* является точка (T_2, x_E) . *Эвтектическая смесь* имеет состав $x_2 = x_E$ и может существовать как жидкий раствор или смесь кристалликов компонентов 1 и 2. *Свойства эвтектики*: в эвтектической точке расплав может находиться в равновесии с кристаллами обоих компонентов; температура эвтектики является самой низкой температурой, при которой в системе возможно существование жидкой фазы (самая низкая температура плавления); при кристаллизации эвтектической смеси состав расплава не изменяется, и суммарный состав твердых фаз (смеси кристалликов обоих компонентов) такой же, как расплава; из-за этого кристаллизация и плавление эвтектической смеси происходит при постоянной температуре, аналогично кристаллизации – плавлению чистого вещества.

9.3.2 Расчет фазовой диаграммы

Рассмотрим бинарную систему, где в жидком состоянии имеет место неограниченная взаимная растворимость компонентов с образованием идеального раствора, а в твердом состоянии, наоборот, компоненты полностью нерастворимы друг в друге, и образуют отдельные фазы. Температуры плавления чистых компонентов 1 и 2 обозначим соответственно T_1 и T_2 , энтальпии плавления – $\Delta_{пл}H_1$ и $\Delta_{пл}H_2$.

Условия фазового равновесия между компонентом 1 в растворе и его кристаллами имеют вид (равновесие при постоянном давлении, $p = \text{const}$)

$$\mu_1^L(T, x_1^L) = \mu_1^{*S}(T). \quad (9)$$

Как показано в Главе 7, разд. 7.2.1, решение уравнения (9), при учете условия фазового равновесия при плавлении чистого компонента (1), $\mu_1^{*L}(T_1) = \mu_1^{*S}(T_1)$, приводит к выражению (уравнение Шредера)

$$\ln x_1^L = -\frac{\Delta_{пл}H_1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (10)$$

которое описывает связь между температурой T кристаллизации компонента 1 из раствора, и его мольной долей в растворе x_1^L . Аналогично, для кристаллизации компонента 2 получается соотношение

$$\ln x_2^L = -\frac{\Delta_{пл}H_2}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (11)$$

Будем определять состав системы, указывая x_2 – мольную долю второго компонента. Тогда зависимость температуры кристаллизации от состава для первого компонента определяется формулой

$$\ln (1 - x_2^L) = -\frac{\Delta_{пл}H_1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (12)$$

для второго компонента – формулой (11).

Формулы (11-12) являются уравнениями линий на фазовой диаграмме плавления двухкомпонентной системы, которые отделяют области гомогенного жидкого раствора от двухфазной области «раствор – кристаллы». Таким образом, формулы (11-12) позволяют получить фазовую диаграмму путем расчета.

Задача. Условие. Постройте диаграмму плавления двухкомпонентной системы бензол – п-ксилол,

	$T_{пл.}, \text{К}$	$\Delta_{пл}H,$ кДж/моль
бензол	278.68	9952
п-ксилол	286.45	16790

если в жидкой фазе имеет место неограниченная взаимная растворимость и образуется идеальный раствор, в твердом состоянии компоненты взаимно нерастворимы.

Решение. Преобразуем уравнение Шредера (12) к виду

$$(1 - x_2^L) = \exp \left[-\frac{\Delta_{nl} H_1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right]. \quad (13)$$

С помощью (13), рассчитаем зависимость x_2^L от температуры кристаллизации 1-го компонента (бензола) из раствора. Представим эту зависимость в виде графика $T(x_2^L)$. Аналогично, исходя из уравнения (полученного из (11))

$$x_2^L = \exp \left[-\frac{\Delta_{nl} H_2}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2} \right) \right], \quad (14)$$

построим график зависимости температуры кристаллизации 2-го компонента (*n*-ксилола) от x_2^L . Полученные графики показаны на рис. 49. Они пересекаются в эвтектической точке. Её температуру $T_Э$ можно найти решением уравнения

$$1 - \exp \left[-\frac{\Delta_{nl} H_1}{R} \left(\frac{1}{T_Э} - \frac{1}{T_1} \right) \right] = \exp \left[-\frac{\Delta_{nl} H_2}{R} \left(\frac{1}{T_Э} - \frac{1}{T_2} \right) \right].$$

Состав эвтектики (значение $x_2^{L_Э}$) можно получить, подставив величину $T_Э$ в любую из формул (13) или (14).

При построении диаграммы состояния следует учитывать, что фазовое равновесие «раствор – кристаллы» имеет место только в интервалах от температур плавления чистых компонентов до температуры эвтектики (разд. 9.3.1). Поэтому участки графиков $T(x_2^L)$ ниже температуры эвтектики (ниже точки пересечения) надо отбро-

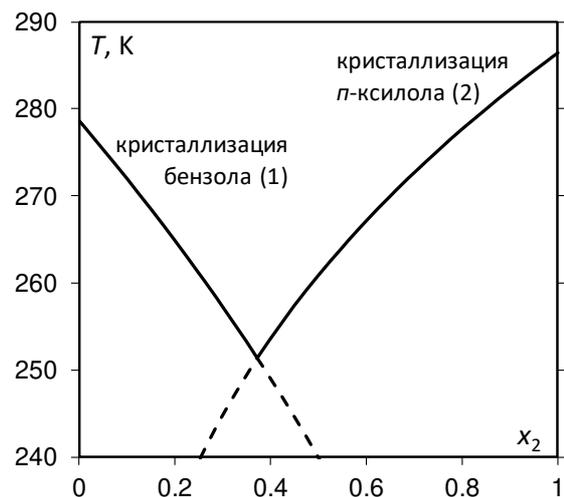


Рис. 49. Зависимости температур кристаллизации бензола и *n*-ксилола от мольной доли *n*-ксилола в расплаве

суть. Оставшиеся участки графиков (сплошные линии) представляют *линии ликвидуса*. Дополнительно, проведем через эвтектическую точку горизонтальную линию. Это *линия солидуса*, она отделяет область гетерогенной смеси твердых кристаллов 1 и 2 от областей сосуществования твердых кристаллов одного из компонентов и жидкого раствора.² Полученная диаграмма показана на рис. 50. ■



Рис. 50. Диаграмма плавления системы бензол – п-ксилол (двухкомпонентная система с простой эвтектикой, при неограниченной растворимости в жидкой фазе и отсутствием растворимости в твердом состоянии)

Следует отметить, что расчет фазовых диаграмм в общем случае весьма сложен и требует наличия соответствующей справочной термодинамической информации. Более распространено построение фазовых диаграмм на основе экспериментальных данных. Наиболее простым и надежным методом является получение фазовых диаграмм из экспериментальных кривых охлаждения. Для

² По определению, на диаграммах плавления *линия ликвидуса* представляет зависимость от состава температуры начала выделения твердых кристаллов из жидкой фазы. *Линия солидуса* описывает зависимость от состава температуры окончания кристаллизации при охлаждении (или температуры начала плавления при нагреве).

этого анализируют кривые охлаждения смесей различного состава – зависимости их температуры от времени охлаждения. При кристаллизации чистых веществ на кривой охлаждения наблюдается горизонтальный участок. Для системы с простой эвтектикой (рис. 51), началу выпадения кристаллов одного из компонентов отвечает излом на кривой, кристаллизации эвтектики соответствует горизонтальный участок. Построение фазовой диаграммы с помощью кривых охлаждения проиллюстрировано на рис. 51.

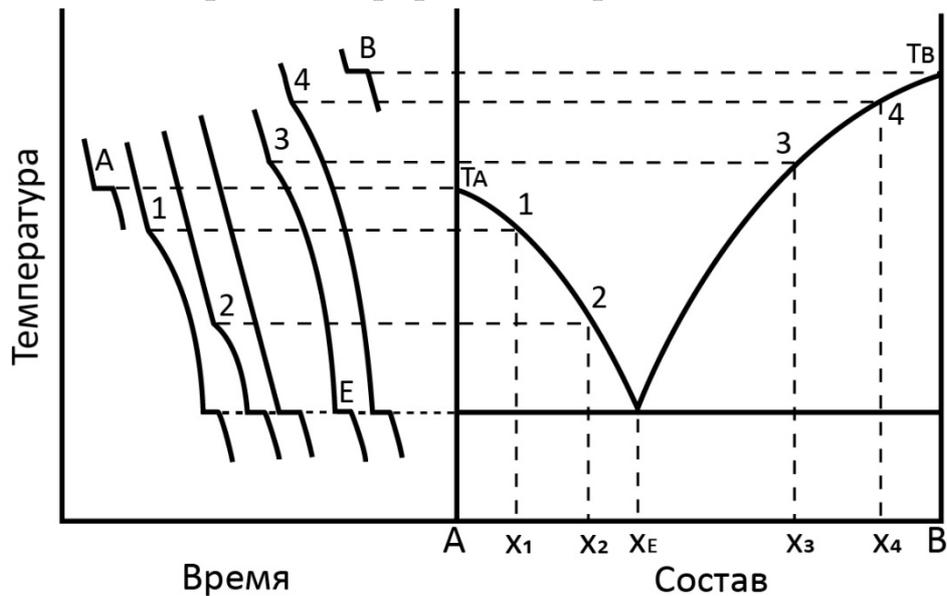


Рис. 51. Построение диаграммы плавления с простой эвтектикой исходя из экспериментальных кривых охлаждения

9.4. ТИПЫ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

В данном разделе рассмотрены характерные фазовые диаграммы температура – состав двухкомпонентных систем для распространенной ситуации, когда в высокотемпературной фазе (газообразной или жидкой) имеет место неограниченная взаимная растворимость, а в низкотемпературной фазе возможно как отсутствие растворимости, так и образования растворов в ограниченной области или во всем диапазоне изменения состава. Как правило, диаграммы состояния систем с двумя компонентами ($K = 2$) изображаются при условии постоянства давления ($p = \text{const}$), и поэтому правило фаз Гиббса ($C + \Phi = K + 2$) принимает вид

$$C + \Phi = 3,$$

где C – число термодинамических степеней свободы, Φ – число фаз.

Простейшие диаграммы при неограниченной растворимости или отсутствии растворимости в низкотемпературной фазе (без образования химического соединения) обсуждались в разд. 9.2 и 9.3.

Рассмотрим диаграммы плавления в случае, когда компоненты А и В образуют химическое соединение, причем в твердом состоянии взаимная растворимость отсутствует. Образованию устойчивого химического соединения, которое при плавлении не разлагается и переходит в жидкость такого же состава (*конгруэнтное плавление*), отвечает максимум температуры плавления на диаграмме (см. рис. 52-54). Если соединение частично диссоциировано в жидкой фазе, максимум несколько сглаживается. Вертикальная линия, отвечающая соединению (A_2B на рис. 52, Mg_2Si на рис. 53, $H_2O_2 \cdot 2H_2O$ на рис. 54), разделяет диаграмму на две части, представляющие собой диаграммы плавления с простой эвтектикой для смеси этого соединения и одного из компонентов.

Диаграммы, соответствующие образованию химического соединения, которое разлагается ниже температуры его плавления (*инконгруэнтное плавление*), показаны на рис. 55-57.

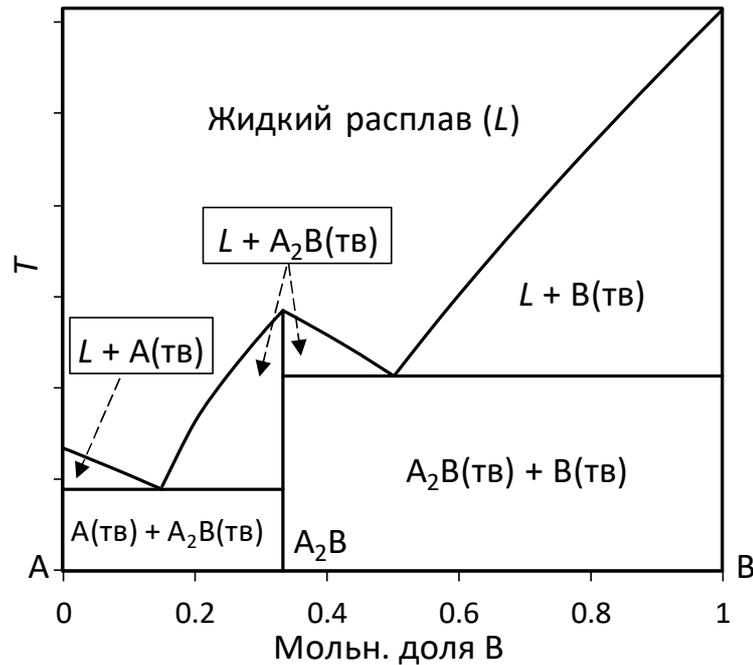


Рис. 52. Фазовая диаграмма системы А – В, образующей химическое соединение A_2B , плавящееся конгруэнтно

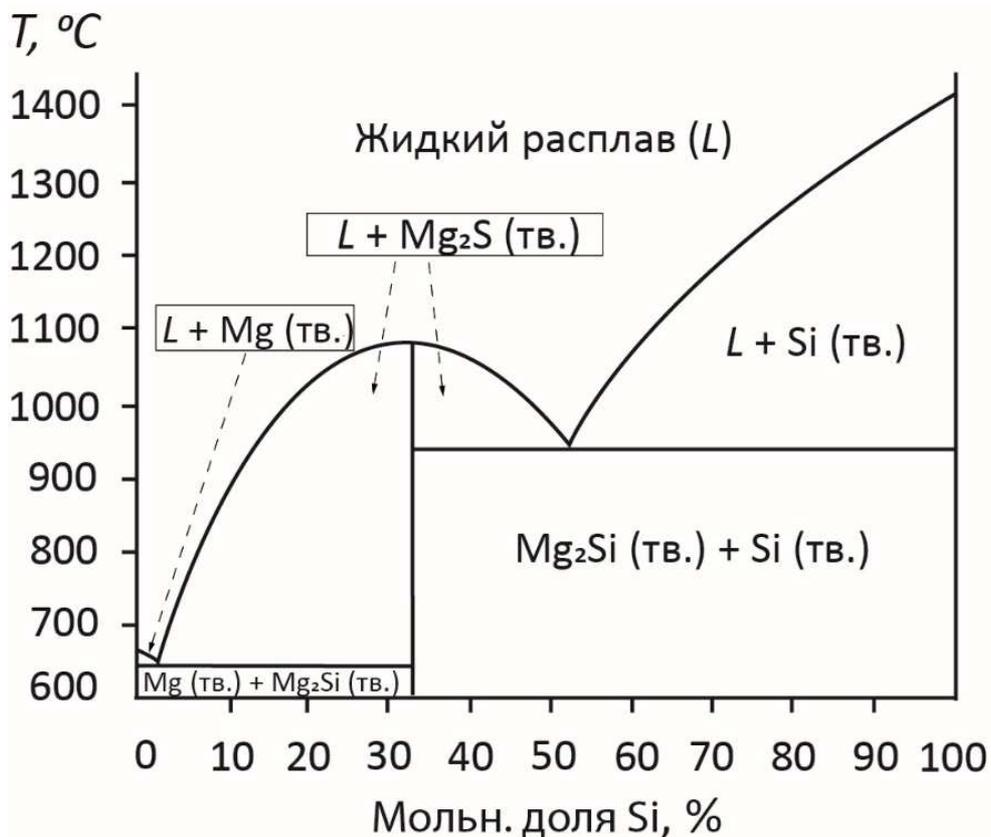


Рис. 53. Фазовая диаграмма системы Mg – Si с образованием соединения Mg_2Si , плавящегося конгруэнтно (Справочник под ред. Н.П. Лякишева, 2001)

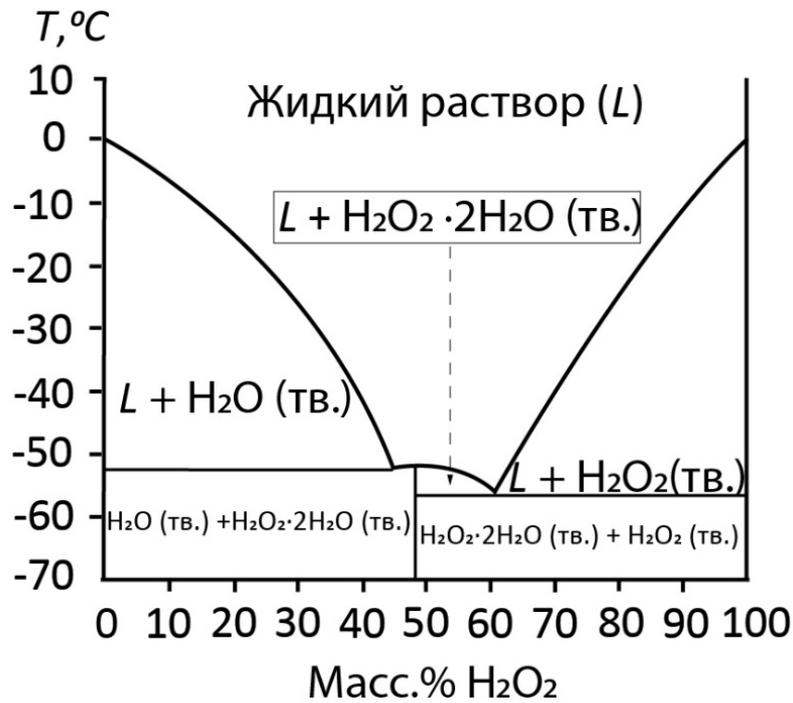


Рис. 54. Фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$ с образованием кристаллогидрата $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, плавящегося конгруэнтно (Foley, Giguère 1951)

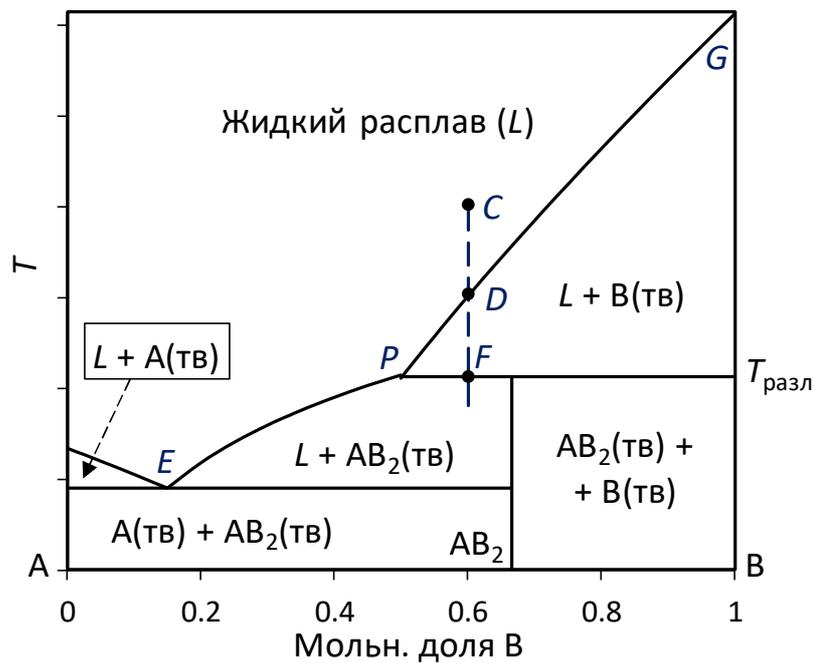


Рис. 55. Фазовая диаграмма системы А – В, образующей химическое соединение AB_2 , плавящееся инконгруэнтно

Рассмотрим процессы при охлаждении жидкого расплава, начальное состояние которого определяется фигуративной точкой C на рис. 55. При пересечении линии ликвидуса (PG) в фигуративной точке D и дальнейшем понижении температуры происходит кристаллизация твердого компонента B , а состав жидкого расплава изменяется соответственно движению вдоль ликвидуса от D к P , при этом система моновариантна (число термодинамических степеней свободы $C = 1$). Горизонталь ($P T_{\text{разл}}$) отвечает температуре разложения ($T_{\text{разл}}$) химического соединения AB_2 ; ниже этой температуры AB_2 устойчиво. При достижении линии ($P T_{\text{разл}}$) в точке F начинается *перитектическая реакция* образования твердого соединения AB_2 из кристаллов B и расплава L перитектического состава (отвечающего точке P): $L + B(\text{тв.}) \rightleftharpoons AB_2(\text{тв.})$. В ходе реакции присутствуют три фазы, и система невариантна ($C = 0$). В данном случае $B(\text{тв.})$ находится в недостатке и полностью превращается в $AB_2(\text{тв.})$. По завершении реакции (в точке F), в системе остаются расплав перитектического состава и кристаллы AB_2 , система моновариантна ($C = 1$). При дальнейшем понижении температуры выпадают кристаллы AB_2 , а состав расплава изменяется согласно линии ликвидуса (PE). При достижении температуры эвтектики (точка E) оставшийся расплав превращается в эвтектическую смесь кристаллов $A(\text{тв.}) + AB_2(\text{тв.})$.

Фигуративная точка P называется *перитектической*, в ней могут одновременно находиться в равновесии три фазы: жидкий расплав и кристаллы компонента B и соединения AB_2 , причем при изменении температуры число твердых фаз уменьшается на единицу. В эвтектической точке (фигуративная точка E) расплав также находится в равновесии с двумя твердыми фазами (в данном случае, $A(\text{тв.})$ и $AB_2(\text{тв.})$), однако если температура понижается, то две твердые фазы остаются и исчезает жидкость, если повышается – остается только жидкость, а твердые фазы уходят. В двухкомпонентных системах любые трехфазные равновесия являются либо эвтектическими, либо перитектическими.

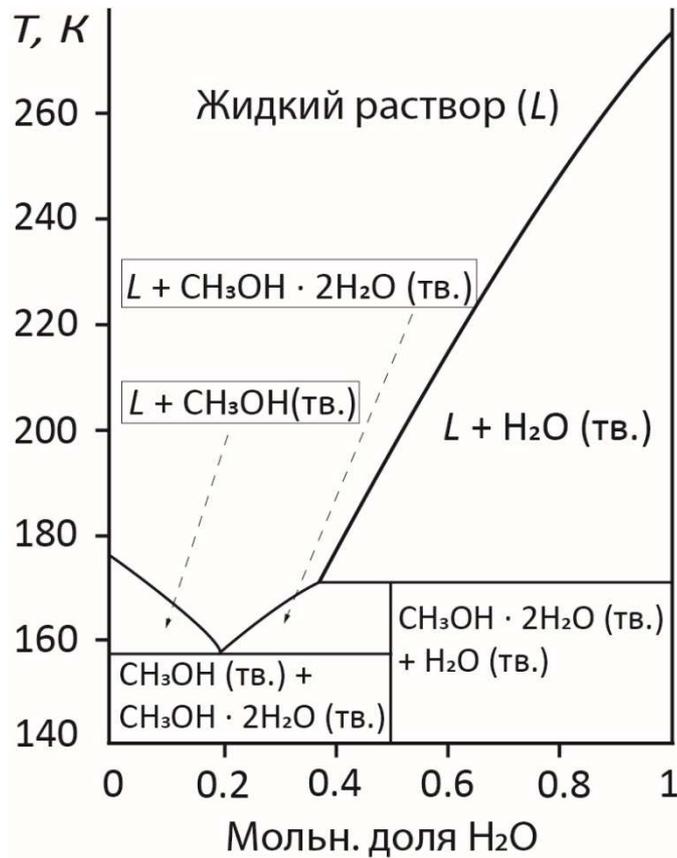


Рис. 56. Фазовая диаграмма системы $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ с образованием кристаллогидрата $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, плавящегося инконгруэнтно (Bevan e.a. 1979)

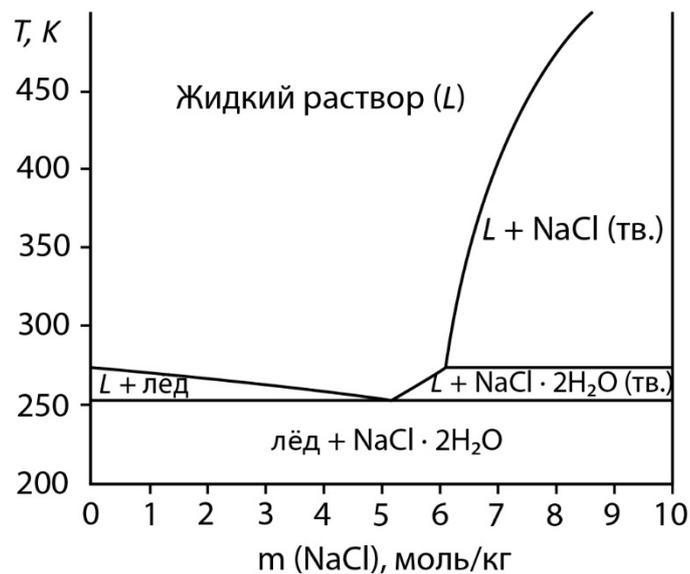


Рис. 57. Часть фазовой диаграммы системы $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ с образованием кристаллогидрата $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, плавящегося инконгруэнтно (Li e.a. 2016) (соединению $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отвечает значение $m(\text{NaCl}) = 28$ моль/кг; линия $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и область твердой смеси $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ не показаны)

Фазовые диаграммы систем при неограниченной взаимной растворимости и в высоко-, и в низкотемпературной фазах (без образования химического соединения) представлены на рис. 58-62. Характерный вид простейшей диаграммы кипения неограниченно смешивающихся жидкостей показан на рис. 58. Подобная диаграмма позволяет разделить жидкую смесь на чистые компоненты путем фракционной перегонки или ректификации. В системах с неограниченной растворимостью распространено образование *азеотропных растворов (азеотропов)* – жидких смесей, имеющих одинаковый состав равновесных жидкой и газовой фаз. Азеотропные растворы невозможно разделить путем перегонки (при постоянном давлении), поскольку получается конденсат того же состава, что и исходный раствор; поэтому их называют *нераздельнокипящими*. Азеотропы возникают только в неидеальных растворах, причем достаточно весьма малых отклонений от идеальности. Примеры диаграмм кипения систем с азеотропами показаны на рис. 59-60. На зависимостях температуры от состава наблюдается либо минимум температуры кипения («положительный азеотроп»), либо максимум («отрицательный азеотроп»). Азеотропы образуются примерно в половине всех изученных бинарных жидких смесей, причем примерно в 93% случаев наблюдается минимум температуры кипения.

Образование азеотропов с максимумом температуры кипения характерно для водных растворов сильных кислот. Ниже приведен состав некоторых таких азеотропов (масс.%) и температуры кипения при атмосферном давлении.

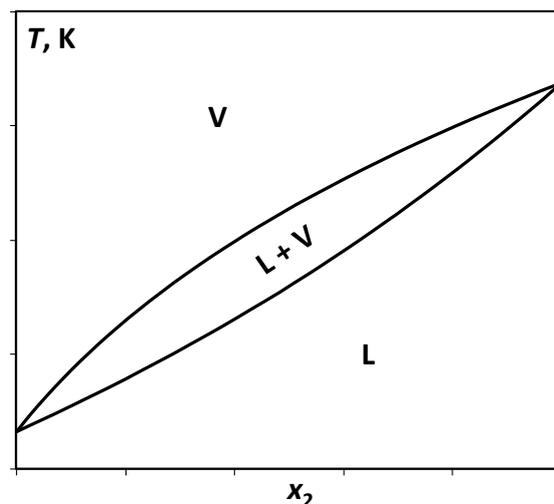


Рис. 58. Диаграмма кипения двухкомпонентной системы с неограниченной взаимной растворимостью и в жидкой, и в газовой фазах (V – пар (газовая фаза), L – жидкость)

Кислота	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Азеотроп	$T_{\text{кип}} \text{ азеотропа}, ^\circ\text{C}$
HNO_3	82.6	$\text{HNO}_3(68.4\%) + \text{H}_2\text{O}$	120.7
HCl	-85.1	$\text{HCl}(20.22\%) + \text{H}_2\text{O}$	108.6
HClO_4	106	$\text{HClO}_4(72.4\%) + \text{H}_2\text{O}$	203
HCOOH	100.7	$\text{HCOOH}(77.5\%) + \text{H}_2\text{O}$	107.3

При фракционной перегонке разбавленных водных растворов кислот, конденсат представляет собой чистую воду, а в высококипящем остатке будет соответствующий азеотроп.

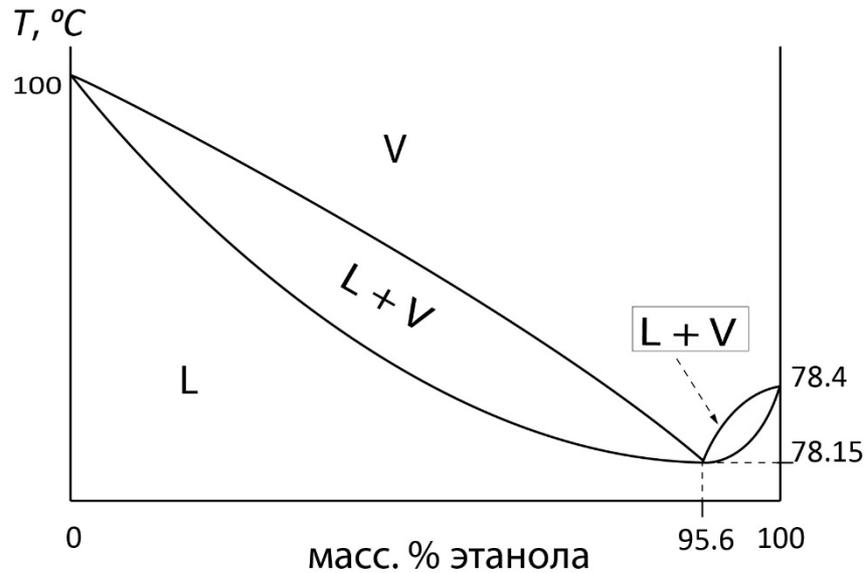


Рис. 59. Диаграмма кипения системы этанол – вода при атмосферном давлении с образованием азеотропа с минимумом температуры кипения

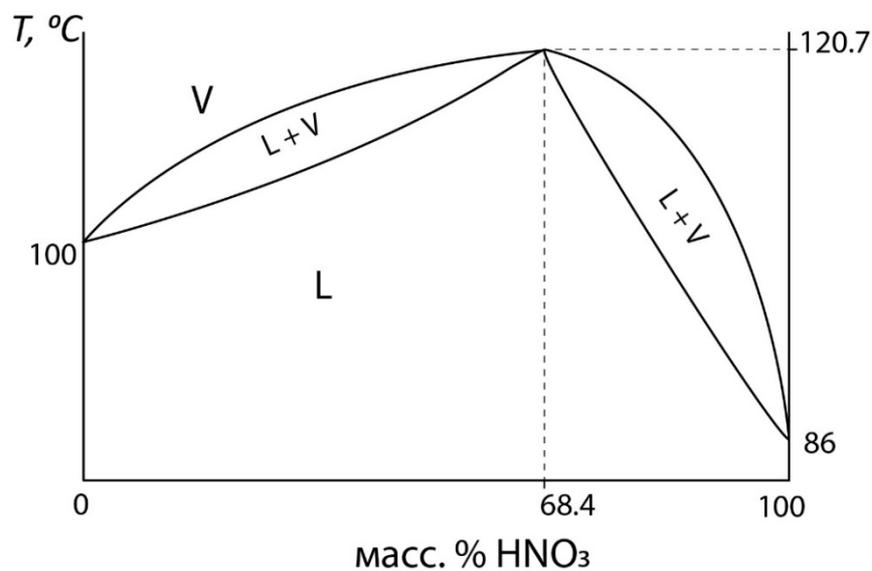


Рис. 60. Диаграмма кипения системы азотная кислота – вода при атмосферном давлении с образованием азеотропа с максимумом температуры кипения

Зависимости между изменениями состава, температуры и давления в бинарных системах, содержащих жидкую и паровую фазы, установлены независимо Д.П. Коноваловым в 1881-84 и Дж.У. Гиббсом в 1876-78 годах. Для фазовых диаграмм в координатах «температура – состав» при постоянном давлении $p = \text{const}$, соответствующие утверждения формулируются следующим образом. **Первый закон Коновалова:** температура кипения раствора снижается (возрастает) при увеличении (уменьшении) концентрации более летучего компонента (того, содержание которого в паре больше, чем в жидкости). **Второй закон Коновалова:** в точке экстремума на кривой зависимости температуры кипения (конденсации) от состава, составы сосуществующих жидкой и паровой фаз одинаковы. Вторым законом Коновалова определяется основное свойство азеотропных растворов.

Фазовые диаграммы, аналогичные диаграммам кипения на рис. 58-60, наблюдаются и при плавлении, если имеет место неограниченная взаимная растворимость и в твердой, и в жидкой фазах. Примерами являются системы золото – серебро (рис. 61) и золото – медь (рис. 62). Особенностью сплава Au–Ag является весьма небольшой интервал кристаллизации, не превышающий 2 °С.

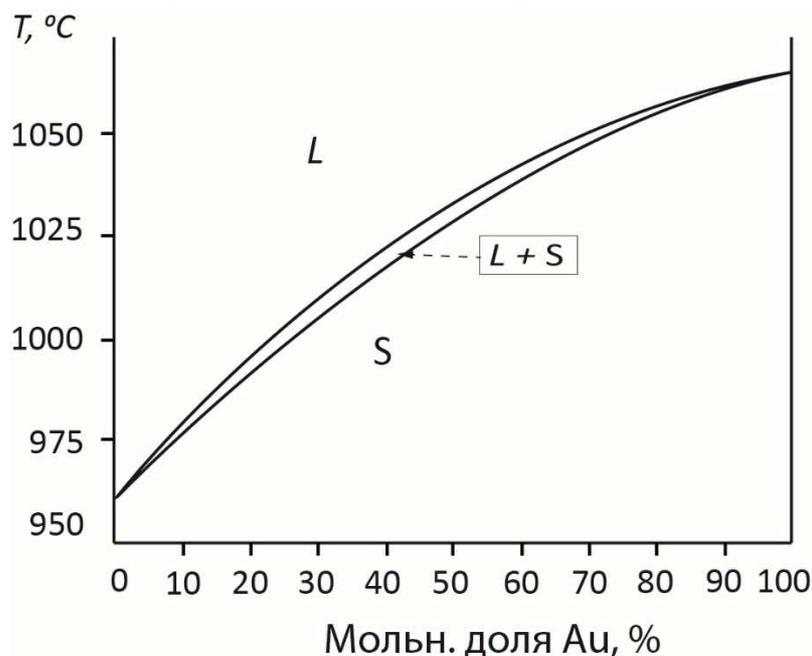


Рис. 61. Диаграмма плавления системы серебро – золото (L – жидкие растворы, S – твердые растворы) (Справочник под ред. Н.П. Лякишева, 1996)

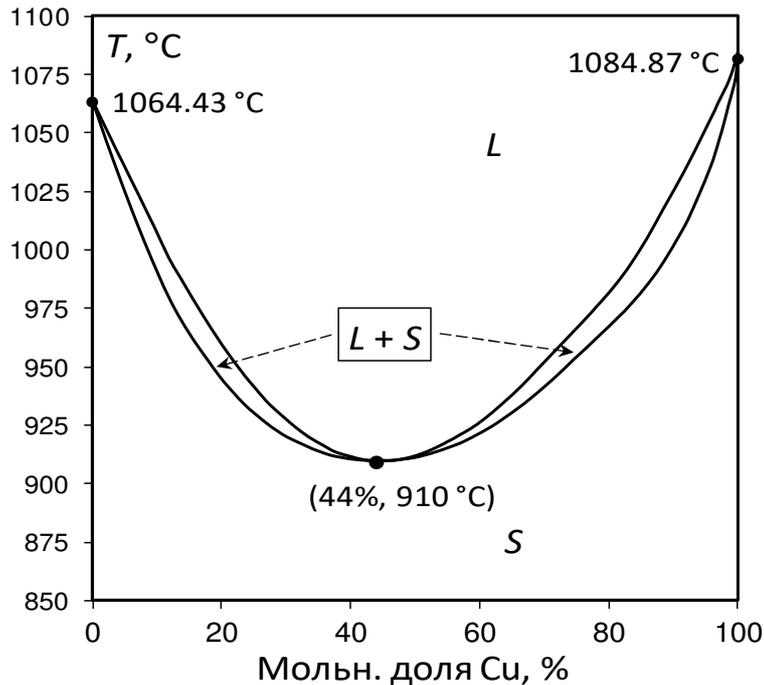


Рис. 62. Диаграмма плавления системы золото – медь (Справочник под ред. Н.П. Лякишева, 1996)

Довольно часто в жидком или твердом состоянии имеет место ограниченная растворимость. Например, при одной температуре смесь жидких компонентов может образовывать одну фазу раствора во всем диапазоне концентраций, а при другой температуре (как правило, более низкой) будет существовать в виде смеси двух растворов (двух фаз). Зависимость энергии Гиббса смеси чистых жидкостей от состава в случае существования только одной фазы раствора показана на рис. 63. При изменении температуры форма этой зависимости может измениться. Когда характер зависимости $G(x)$ аналогичен показанному на рис. 64, в диапазоне мольных долей от x_L до x_M термодинамически более стабильна (и поэтому реализуется) механическая смесь двух фаз – растворов состава x_L и x_M , а не одна фаза раствора.

Примеры диаграмм растворимости смеси двух жидкостей показаны на рис. 65-66. Диаграммы состоят из областей существования одной фазы (область гомогенности) и сосуществования смеси двух насыщенных жидких растворов разного состава, которые не смешиваются друг с другом и формируют два слоя или взвесь капель одной фазы в другой.

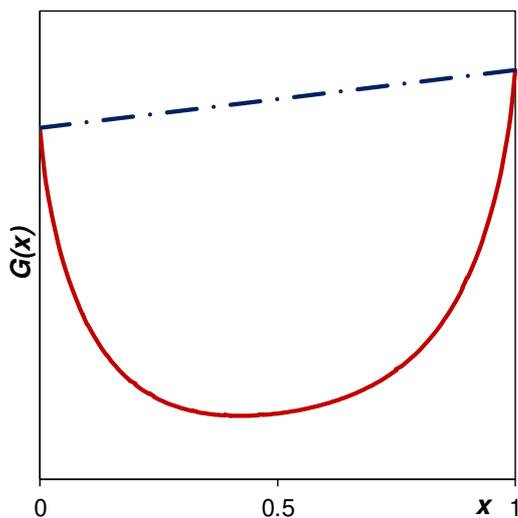


Рис. 63. Зависимость энергии Гиббса бинарной системы от состава, отвечающая существованию гомогенного раствора во всем диапазоне концентраций. Пунктиром изображена энергия Гиббса механической смеси чистых компонентов

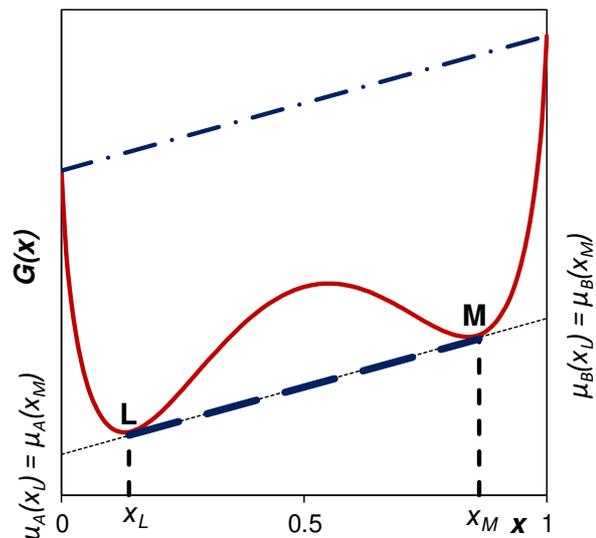


Рис. 64. Вид зависимости энергии Гиббса бинарной системы от состава, при котором возможно расслаивание и сосуществование двух фаз растворов (в области $x_L < x < x_M$). Пунктир сверху – энергия Гиббса механической смеси чистых компонентов; пунктир снизу – энергия Гиббса механической смеси растворов состава x_L и x_M .



Рис. 65. Диаграмма растворимости системы вода – анилин



Рис. 66. Диаграмма растворимости системы вода – никотин

Обычно при повышении температуры растворимость увеличивается, и двухфазная область сужается. При температуре выше *верхней критической температуры растворимости* ($T_{кр}$ на рис. 65) может существовать лишь одна фаза раствора во всем диапазоне концентраций. В некоторых системах существует нижняя критическая температура растворимости, а иногда и нижняя, и верхняя критические температуры (рис. 66). При ограниченной растворимости в твердом состоянии, диаграммы растворимости имеют аналогичный вид.

Типичные диаграммы плавления двухкомпонентных систем при ограниченной растворимости в твердом состоянии (без образования химических соединений) показаны на рис. 67-70. В таких системах из компонентов А и В образуются жидкий расплав L и два твердых раствора α и β . Вообще говоря, в двойных системах возможны 4 вида двухфазных равновесий и 26 видов трехфазных равновесий. Как упоминалось выше, трехфазные равновесия относятся либо к *эвтектическому*, либо к *перитектическому* типам. При понижении температуры, в равновесиях эвтектического типа одна из фаз исчезает, а две другие образуются; в перитектических равновесиях, две фазы взаимодействуют, одна из них исчезает, и образуется третья фаза. Для рассматриваемых диаграмм эти равновесия можно записать в виде реакций:



При одновременном существовании трех фаз система невариантна, поэтому эвтектические и перитектические реакции происходят при постоянной температуре. В эвтектической точке E (рис. 68) расплав находится в равновесии с твердыми растворами, состав которых соответствует фигуративным точкам M и N. В перитектической точке P (рис. 70) имеет место равновесие расплава с твердыми растворами, отвечающими точкам Q и R.

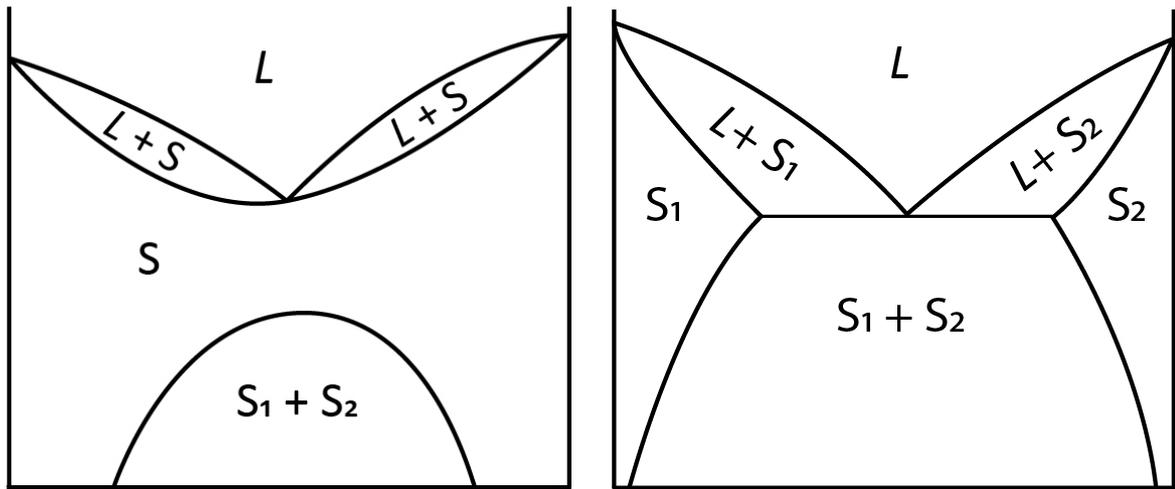


Рис. 67. Генезис фазовой диаграммы эвтектического типа с ограниченной растворимостью в твердой фазе.

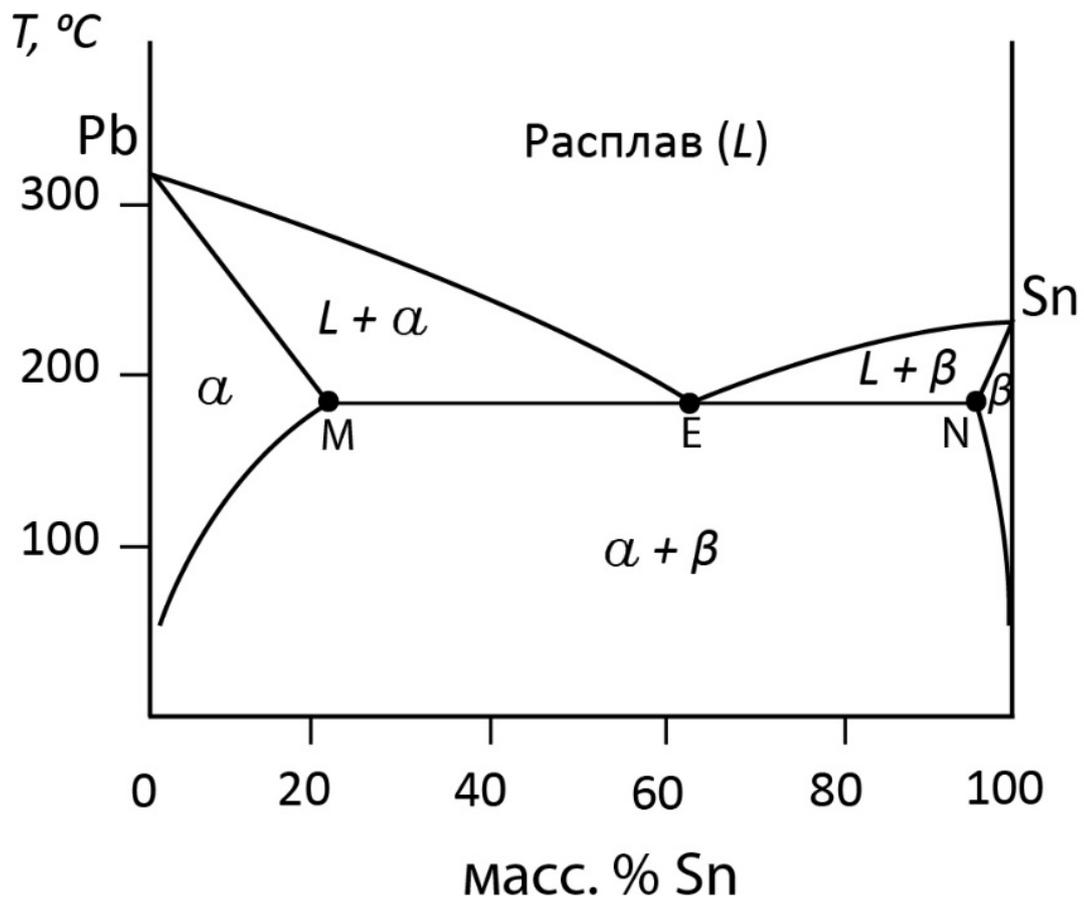


Рис. 68. Диаграмма плавления системы свинец – олово

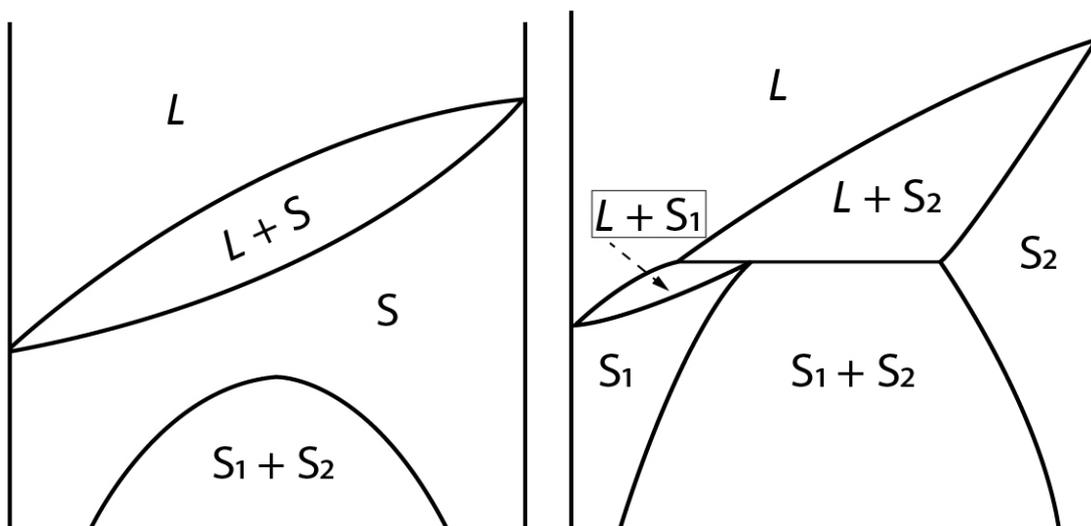


Рис. 69. Генезис фазовой диаграммы перитектического типа с ограниченной растворимостью в твердой фазе.

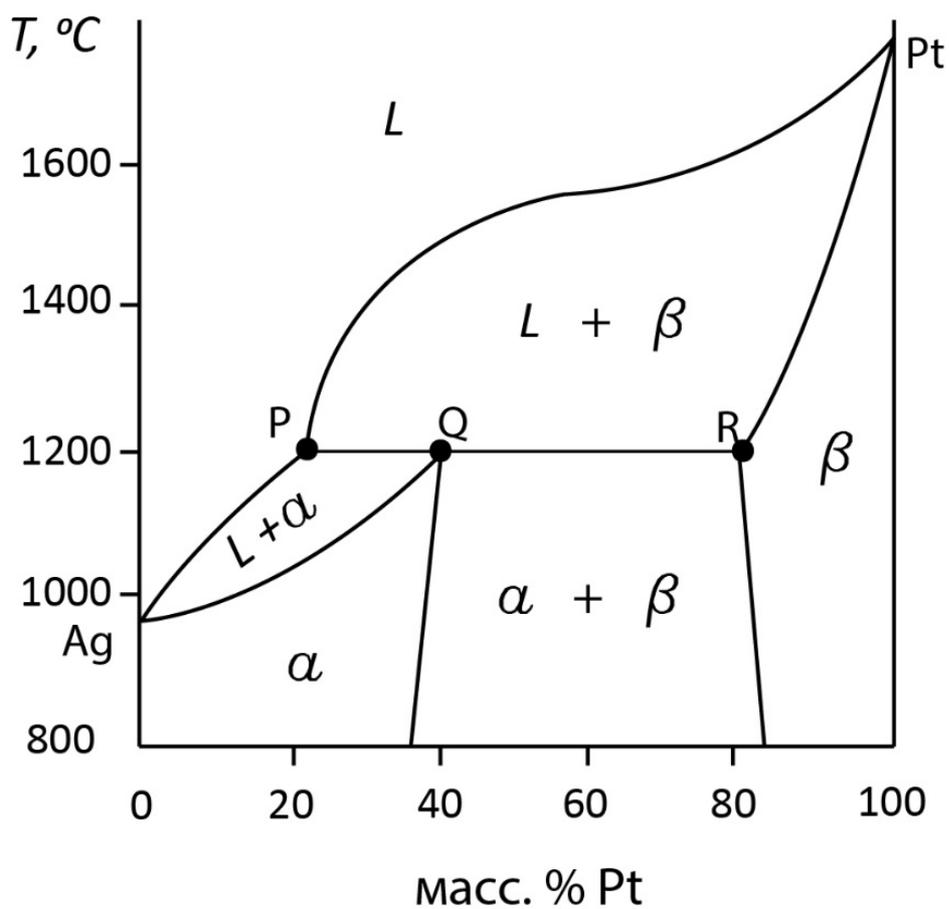


Рис. 70. Диаграмма плавления системы серебро - платина

ГЛАВА 10. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

10.1. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим химическую реакцию в закрытой системе, при постоянных температуре и давлении. В реальных условиях, химическая реакция протекает как полностью неравновесный процесс, который идет из некоторого начального неравновесного состояния, в конечное состояние химического равновесия. Будем считать, что неравновесность (необратимость) в нашей системе обусловлена только химической реакцией.

В открытой системе без химических реакций, фундаментальное уравнение Гиббса для равновесных процессов имеет вид

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i d\tilde{n}_i$$

где \tilde{n}_i – число молей i -го вещества, которое переносится через контрольную поверхность. При $T, p = \text{const}$,

$$dG_{Tp} = \sum \mu_i d\tilde{n}_i.$$

Следовательно, максимальная полезная работа равновесного переноса вещества через контрольную поверхность в изобарно-изотермическом процессе

$$\delta W'_{РАВН} = -dG_{Tp} = -\sum \mu_i d\tilde{n}_i.$$

Если процесс переноса вещества полностью неравновесный, то потерянная работа и некомпенсированная теплота численно равны работе соответствующего равновесного процесса:

$$\delta W^* = \delta Q^i = TdS^i = -\sum \mu_i d\tilde{n}_i.$$

Применим полученное выражение к закрытой системе, где перенос вещества происходит за счет химической реакции.

Если в нашей закрытой системе химическая реакция протекает как неравновесный процесс, то

$$dG = -SdT + Vdp - \delta Q^i \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{при постоянных при } T, p: \quad dG_{Tp} = \sum \mu_i dn_i.$$

Следует отметить, что $dG_{Tp} = \sum \mu_i dn_i = -TdS^i \leq 0$, то есть, энергия Гиббса системы в ходе реакции уменьшается и достигает в конечном равновесном состоянии минимального значения.

Таким образом, мы получили, что при неравновесном (необратимом) протекании химической реакции в закрытой системе при постоянных температуре и давлении, дифференциал энергии Гиббса системы определяется равенством

$$dG_{T,p} = \sum \mu_i dn_i, \quad (1)$$

где μ_i – химический потенциал, n_i – число молей i -го участника реакции.

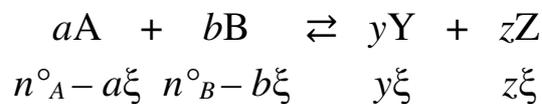
Пусть стехиометрическое уравнение химической реакции имеет вид



В силу уравнения (2), изменения числа молей участников реакции взаимосвязаны. Так, если в ходе реакции (2) израсходовалось a молей вещества А, то должно израсходоваться b молей В и образоваться соответственно y молей Y и z молей Z. Для учета этого, вводят *химическую переменную* ξ (степень полноты, степень протекания реакции). Она равна изменению числа молей какого-либо реагирующего вещества, деленному на его стехиометрический коэффициент. Если в начальном состоянии реакции (2) присутствуют только исходные вещества в количестве n_A^0 и n_B^0 , то химическая переменная определяется равенствами

$$\xi = -\frac{n_A - n_A^0}{a} = -\frac{n_B - n_B^0}{b} = \frac{n_Y}{y} = \frac{n_Z}{z}.$$

Текущие количества молей всех участников реакции, n_A , n_B , n_Y и n_Z , выражаются через химическую переменную ξ , как показано ниже:



Важно заметить, что n_A , n_B , n_Y и n_Z – не независимые параметры; независимым параметром является лишь ξ (или, что равносильно, число молей какого-либо одного реагирующего вещества).

Дифференциал химической переменной

$$d\xi = -\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_Y}{y} = \frac{dn_Z}{z}. \quad (3)$$

Для реакции (2), выражение (1) дифференциала энергии Гиббса системы имеет вид

$$dG_{T,p} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_Y dn_Y + \mu_Z dn_Z.$$

Выражая дифференциалы числа молей участников реакции (2) через химическую переменную с помощью (3), получаем

$$dG_{T,p} = (y\mu_Y + z\mu_Z - a\mu_A - b\mu_B)d\xi. \quad (4)$$

Энергией Гиббса реакции, $\Delta_r G$, называется разность химических потенциалов продуктов и исходных веществ, умноженных на их стехиометрические коэффициенты; энергия Гиббса реакции (2)

$$\Delta_r G \equiv y\mu_Y + z\mu_Z - a\mu_A - b\mu_B. \quad (5)$$

Следует подчеркнуть, что $\Delta_r G$ – это величина мольная (не экстенсивная).

Таким образом, выражение (4) дифференциала энергии Гиббса системы приобретает вид

$$dG_{T,p} = \Delta_r G d\xi; \quad (6)$$

энергия Гиббса реакции равна производной энергии Гиббса системы по химической переменной

$$\left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,p} = \Delta_r G. \quad (7)$$

Согласно выражениям (6) и (7), энергия Гиббса реакции $\Delta_r G$ указывает направление её протекания:

- если $\Delta_r G < 0$, реакция идет в прямом направлении, от исходных веществ к продуктам;
- условие $\Delta_r G = 0$ отвечает достижению состояния химического равновесия;
- если $\Delta_r G > 0$, то реакция в прямом направлении идти не может и протекает в обратном направлении, продукты превращаются в исходные вещества.

Иллюстрация зависимости энергии Гиббса системы от химической переменной приведена на рис. 71.

Также используют понятие «химическое сродство реакции». Химическое сродство обозначают A , и оно равно энергии Гиббса

реакции со знаком «минус», $A = -\Delta_r G$. Реакция идет в прямом при $A > 0$, в обратном направлении при $A < 0$, при равновесии $A = 0$.

Следует отметить, что химическая переменная ξ является внутренним параметром системы, и не характеризует состояние системы при равновесии. Она описывает движение к равновесию, но при равновесии, когда $\Delta_r G = 0$, энергия Гиббса системы от ξ не зависит.

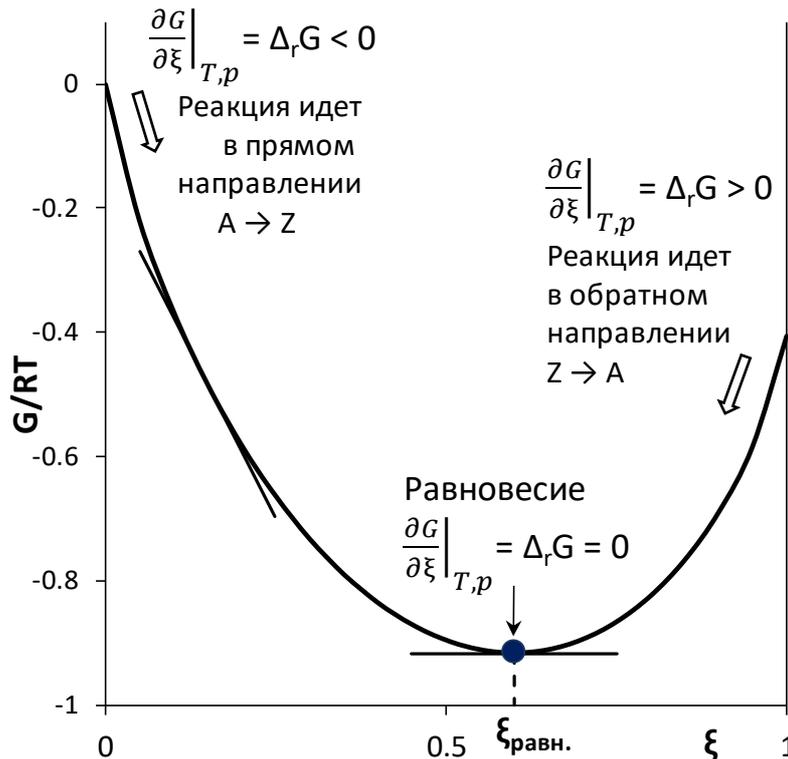


Рис. 71. Зависимость относительной энергии Гиббса закрытой системы от химической переменной ($T, p = \text{const}$), при протекании химической реакции $A \rightleftharpoons Z$ с константой равновесия $K_p = 1.5$, $n_A^\circ = 1$ моль, $n_Z^\circ = 0$.

Максимальная полезная работа химической реакции $\delta W'_{\text{РАВН}} = -dG_{T,p}$. Если прошел один пробег реакции ($\xi = 1$, то есть изменение числа молей реагента A равно a : $n_A^\circ - n_A = a$) и система настолько велика, что её состояние (в частности, химический состав) при этом практически не изменилось, то можно выписать выражение максимальной полезной работы реакции в интегральном виде:

$$W'_{\text{РАВН}} = -\Delta G_{T,p} = -\Delta_r G = a\mu_A + b\mu_B - y\mu_Y - z\mu_Z.$$

Если же прохождение реакции сопровождается заметным изменением химического состава системы, то для теоретического определения максимальной работы требуется интегрирование уравнения (6) с учетом зависимости химических потенциалов от состава.

Получить от системы максимальную работу за счет химической реакции можно только при её равновесном протекании. Приблизиться к этому можно, например, при осуществлении реакции в гальваническом элементе в определенных условиях. Если же реакция идет как полностью неравновесный процесс, то полезная работа не производится и трансформируется в некомпенсированную теплоту.

Рассмотрим случай, когда все участники реакции (2) являются идеальными газами. Химический потенциал идеального газа определяется выражением

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i, \quad (8)$$

где $p_i = p/p_i^\circ$ – отношение давления p_i , бар, к давлению $p_i^\circ = 1$ бар в стандартном состоянии – есть безразмерное давление, численно равное давлению в барах. Величина $\mu_i^\circ(T)$ – это химический потенциал чистого i -го газа в стандартном состоянии (газ в состоянии идеального газа при давлении 1 бар и любой температуре). Химический потенциал чистого вещества равен его мольной энергии Гиббса, то есть справедливо равенство $\mu_i^\circ \equiv G_{m,i}^\circ$.

Подставим соотношение (8) в выражение (5) энергии Гиббса реакции, и выполним преобразования. Получим уравнение

$$\Delta_r G = (y\mu_Y^\circ + z\mu_Z^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ) + RT \ln \frac{\bar{p}_Y^y \bar{p}_Z^z}{\bar{p}_A^a \bar{p}_B^b}. \quad (9)$$

Разность стандартных химических потенциалов продуктов и исходных веществ, $(y\mu_Y^\circ + z\mu_Z^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ)$, называется *стандартной энергией Гиббса реакции*:

$$\Delta_r G^\circ \equiv y\mu_Y^\circ + z\mu_Z^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ.$$

Отношение давлений $\frac{\bar{p}_Y^y \bar{p}_Z^z}{\bar{p}_A^a \bar{p}_B^b}$ составлено так же, как константа равновесия, однако давления \bar{p}_i в нём – это давления не в состоянии

равновесия, а в каком-то неравновесном состоянии на пути к равновесию. Уравнение (9) можно переписать в виде

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{\bar{p}_Y^y \bar{p}_Z^z}{\bar{p}_A^a \bar{p}_B^b}. \quad (10)$$

В состоянии равновесия, энергия Гиббса реакции $\Delta_r G = 0$; при этом давления участников реакции равны равновесным давлениям p_i , а отношение давлений равно термодинамической константе равновесия

$$K_p = \frac{p_Y^y p_Z^z}{p_A^a p_B^b}.$$

Уравнение (10) примет вид

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p. \quad (11)$$

С учетом (11), уравнение (10) можно записать в форме

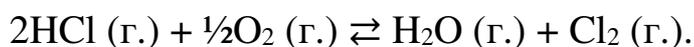
$$\Delta_r G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{\bar{p}_Y^y \bar{p}_Z^z}{\bar{p}_A^a \bar{p}_B^b}. \quad (12)$$

Выражения (10-12) называются *уравнениями изотермы химической реакции*.

Соотношения (10) и (12) определяют энергию Гиббса реакции $\Delta_r G$ в неравновесном состоянии; $\Delta_r G$ позволяет предсказать направление протекания реакции и определить её химическое сродство.

Уравнение (11) относится к состоянию равновесия, и позволяет рассчитать константу равновесия, исходя из стандартных термодинамических свойств участников реакции. Если константа равновесия известна, то на основе её выражения через парциальные давления или концентрации участников реакции можно определить состав системы в состоянии равновесия.

Задача. Условие. Закрытую колбу объёмом 3 л, содержащую по 0.01 моль Cl_2 и H_2O и по 0.001 моль HCl и O_2 , нагрели до температуры 800 К. В системе идет обратимая реакция



Предскажите, в каком направлении она будет протекать при заданных условиях, если её стандартная энергия Гиббса $\Delta_r G^\circ_{800} = -4.6$ кДж/моль.

Решение. Выяснить направление реакции можно с помощью уравнения изотермы (10). Парциальные давления участников в заданном состоянии найдем по уравнению состояния идеального газа:

$$\bar{p}_{\text{Cl}_2} = \bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0.01 \cdot R \cdot 800}{3 \times 10^{-3} \cdot 10^5} = 0.222 \text{ бар},$$

$$\bar{p}_{\text{HCl}} = \bar{p}_{\text{O}_2} = \frac{0.001 \cdot R \cdot 800}{3 \times 10^{-3} \cdot 10^5} = 0.0222 \text{ бар}.$$

Подставим значения стандартной энергии Гиббса и парциальных давлений в (10):

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ_{800} + RT \ln \frac{\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} \bar{p}_{\text{Cl}_2}}{\bar{p}_{\text{HCl}}^2 \bar{p}_{\text{O}_2}^{1/2}} = -4600 + 43300 = 39700 \text{ Дж/моль} > 0.$$

Энергия Гиббса нашей реакции оказалась больше нуля. Это означает, что при заданных условиях реакция будет идти в обратном направлении, то есть, некоторая часть Cl_2 и H_2O превратится в HCl и O_2 . ■

10.2. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Выведем еще раз основное уравнение (11), но при этом будем рассматривать нашу систему только в состоянии равновесия (считаем, что равновесие уже установилось). В предыдущем разделе мы получили, что если равновесие установилось в результате протекания реакции (2), то при постоянных T, p дифференциал энергии Гиббса системы определяется равенством

$$dG_{T,p} = (y\mu_Y + z\mu_Z - a\mu_A - b\mu_B)d\xi. \quad (4)$$

При равновесии энергия Гиббса системы достигает минимума, а необходимым условием этого является $dG_{T,p} = 0$. Так как $d\xi \neq 0$, то при равновесии должно быть $(y\mu_Y + z\mu_Z - a\mu_A - b\mu_B) = 0$, или

$$a\mu_A + b\mu_B = y\mu_Y + z\mu_Z. \quad (13)$$

Это условие химического равновесия в закрытой системе при постоянных T, p , записанное через равенство химических потенциалов исходных веществ и продуктов реакции. Если в системе протекает

несколько реакций, то при равновесии для каждой из них выполняется аналогичное (13) условие равенства химических потенциалов.

Для реакции $aA + bB \rightleftharpoons yY + zZ$ с участием только газов (идеальных), условие (13) можно записать в виде

$$\begin{aligned} a\mu_A^\circ(T) + aRT \ln p_A + b\mu_B^\circ(T) + bRT \ln p_B = \\ = y\mu_Z^\circ(T) + yRT \ln p_Y + z\mu_Z^\circ(T) + zRT \ln p_Z. \end{aligned}$$

Перегруппировывая, получаем

$$y\mu_Z^\circ(T) + z\mu_Z^\circ(T) - a\mu_A^\circ(T) - b\mu_B^\circ(T) = -RT \ln \frac{p_Y^y p_Z^z}{p_A^a p_B^b},$$

или

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p, \quad (11)$$

где стандартная энергия Гиббса реакции

$$\Delta_r G^\circ = y\mu_Z^\circ(T) + z\mu_Z^\circ(T) - a\mu_A^\circ(T) - b\mu_B^\circ(T),$$

термодинамическая константа равновесия

$$K_p = \frac{p_Y^y p_Z^z}{p_A^a p_B^b},$$

p_A, p_B, p_Y, p_Z – давления участников реакции в состоянии равновесия. Очень важно помнить, что эти давления являются безразмерными величинами, численно равными давлению в барах.

Стандартная энергия Гиббса реакции при температуре T может быть рассчитана на основе справочных данных с помощью известного соотношения

$$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T\Delta_r S^\circ_T, \quad (14)$$

где $\Delta_r H^\circ_T$ и $\Delta_r S^\circ_T$ – изменения стандартных энтальпии и энтропии в реакции при температуре T . Зависимость энтальпии и энтропии реакции от температуры определяется известными формулами

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_p^\circ dT, \quad \Delta_r S^\circ_T = \Delta_r S^\circ_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} dT, \quad (15)$$

где $\Delta_r C_p^\circ$ – разность теплоемкостей продуктов и реагентов. Подставляя формулы (15) в соотношение (14), получаем точное выражение для расчета энергии Гиббса в зависимости от температуры

$$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_P^\circ dT - T\Delta_r S^\circ_{298} - T \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P^\circ}{T} dT \quad (16)$$

Широкое применение находит приближенная формула

$$\Delta_r G^\circ_T \approx \Delta_r H^\circ_{298} - T\Delta_r S^\circ_{298} . \quad (17)$$

Выполнять расчеты по формуле (17) намного легче, поскольку не нужны значения теплоемкостей участников реакции, и не требуется находить интегралы. В то же время, приближенная формула (17) обеспечивает неплохую точность вычислений. Это связано с тем, что интегралы с теплоемкостями в точном выражении (16) имеют разные знаки и поэтому частично компенсируют друг друга.

Из соотношений (11, 14, 17) получаются формулы для расчета константы равновесия на основе стандартных энтальпии и энтропии реакции:

$$\text{Точная формула} \quad \ln K_P = -\frac{\Delta_r H^\circ_T}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ_T}{R} , \quad (18)$$

$$\text{Приближенная формула} \quad \ln K_P \approx -\frac{\Delta_r H^\circ_{298}}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ_{298}}{R} , \quad (19)$$

Они аналогичны проинтегрированному уравнению изобары Вант-Гоффа химической реакции (см. разд. 10.3).

Помимо константы равновесия K_P , находят применение константы K_C и K_X , которые определяются с помощью выражений

$$K_C = \frac{C_Y^y C_Z^z}{C_A^a C_B^b} \quad \text{и} \quad K_X = \frac{x_Y^y x_Z^z}{x_A^a x_B^b} ,$$

где C_A, C_B, C_Y, C_Z – концентрации, X_A, X_B, X_Y, X_Z – мольные доли продуктов и реагентов в состоянии равновесия. Если концентрации C выражены в моль/л, а давления P – в барах, то константы K_P и K_C связаны соотношением

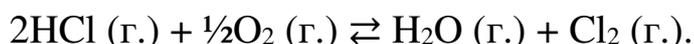
$$K_P = K_C \left(\frac{RT \cdot 1000}{10^5} \right)^{y+z-a-b} . \quad (20)$$

Константы K_P и K_X соотносятся между собой следующим образом,

$$K_P = K_X (P_\Sigma)^{y+z-a-b} , \quad (21)$$

где P_{Σ} – суммарное давление в реакционной системе в состоянии равновесия.

Задача. Условие. Закрытую колбу объёмом 3 л, содержащую по 0.01 моль Cl_2 и H_2O и по 0.001 моль HCl и O_2 , нагрели до температуры 800 К. В системе идет обратимая реакция



Определите состав реакционной системы в состоянии равновесия, если стандартная энергия Гиббса реакции при 800 К $\Delta_r G^\circ_{800} = -4.6$ кДж/моль.

Решение. Рассчитаем константу равновесия нашей реакции на основе уравнения изотермы химической реакции (11):

$$K_P = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{4600}{R \cdot 800}\right) = 2.00.$$

K_P – это термодинамическая константа, и в неё входят давления участников реакции, выраженные в барах. Начальные давления найдем по уравнению состояния идеального газа:

$$p^\circ_{\text{Cl}_2} = p^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0.01 \cdot R \cdot 800}{3 \times 10^{-3} \cdot 10^5} = 0.222 \text{ бар},$$

$$p^\circ_{\text{HCl}} = p^\circ_{\text{O}_2} = \frac{0.001 \cdot R \cdot 800}{3 \times 10^{-3} \cdot 10^5} = 0.0222 \text{ бар}.$$

Давления участников реакции можно выразить следующим образом:

	2HCl	+	$\frac{1}{2}\text{O}_2$	\rightleftharpoons	H_2O	+	Cl_2
Начальные давления, бар	0.0222		0.0222		0.222		0.222
Давления при равновесии, бар	$0.0222 - 2y$		$0.0222 - y/2$		$0.222 + y$		$0.222 + y$

Здесь учтено, что изменения количеств (и парциальных давлений) участников реакции определяются её стехиометрическим уравнением. Например, если давление H_2O увеличилось на y бар, то на такую же величину увеличилось и давление Cl_2 , а давления HCl и O_2 уменьшились соответственно на $2y$ и $y/2$ бар.

Уравнение для расчета равновесного состава имеет вид:

$$K_P = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{HCl}}^2 P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{(0.222 + y)^2}{(0.0222 - 2y)^2 (0.0222 - y/2)^{1/2}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 2.00 = \frac{(0.222 + y)^2}{(0.0222 - 2y)^2 (0.0222 - y/2)^{1/2}}.$$

Его необходимо решить численно; единственный действительный корень уравнения

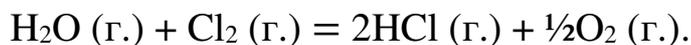
$$y = -0.0850 \text{ бар.}$$

Отрицательное значение y означает, что при движении к равновесию реакция частично идет в обратном направлении, то есть, некоторая часть продуктов превращается в исходные вещества.

В результате получаем следующие парциальные давления и мольные доли участников реакции при равновесии:

	HCl	O ₂	H ₂ O	Cl ₂
Дав- ления, бар	0.0222 - 2y = = 0.1922	0.0222 - y/2 = = 0.0647	0.222 + y = = 0.137	0.222 + y = = 0.137
	Суммарное давление			
	$p_{\Sigma} = 0.0222 - 2y + 0.0222 - y/2 + 0.222 + y + 0.222 + y =$ $= 0.4884 - y/2 = 0.5309 \text{ бар}$			
Моль- ные доли	0.1922/0.5309 = 0.362	0.0647/0.5309 = 0.122	0.307/0.5309 = 0.258	0.307/0.5309 = 0.258

Замечание. Результат расчета равновесного состава совершенно не зависит от того, в каком направлении записана обратимая реакция. Рассмотрим обратную реакцию



Её стандартная энергия Гиббса $\Delta_r G^\circ_{800} = +4.6 \text{ кДж/моль}$, константа равновесия $K_P = 1/2$. Уравнение для расчета равновесного состава составляется следующим образом:

	H ₂ O	+	Cl ₂	⇌	2HCl	+	½O ₂
Начальные давления, бар	0.222		0.222		0.0222		0.0222

Давления при
равновесии, бар

$$0.222 - z \quad 0.222 - z \quad 0.0222 + 2z \quad 0.0222 + z/2$$

и имеет вид

$$\frac{1}{2} = \frac{(0.0222 + 2z)^2 (0.0222 + z/2)^{1/2}}{(0.222 - z)^2}.$$

Его единственный действительный корень $z = 0.0850$ бар. Нетрудно видеть, что давления и мольные доли при равновесии получаются в точности такие же, как в исходной задаче, когда мы записали реакцию в прямом направлении. ■

10.3. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Термодинамическая константа равновесия реакции между газами зависит только от природы участников реакции, и от температуры (от давления она не зависит). Это следует из уравнения изотермы химической реакции (11). Найдем выражение, которое определяет температурную зависимость K_p . Продифференцируем уравнение (11) по температуре:

$$\frac{d(\Delta_r G^\circ)}{dT} = -R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT}.$$

С учетом того, что

$$d(\Delta_r G^\circ)/dT = -\Delta_r S^\circ, \quad -R \ln K_p = \Delta_r H^\circ/T - \Delta_r S^\circ,$$

имеем

$$-\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{T} - \Delta_r S^\circ - RT \frac{d \ln K_p}{dT}.$$

Преобразовывая последнее равенство, получаем уравнение *изобары Вант-Гоффа* в дифференциальной форме:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}, \quad \text{или} \quad \frac{d \ln K_p}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}. \quad (22)$$

Из него следует, что константа равновесия экзотермической реакции ($\Delta_r H^\circ < 0$) с ростом температуры уменьшается, а эндотермической ($\Delta_r H^\circ > 0$) – увеличивается.

При интегрировании уравнения (22), надо знать зависимость энтальпии реакции $\Delta_r H^\circ$ от температуры. Часто предполагают, что $\Delta_r H^\circ$ не зависит от T , что обосновано для небольших температурных интервалов. Тогда интегрирование (22) приводит к результату

$$\ln K_P = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \left(\ln K_{P,1} + \frac{\Delta_r H^\circ}{RT_1} \right), \quad (23)$$

где $K_{P,1}$ – значение константы равновесия при определенной температуре T_1 ; величина $(\ln K_{P,1} + \Delta_r H^\circ/RT_1)$ представляет собой константу интегрирования. Выражение (23) можно преобразовать в уравнение

$$\frac{\Delta_r H^\circ}{R} = -\frac{\ln K_{P,1} - \ln K_{P,2}}{1/T_1 - 1/T_2},$$

которое позволяет определить энтальпию реакции, если известны значения константы равновесия при двух температурах.

В предположении, что стандартные энтальпия и энтропия реакции, $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$, не зависят от температуры, имеем равенство

$$\Delta_r S^\circ/R = \ln K_{P,1} + \Delta_r H^\circ/RT_1,$$

на основе которого получаем из соотношения (23) еще одну форму проинтегрированного уравнения изобары Вант-Гоффа:

$$\ln K_P = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \quad (24)$$

аналогичную формулам (18-19) в предыдущем разделе. Уравнение (24) можно использовать для определения стандартных энтальпии и энтропии реакции, если известна зависимость константы равновесия от температуры.

Задача. Условие. Известны значения константы равновесия газовой реакции $2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ при различных температурах:

T, K	650	700	750	800
K_P	15.5	7.2	3.7	2.0

Найдите стандартные энтальпию и энтропию этой реакции.

Решение. Согласно формуле (24), график зависимости $K_P = f(T)$ в координатах $1/T - \ln K_P$ должен представляться прямой линией. Нанесем на координатную плоскость $1/T - \ln K_P$ экспериментальные точки (рис. 72), аппроксимируем их прямой линией и найдем уравнение этой прямой: $\ln K_P = 7082.8/T - 8.1489$.

Сравнивая уравнение аппроксимационной прямой и формулу (24), получаем $\Delta_r H^\circ = -7082.8 \cdot R = -58.9$ кДж/моль, $\Delta_r S^\circ = 8.1489 \cdot R = -67.8$ Дж моль⁻¹К⁻¹. Эти значения

соответствуют температурному интервалу 650 – 800 К. Они неплохо согласуются со справочными данными для 298 К: $\Delta_r H^\circ_{298} = -57.2$ кДж/моль, $\Delta_r S^\circ_{298} = -64.5$ Дж моль⁻¹К⁻¹.

Замечание. Нам удалось найти тепловой эффект реакции, не прибегая к измерениям теплоты. Поэтому этот и аналогичные методы определения тепловых эффектов называют «нетермохимическими». ■

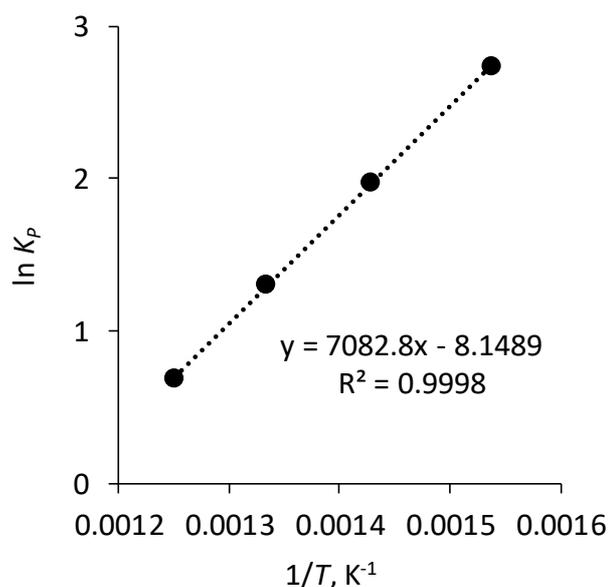


Рис. 72. Зависимость натурального логарифма константы равновесия от обратной температуры для реакции $2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$

10.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОЦЕССА

Задача. Условие. В настоящее время большая часть промышленного этанола производится путем химической реакции в газовой фазе между этиленом и водяным паром,



При этом основным источником этилена является пиролиз нефтяного сырья. Термодинамические свойства участников реакции (25) приведены ниже. Определите температуру, при которой константа

равновесия реакции больше единицы (реакция «термодинамически выгодна»).

	$\Delta_f H^\circ_{298}, \text{кДж/моль}$	$S^\circ_{298}, \text{Дж моль}^{-1} \text{К}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH (г.)}$	-234.6	282.4
$\text{H}_2\text{O (газ)}$	-241.8	188.8
$\text{C}_2\text{H}_4 \text{ (газ)}$	52.4	219.3
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\Delta_r H^\circ_{298} = -45.2$	$\Delta_r S^\circ_{298} = -125.7$

Решение. Константа равновесия и стандартная энергия Гиббса реакции связаны соотношением $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$. Условие $K > 1$ соответствует $\Delta_r G^\circ < 0$. Зависимость стандартной энергии Гиббса от температуры определим с помощью приближенной формулы $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ_{298} - T\Delta_r S^\circ_{298}$. Значения $\Delta_r H^\circ_{298}$ и $\Delta_r S^\circ_{298}$ рассчитаны в последней строке таблицы, откуда $\Delta_r G^\circ (\text{Дж/моль}) = -45200 + 125.7 \cdot T$. График $\Delta_r G^\circ(T)$ (рис. 73) является возрастающей прямой линией, которая выходит из точки $(0; -45.2 \times 10^3)$, и пересекает ось абсцисс при $T = \Delta_r H^\circ_{298} / \Delta_r S^\circ_{298} = 360 \text{ К}$. Значения константы равновесия реакции (25) больше единицы при $T < 360 \text{ К}$. ■

С термодинамической точки зрения, синтез этанола по следовало бы проводить при как можно более низкой температуре, когда константа равновесия реакции (25) велика. Однако при низких температурах *скорость* многих реакций, в том числе и (25), настолько незначительна, что практически они не идут. Таким образом, осуществить реакцию синтеза этанола (25) при условиях, когда её константа равновесия $K > 1$, невозможно из-за кинетических ограничений.

В промышленности реакцию (25) проводят при температуре 573 К и давлении порядка 70 бар в присутствии катализатора – фосфорной кислоты на носителе. При этом константа равновесия существенно меньше единицы. Использование высокой температуры и катализатора обусловлено требованием обеспечить приемлемую скорость химического превращения. Высокое давление способствует увеличению равновесного выхода этанола, поскольку в реакции (25) образование продукта приводит к уменьшению общего

объёма реакционной смеси. Однако выход этанола все равно является весьма небольшим. Поэтому используют рециркуляцию реакционной смеси, а этанол выделяют из неё пропусканием через воду. Полученный раствор разделяют перегонкой.

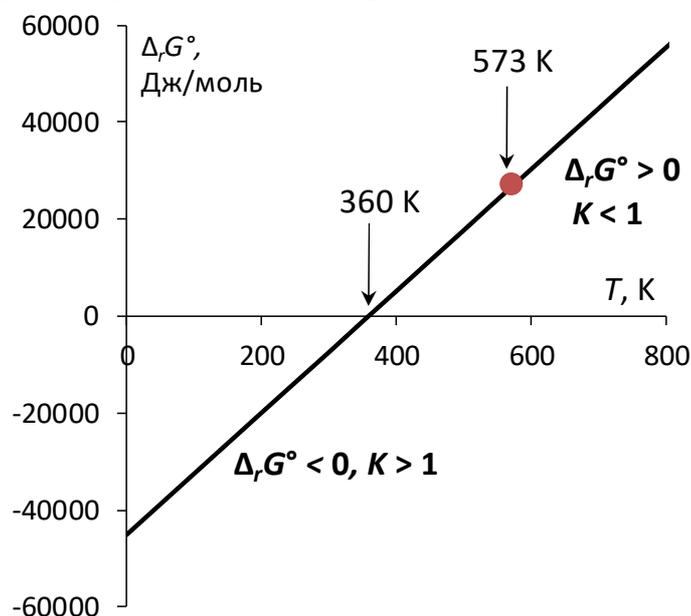


Рис. 73. Зависимость энергии Гиббса реакции (25) от температуры

Замечание. В промышленности и в лаборатории для эффективного разделения жидких смесей методом перегонки используют ректификационные колонны (колонки). Лабораторные колонки обычно заполняют шариками (или элементами другой формы), выполненными из инертного материала (стекло, нержавеющая сталь). В ректификационную колонну снизу входят пары кипящей жидкой смеси. В самой колонне, благодаря специально выбранному температурному режиму, происходит разделение смеси через процессы многократного испарения и конденсации. Снизу ректификационная колонна имеет наибольшую температуру, но не превышающую максимально возможную температуры кипения жидкой смеси. При перемещении вверх температура уменьшается, и сверху она лишь немного выше температуры кипения самого легкокипящего компонента или азеотропа. В результате паровая фаза обогащается легкокипящим компонентом, и сверху выходят пары жидкости с минимальной температурной кипения (чистый компонент или азеотроп).

Из нижней части колонны в перегонный куб обратно стекает жидкость с максимальной температурой кипения.

На качественном уровне, влияние различных факторов (в том числе давления) на состояние системы при равновесии можно выяснить с помощью *принципа Ле Шателье* (являющегося следствием общих условий термодинамического равновесия): если система находится в равновесии, и на неё воздействуют силы, вызывающих нарушение равновесия, то она переходит в такое новое состояние, при котором эффект воздействия ослабевает. Например, повышение температуры смещает равновесие в сторону продуктов, если реакция эндотермическая ($\Delta_r H > 0$, протекает с поглощением теплоты), и в сторону исходных веществ, если реакция экзотермическая ($\Delta_r H < 0$, протекает с выделением теплоты); повышение общего давления смещает равновесие в направлении, при котором давление в системе становится меньше; прибавление в систему дополнительного количества исходного вещества приводит к сдвигу равновесия в сторону продуктов. Для количественной оценки эффекта различных факторов, необходимо выполнить расчет равновесного состава системы.

Задача. Условие. Для синтеза этанола по реакции (25) используют смесь этилена (60 мол.%) и паров воды (40 мол.%). Рассчитайте при температуре 573 К и суммарном давлении исходных веществ (а) $p_0 = 1$ бар, (б) $p_0 = 72$ бар: парциальное давление паров этанола в равновесной смеси; общее давление равновесной смеси; конверсию (степень превращения) этилена.

Решение. С использованием данных предыдущего примера, рассчитываем стандартную энергию Гиббса реакции и константу равновесия при 573 К:

$$\Delta_r G^{\circ}_{573} = \Delta_r H^{\circ}_{298} - 573 \cdot \Delta_r S^{\circ}_{298} = 26826 \text{ Дж/моль},$$

$$K_{573} = \exp(-\Delta_r G^{\circ}_{573} / (573 \cdot R)) = 3.60 \times 10^{-3}.$$

Обозначим y – давление этилена в равновесной смеси, и выпишем давления участников реакции:



$$0.6 \cdot p_0 - y \quad 0.4 \cdot p_0 - y \quad y$$

Составим уравнение для расчета равновесного состава:

$$K_{573} = \frac{p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{p(\text{C}_2\text{H}_4)p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{y}{(0.6p_0 - y)(0.4p_0 - y)},$$

$$\frac{y}{(0.6p_0 - y)(0.4p_0 - y)} = 3.60 \times 10^{-3}. \quad (26)$$

Уравнение (26) является квадратным, решаем его стандартным методом.

Получаем при $p_0 = 1$ бар, $p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = y = 8.60 \times 10^{-4}$ бар, общее давление равновесной смеси

$$p(\text{C}_2\text{H}_4) + p(\text{H}_2\text{O}) + p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) =$$

$$= 0.6 \cdot p_0 - y + 0.4 \cdot p_0 - y + y = p_0 - y = 0.99914 \text{ бар},$$

$$\text{конверсия этилена} = y/(0.6 \cdot p_0) = 0.14 \text{ \%}.$$

При начальном давлении $p_0 = 72$ бар, получаем $p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = y = 3.59$ бар, общее давление равновесной смеси

$$p(\text{C}_2\text{H}_4) + p(\text{H}_2\text{O}) + p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) =$$

$$= 0.6 \cdot p_0 - y + 0.4 \cdot p_0 - y + y = p_0 - y = 68.4 \text{ бар},$$

$$\text{конверсия этилена} = y/(0.6 \cdot p_0) = 8.32 \text{ \%}.$$

Нетрудно видеть, что увеличение давления исходных веществ в 72 раза приводит к возрастанию степени превращения этилена в продукт в 60 раз. Это подтверждает принцип Ле Шателье. В ходе реакции (25), из двух молекул газообразных реагентов образуется одна молекула газообразного продукта, и это приводит к уменьшению общего давления в системе. Поэтому увеличение давления смещает равновесие в реакции (25) в сторону продукта. ■

Замечание. Расчет стандартной энергии Гиббса по точной формуле

$$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_p^\circ dT - T \Delta_r S^\circ_{298} - T \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} dT$$

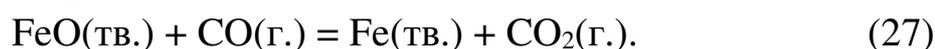
дает значение $K_{573} = 3.44 \times 10^{-3}$. Учет отклонений от идеальности при давлении 72 бар приводит к дополнительному уменьшению константы примерно на 7 %.

Задача. Условие. При производстве этанола, первичным продуктом является водный раствор с мольной долей этанола порядка 0.05 (10 вес. %). Можно ли путем перегонки в ректификационной колонне при атмосферном давлении получить из этого раствора чистый этанол?

Решение. Для ответа на этот вопрос, необходимо рассмотреть фазовую диаграмму кипения системы этанол – вода (рис. 59). На этой диаграмме присутствует азеотропная точка с минимумом температуры кипения. Поэтому путем фракционной перегонки раствора с мольной долей этанола 0.05, чистый этанол получить нельзя. На выходе из ректификационной колонны пары будут иметь состав азеотропного раствора (мольная доля этанола 0.9 и воды 0.1, что соответствует 95.6 вес. % этанола и 4.4 вес. % воды). Если для перегонки использовался водный раствор этанола без примесей, то в результате в перегонном кубе останется высококипящий компонент – чистая жидкая вода. ■

10.5. ТЕРМОДИНАМИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Рассмотрим реакцию



Общее условие химического равновесия (13) имеет для реакции (27) вид

$$\mu_{\text{FeO}} + \mu_{\text{CO}} = \mu_{\text{Fe}} + \mu_{\text{CO}_2},$$

или

$$\begin{aligned} \mu_{\text{FeO}}^* + RT \ln a_{\text{FeO}} + \mu_{\text{CO}}^\circ + RT \ln p_{\text{CO}} &= \\ = \mu_{\text{Fe}}^* + RT \ln a_{\text{Fe}} + \mu_{\text{CO}_2}^\circ + RT \ln p_{\text{CO}_2}. \end{aligned}$$

Перегруппировывая, получаем

$$\mu_{\text{Fe}}^* + \mu_{\text{CO}_2}^\circ - \mu_{\text{FeO}}^* - \mu_{\text{CO}}^\circ = -RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2} a_{\text{Fe}}}{a_{\text{FeO}} p_{\text{CO}}},$$

или

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K,$$

где $(\mu_{Fe}^* + \mu_{CO_2}^\circ - \mu_{FeO}^* - \mu_{CO}^\circ) = \Delta_r G^\circ$ – это стандартная энергия Гиббса реакции (27), $K = \frac{p_{CO_2} a_{Fe}}{a_{FeO} p_{CO}}$ – её термодинамическая константа равновесия.

С хорошей точностью можно считать, что железо Fe и оксид железа (II) FeO образуют отдельные чистые фазы. Это значит, что $a_{Fe} = 1$, $a_{FeO} = 1$, и условие химического равновесия имеет вид

$$\mu_{Fe}^* + \mu_{CO_2}^\circ - \mu_{FeO}^* - \mu_{CO}^\circ = -RT \ln (p_{CO_2}/p_{CO}),$$

$$K = p_{CO_2}/p_{CO}.$$

Важно отметить, что в выражение константы равновесия входят только давления газообразных участников реакции, в то время как для расчета стандартной энергии Гиббса необходимы термодинамические свойства всех веществ, записанных в её стехиометрическом уравнении.

По сравнению с гомогенными реакциями, гетерогенные реакции с участием чистых твердых компонентов имеют характерную особенность. При протекании такой реакции, химический потенциал чистого компонента не изменяется, и это может привести к тому, что этот компонент будет полностью израсходован (реакция пройдет «до конца»), прежде чем достигнуто химическое равновесие. В то же время, в гомогенных реакциях (где все реагенты растворены в одной фазе) равновесие достигается всегда (при отсутствии кинетических ограничений).

Задача. Условие. В закрытый реактор поместили оксид железа (II) FeO и монооксид углерода CO, и нагрели до температуры 1000 К. Считая, что проходит только реакция (27),

	$\Delta_f H^\circ_{1000}$, кДж/моль	S°_{1000} , Дж/моль·К
FeO (кр.)	-269	126.5
CO (г.)	-112	235
Fe(куб.)	0	67
CO ₂ (г.)	-394.5	269.5

определите состав системы, если начальные количества реагентов следующие: (а) 7 моль FeO, 1 моль CO; (б) 1 моль FeO, 7 моль CO.

Решение. Стандартная энтальпия реакции

$$\Delta_r H^\circ_{1000} = \Delta_f H^\circ_{1000}(\text{Fe}) + \Delta_f H^\circ_{1000}(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ_{1000}(\text{FeO}) - \Delta_f H^\circ_{1000}(\text{CO}) =$$

$$= 0 - 394.5 + 112 + 269 = -13.5 \text{ кДж/моль},$$

стандартная энтропия

$$\Delta_r S^\circ_{1000} = 67 + 269.5 - 235 - 126.5 = -25 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}.$$

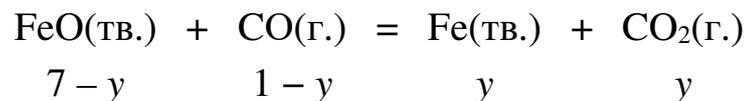
Стандартная энергия Гиббса и константа равновесия:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ_{1000} &= \Delta_r H^\circ_{1000} - 1000 \cdot \Delta_r S^\circ_{1000} = \\ &= -13.5 \cdot 1000 - 1000 \cdot (-25) = 11500 \text{ Дж/моль}, \\ K_{1000} &= \exp(-\Delta_r G^\circ_{1000} / (1000 \cdot R)) = 0.25. \end{aligned}$$

Реакция (27) является гетерогенной, поэтому наряду с расчетом равновесного состава, необходимо исследовать возможность полного расходования твердого реагента FeO прежде чем достигнуто равновесие.

(а) Начальные числа молей исходных веществ $n_0(\text{FeO}) = 7$ моль, $n_0(\text{CO}) = 1$ моль. Здесь полное расходование FeO невозможно, поскольку его исходное количество больше, чем CO.

Количества молей участников реакции в конечном равновесном состоянии можно записать так, как представлено в таблице.



Fe и FeO образуют отдельные чистые фазы, поэтому в выражение константы равновесия входят только давления CO₂ и CO:

$K_P = p(\text{CO}_2)/p(\text{CO})$. В рассматриваемой реакции, отношение парциальных давлений CO₂ и CO равны отношению количеств их молей, поэтому можно записать выражение константы равновесия

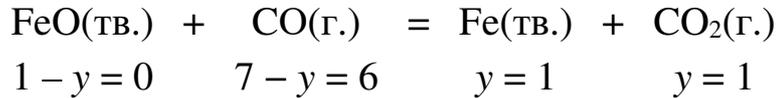
$$K = \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})} = \frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO})} = \frac{y}{1-y}.$$

Уравнение для расчета равновесного состава имеет вид

$$0.25 = \frac{y}{1-y},$$

откуда получаем $y = 0.2$ моль. В результате, в состоянии равновесия в системе содержится 6.8 моль FeO, 0.8 моль CO, 0.2 моль Fe, 0.2 моль CO₂.

(б) Начальные числа молей исходных веществ $n_0(\text{FeO}) = 1$ моль, $n_0(\text{CO}) = 7$ моль. В таком случае возможно, что реакция (27) пройдет «до конца», то есть, до полного расходования FeO, но еще не достигнет состояния равновесия. При этом будет $y = 1$, $n(\text{FeO}) = 0$, количества молей участников реакции:



В конечном состоянии в системе будет содержаться 6 моль CO, 1 моль Fe, 1 моль CO₂.

Чтобы подтвердить эту возможность, определим энергию Гиббса реакции (27) в конечном состоянии по уравнению изотермы химической реакции (10):

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{1000} &= \Delta_r G^\circ_{1000} + RT \ln (p(\text{CO}_2) / p(\text{CO})) = \\ &= 11500 + 8.3145 \cdot 1000 \ln (1 / 6) = 11500 - 14898 = \\ &= -3398 \text{ Дж/моль} < 0. \end{aligned}$$

Отрицательное значение энергии Гиббса реакции в конечном состоянии означает, что оно находится на пути от начального состояния к равновесию; система продвигалась к равновесию, но не достигла его, поскольку один из реагентов полностью израсходовался.

Зависимости относительной энергии Гиббса системы, где при $p, T = \text{const}$ идет реакция (27), от переменной y , показаны для случаев (а) и (б) на рис. 74. ■

Рассмотрим реакцию



Условие химического равновесия в реакции (28) имеет вид

$$\mu_{\text{CaCO}_3} = \mu_{\text{CaO}} + \mu_{\text{CO}_2},$$

или

$$\mu^*_{\text{CaCO}_3} + RT \ln a_{\text{CaCO}_3} = \mu^*_{\text{CaO}} + RT \ln a_{\text{CaO}} + \mu^\circ_{\text{CO}_2} + RT \ln p_{\text{CO}_2}.$$

Перегруппировывая, получаем

$$\mu^*_{\text{CaO}} + \mu^\circ_{\text{CO}_2} - \mu^*_{\text{CaCO}_3} = -RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2} a_{\text{CaO}}}{a_{\text{CaCO}_3}},$$

или

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K.$$

Здесь $\mu^*_{CaO} + \mu^{\circ}_{CO_2} - \mu^*_{CaCO_3} = \Delta_r G^{\circ}$ – это стандартная энергия Гиббса реакции (28), $K = \frac{p_{CO_2} a_{CaO}}{a_{CaCO_3}}$ – термодинамическая константа рав-

новесия.

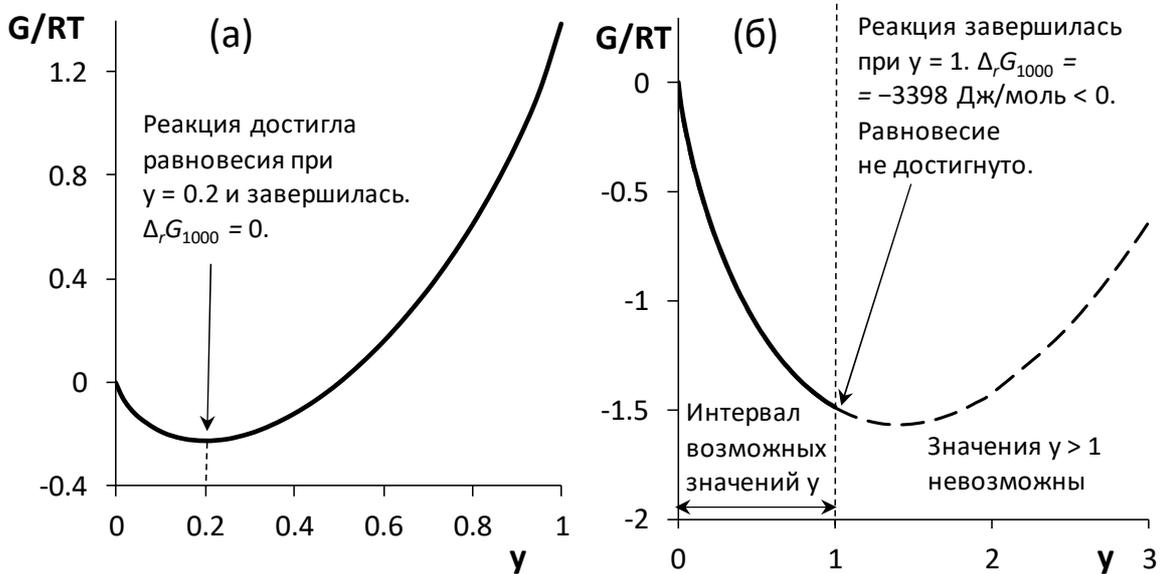


Рис. 74. Зависимость относительной энергии Гиббса системы с химической реакцией (27) от переменной y (энергия Гиббса системы, содержащей только исходные вещества, принята равной нулю)

Известно, что CaO и $CaCO_3$ образуют отдельные фазы и нерастворимы друг в друге. Это значит, что $a_{CaCO_3} = 1$, $a_{CaO} = 1$, и действительное выражение константы равновесия

$$K = p_{CO_2}.$$

Равновесное давление $p_{CO_2} = \exp(-\Delta_r G^{\circ}/RT)$ зависит только от температуры, и не зависит от количества конденсированных фаз.

Для реакции (28) и других подобных реакций разложения, где из твердого вещества образуется газообразный продукт, большое значение имеет температура, при которой его давление равно 1 бар. Её можно назвать «температура разложения, $T_{разл}$ ». При нагревании твердого вещества в открытом реакторе при внешнем давлении 1 бар, при температуре менее $T_{разл}$ разложение практически не происходит. При температурах выше $T_{разл}$ давление газообразного продукта становится больше внешнего давления, и начинается интен-

сивная реакция разложения. Она будет происходить самопроизвольно до конца, то есть до полного расходования исходного твердого вещества.

Задача. Условие. Определите температуру разложения карбоната кальция (кальцита) по реакции $\text{CaCO}_3(\text{к.}) = \text{CaO}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{г.})$. Что произойдет

	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К
$\text{CaCO}_3(\text{к.})$	-1208	95
$\text{CaO}(\text{тв.})$	-634	37
$\text{CO}_2(\text{г.})$	-393.5	213.8
$\text{CaCO}_3 =$ $= \text{CaO} + \text{CO}_2$	180.5	155.8

при нагревании карбоната кальция при температуре 1000 °С в закрытом и открытом реакторах?

Решение. Значения стандартных энтальпии и энтропии реакции оценены по формулам

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CaO}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CaCO}_3),$$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ_{298}(\text{CaO}) + S^\circ_{298}(\text{CO}_2) - S^\circ_{298}(\text{CaCO}_3),$$

и приведены в последней строке таблицы. Константа равновесия

$$K = p_{\text{CO}_2}.$$

При температуре разложения

$$K = p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ бар},$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = 0,$$

$$\Delta_r H^\circ - T_{\text{разл}} \Delta_r S^\circ = 0,$$

откуда получаем температуру разложения

$$T_{\text{разл}} = \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ = 180500 / 155.8 = 1158.5 \text{ К} = 885 \text{ °С}.$$

Стандартная энергия Гиббса реакции (28) при температуре 1000 °С = 1273 К

$$\Delta_r G^\circ_{1273} = 180.5 \times 10^3 - 1273 \cdot 155.8 = -17.8 \times 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Если разложение идет **в закрытом реакторе**, и имеется достаточное количество CaCO_3 , то установится равновесие, при котором давление CO_2 определяется условием

$$\Delta_r G^\circ_T = -RT \ln p(\text{CO}_2),$$

откуда получаем $p(\text{CO}_2) = 5.4$ бар при $T = 1273$ К. Таким образом, если в закрытой системе присутствует избыток CaCO_3 , то при температуре 1273 К давление CO_2 составит 5.4 бар. *Примечание:* Число

моль CO_2 в состоянии равновесия $n(\text{CO}_2) = 5.4 \times 10^5 \cdot V / (R \cdot 1273)$, где V – объём реактора, м^3 ; количество оксида кальция $n(\text{CaO}) = n(\text{CO}_2)$. Для достижения давления CO_2 5.4 бар, исходное количество CaCO_3 должно превышать число моль CO_2 в состоянии равновесия: $n_0(\text{CaCO}_3) > n(\text{CO}_2)$.

Если процесс проводить *в открытом реакторе* при внешнем давлении 1 бар (температура $1000^\circ\text{C} = 1273\text{ K}$), то давление выделяющегося CO_2 также будет равно 1 бар. Определим энергию Гиббса реакции (28) по уравнению изотермы (10):

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{1273} &= \Delta_r G^\circ_{1273} + RT \ln p(\text{CO}_2) = -17.8 \times 10^3 + RT \ln 1 = \\ &= -17.8 \times 10^3 \text{ Дж/моль} < 0. \end{aligned}$$

Это значит, что реакция (28) будем идти до полного расходования карбоната кальция, и он практически без остатка превратится в продукты – оксид кальция и диоксид углерода. Состояние равновесия при этом не будет достигнуто. ■

Если в реакции участвуют только чистые твердые вещества (все участники образуют отдельные чистые фазы, взаимной растворимости нет), то реакция либо идет до полного расходования одного из реагентов (если $\Delta_r G^\circ < 0$), либо вообще не идет (если $\Delta_r G^\circ > 0$). Понятие «константа равновесия» к такой реакции неприменимо.

Задача. Условие. Предскажите возможность протекания реакции $2\text{Al}(\text{тв.}) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв.}) = 2\text{Fe}(\text{тв.}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв.})$ при температуре 900 К, если участники реакции составляют отдельные чистые фазы.

Стандартные энергии Гиббса образования при 900 К, кДж/моль:

$\text{Al}(\text{тв.})$	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв.})$	$\text{Fe}(\text{тв.})$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв.})$
0	-635.7	0	-1393.8

Решение. Возможность протекания реакции определяется знаком её энергии Гиббса $\Delta_r G$. В данном случае уравнение изотермы химической реакции (10) имеет вид $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ$. Стандартная энергия Гиббса $\Delta_r G^\circ = -1393.8 + 635.7 = -758.1 \text{ кДж/моль} < 0$. Реакция идет в прямом направлении. ■

ГЛАВА 11. АДСОРБЦИЯ

11.1. ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ

Адсорбция (от латинского *ad* - на, *sorbeo* - поглощаю), изменение (повышение) концентрации вещества вблизи поверхности раздела фаз («поглощение на поверхности»). Причина адсорбции – некомпенсированность межмолекулярных сил вблизи этой поверхности. Можно сказать, что около поверхности адсорбента существует адсорбционное силовое поле.

Адсорбент – вещество, на котором происходит адсорбция.

Адсорбтив – вещество, молекулы которого могут адсорбироваться.

Адсорбат – уже адсорбированное вещество.

Процесс, обратный адсорбции, называют *десорбцией*.

В равновесной адсорбционной системе параметры, определяющие равновесие – это адсорбция a_i (число молей адсорбата i , отнесенное в площади поверхности или массе адсорбента), парциальные давления p_i (или концентрации C_i) и температура T . При равновесии они связаны между собой функциональной зависимостью $f(a, p, T) = 0$. В теории адсорбции особую роль играет частный случай этой зависимости при $T = \text{const}$ – *изотерма адсорбции* $a = f(p)$, или $a = f(C)$ – зависимость адсорбции от парциального давления вещества (адсорбтива) в газовой фазе или его концентрации в растворе.

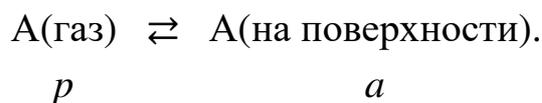
Изотерма Генри. Уравнение изотермы адсорбции Генри имеет вид

$$a = K_G p,$$

и отражает очевидный факт, что чем больше давление p адсорбтива А, тем больше молекул А адсорбированы на поверхности. Уравнение изотермы Генри можно записать в виде

$$K_G = a/p,$$

где константа Генри K_G – это константа равновесия процесса адсорбции



Очень важно, что закон Генри для адсорбции выполняется только в том случае, когда адсорбированные молекулы А никак не

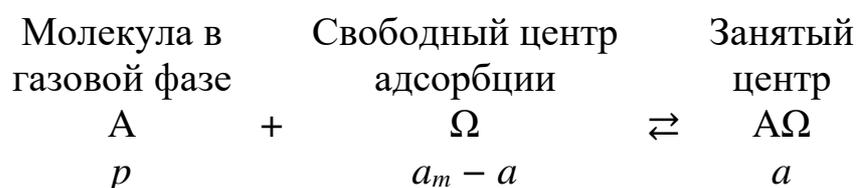
вливают на способность к адсорбции других молекул А, которые находятся в газовой фазе. Это может быть только в том случае, когда доля поверхности, которую занимают адсорбированные молекулы, очень мала по сравнению с незанятой поверхностью. Таким образом, уравнение изотермы Генри справедливо только при малой адсорбции a , и при соответствующих малых давлениях p . Этот диапазон значений a и p называется *областью Генри*.

Изотерма Ленгмюра. На самом деле, адсорбированные молекулы влияют на адсорбцию других молекул хотя бы из-за конкуренции за место на поверхности. Строгая теория изотермы адсорбции, учитывающая этот и другие факторы, создана И. Ленгмюром (1914-18). В основу теории Ленгмюра положена следующая модель адсорбции:

- 1) на поверхности адсорбента находятся одинаковые по свойствам активные центры, на которых происходит адсорбция молекул А;
- 2) адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом, то есть, адсорбция на данном центре никак не влияет на возможность адсорбции на других центрах;
- 3) на одном центре адсорбируется только одна молекула.

Таким образом, при адсорбции образуется только один адсорбционный слой (монослой), причем максимальное число адсорбированных молекул равно числу центров адсорбции. Кроме того, подразумевается, что связь молекулы адсорбата с активным центром достаточно сильная, так что молекула не может перемещаться вдоль поверхности – мы имеем *локализованную адсорбцию* (в отличие от де-локализованной, когда молекулы адсорбата свободно перемещаются по поверхности). Поэтому модель Ленгмюра соответствует локализованной мономолекулярной адсорбцией на однородной поверхности.

В модели Ленгмюра, адсорбционное равновесие можно выразить схемой



где a_m – полное число центров адсорбции. Из выражения константы адсорбционного равновесия

$$K = \frac{a}{p(a_m - a)}$$

нетрудно получить уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра

$$a = a_m \frac{Kp}{1 + Kp}.$$

Если ввести степень заполнения поверхности $\theta = a/a_m$ ($0 \leq \theta \leq 1$), уравнение изотермы Ленгмюра примет вид

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}.$$

Предельные случаи изотермы Ленгмюра: при малых давлениях

$$a = a_m Kp \text{ (закон Генри, } K_G = a_m K);$$

при больших давлениях $a = a_m$, происходит насыщение поверхности – полное заполнение всех центров адсорбции.

Задача. Условие. Известна зависимость адсорбции монооксида углерода СО на слюде от его давления при температуре 90 К.

$p(\text{СО}), \text{ мм рт.ст.}$	0.02	0.06	0.11	0.23	0.45	0.71	1.0
$a \cdot 10^6, \text{ моль/г}$	2.6	4.7	5.8	6.7	7.3	7.5	7.7

Выясните вид изотермы адсорбции и найдите её параметры. Определите площадь поверхности адсорбента (слюды), если площадь адсорбированной молекулы СО равна 12.5 \AA^2 .

Решение. Построим график зависимости адсорбции от давления (рис. 75). Он имеет вид возрастающей кривой, выходящей на насыщение. Именно такая форма зависимости $a(p)$ характерна для изотермы адсорбции Ленгмюра.

Для того, чтобы найти параметры изотермы Ленгмюра (a_m и K), запишем её уравнение в обратных координатах:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m K} \frac{1}{p} + \frac{1}{a_m}.$$

Зависимость $1/a$ от $1/p$ должна быть прямой линией, причем её угловой коэффициент равен $1/(a_m K)$, свободный член равен $1/a_m$.

Нанесем экспериментальные точки на график в координатах $1/p$ –

$1/a$ (рис. 75), аппроксимируем его прямой линией, и найдем уравнение линейной регрессии:

$$\frac{1}{a} = \frac{5.18 \times 10^3}{p} + 1.26 \times 10^5.$$

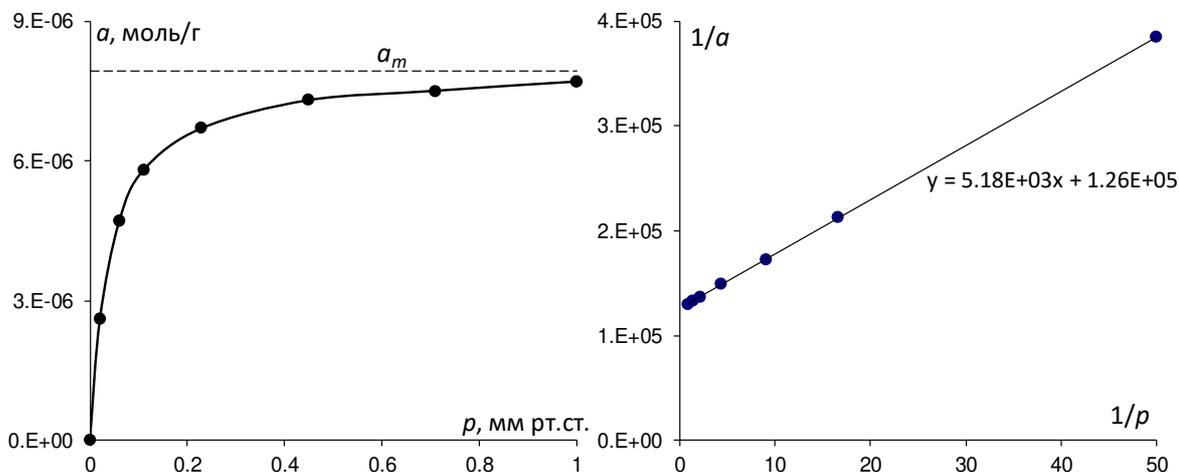


Рис. 75. Изотерма адсорбции СО на слюде при 90 К, и её вид в координатах $1/a$ – $1/p$.

Из аппроксимационного уравнения имеем

$$\frac{1}{a_m K} = 5.18 \times 10^3, \quad \frac{1}{a_m} = 1.26 \times 10^5,$$

откуда

$$a_m = 7.94 \text{ мкмоль/г}, \quad K = 24.3 \text{ мм рт.ст.}^{-1}.$$

При определении площади поверхности адсорбента будем считать, что молекулы СО в адсорбционном монослое расположены вплотную, без промежутков между ними. Тогда удельная площадь поверхности слюды

$$s = 7.94 \times 10^{-6} \text{ (моль/г)} \cdot 6.02 \times 10^{23} \text{ (молекул/моль)} \cdot 12.5 \times 10^{-16} \text{ (см}^2\text{/молекула)} = 5970 \text{ см}^2\text{/г. } \blacksquare$$

Изотерма БЭТ. Простая теория изотермы адсорбции Ленгмюра заложила основу современной науки об адсорбции. «Учение об адсорбции с 20-х годов 20 века в значительной степени строилось на основе ослабления или исключения того или иного допущения Ленгмюра. ... Много попыток сделано в направлении отказа от третьего допущения. На этом пути особое значение приобрела теория

полимолекулярной адсорбции, предложенная С. Брунауэром, П. Эмметом и Э. Теллером (теория БЭТ, 1938).» (Дубинин, Серпинский 1988)

Теория БЭТ постулирует, что образуются *кратные адсорбционные комплексы*, то есть любая молекула, адсорбированная в первом слое, может быть центром адсорбции для молекул, образующих второй слой, и так далее (рис. 76). Для образования единичных адсорбционных комплексов используются те же допущения, что и в модели Ленгмюра. Теория БЭТ отражает, в частности, то, что на самом деле давление адсорбтива не может увеличиваться бесконечно. Максимально возможное давление газа A равно давлению насыщенного пара жидкости A . В теории БЭТ оно обозначается p_s . Когда $p = p_s$, адсорбция a становится бесконечно большой – происходит переход к объёмной конденсации газа в жидкость.

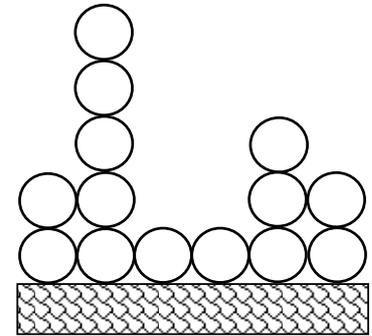
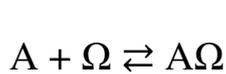


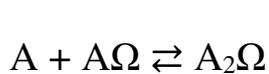
Рис. 76. Схема адсорбции в теории БЭТ

Вывод изотермы БЭТ



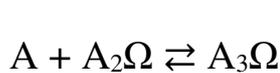
$$K = \frac{\theta_1}{p\theta_0}$$

Константа адсорбционного равновесия для единичных комплексов аналогична константе K в модели Ленгмюра



$$\frac{1}{p_s} = \frac{\theta_2}{p\theta_1}$$

Константа равновесия при образовании двойных, тройных, ... комплексов $1/p_s$ такая



$$\frac{1}{p_s} = \frac{\theta_3}{p\theta_2}$$

же, как для процесса $A(\text{г.}) = A(\text{ж.})$ конденсации газа в жидкость.

...

θ_0 – доля свободной поверхности

θ_1 – доля поверхности, покрытой единичными комплексами

θ_2 – доля поверхности, покрытой двойными комплексами

θ_3 – доля поверхности, покрытой тройными комплексами

...

Обозначим a_m – емкость одного плотного полностью заполненного адсорбционного слоя (или, что то же самое, a_m – это полное число центров адсорбции на поверхности). Запишем выражение общей адсорбции:

$$\begin{aligned}
 a &= a_m(\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots) = a_m(Kp\theta_0 + 2\frac{p}{p_s}\theta_1 + 3\frac{p}{p_s}\theta_2 + \dots) = \\
 &= a_m(K\cdot p\cdot\theta_0 + 2\frac{p}{p_s}K\cdot p\cdot\theta_0 + 3\left(\frac{p}{p_s}\right)^2 K\cdot p\cdot\theta_0 + \dots) = \\
 &= a_m K\cdot p\cdot\theta_0(1 + 2\frac{p}{p_s} + 3\left(\frac{p}{p_s}\right)^2 + \dots) = \\
 &= \frac{a_m K p \theta_0}{(1 - p/p_s)^2}. \tag{1}
 \end{aligned}$$

При получении равенства (1), мы воспользовались выражением производной суммы убывающей геометрической прогрессии.

Последовательность $\{ 1, \frac{p}{p_s}, \left(\frac{p}{p_s}\right)^2, \left(\frac{p}{p_s}\right)^3, \dots \}$ образует убывающую бесконечную геометрическую прогрессию, поскольку $0 < p/p_s < 1$.

Сумма убывающей геометрической прогрессии

$$1 + \frac{p}{p_s} + \left(\frac{p}{p_s}\right)^2 + \left(\frac{p}{p_s}\right)^3 + \dots = \frac{1}{1 - p/p_s}. \tag{2}$$

Возьмем производную от (2) и получим выражение для производной суммы убывающей геометрической прогрессии

$$1 + 2\frac{p}{p_s} + 3\left(\frac{p}{p_s}\right)^2 + \dots = \frac{1}{(1 - p/p_s)^2}. \tag{3}$$

Для того, чтобы исключить из равенства (1) величину θ_0 , воспользуемся условием, что сумма всех долей поверхности (свободной поверхности θ_0 и поверхности, заполненной единичными θ_1 , двойными θ_2 , тройными θ_3 , ... комплексами) равна единице:

$$\begin{aligned}
1 &= \theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \dots = \theta_0 + K \cdot p \cdot \theta_0 + \frac{p}{p_s} K \cdot p \cdot \theta_0 + \left(\frac{p}{p_s}\right)^2 K \cdot p \cdot \theta_0 + \dots = \\
&= \theta_0 \left[1 + K \cdot p \cdot \left(1 + \frac{p}{p_s} + \left(\frac{p}{p_s}\right)^2 + \dots \right) \right] = \\
&= \theta_0 \left[1 + K \cdot p \frac{1}{1 - p/p_s} \right]. \tag{4}
\end{aligned}$$

При получении равенства (4) мы использовали формулу (2) суммы убывающей геометрической прогрессии. Выразим θ_0 из (4):

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + \frac{K \cdot p}{1 - p/p_s}} = \frac{1 - p/p_s}{1 - p/p_s + K \cdot p},$$

подставим в (1), и заменим абсолютное давление p на относительное давление p/p_s : $p = p_s \cdot p/p_s$. В результате имеем

$$\begin{aligned}
a &= \frac{a_m K p}{(1 - p/p_s)^2} \frac{1 - p/p_s}{1 - p/p_s + K \cdot p} = \frac{a_m K p}{(1 - p/p_s)(1 - p/p_s + K \cdot p)} = \\
&= \frac{a_m K \cdot p_s \cdot \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 - \frac{p}{p_s} + K \cdot p_s \cdot \frac{p}{p_s}\right)}.
\end{aligned}$$

Обозначим $C = K \cdot p_s$ – произведение двух постоянных. Окончательно получаем уравнение изотермы БЭТ

$$a = \frac{a_m C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 - \frac{p}{p_s} + C \frac{p}{p_s}\right)}. \tag{5}$$

Характерный вид зависимости a от (p/p_s) , описываемой уравнением БЭТ, показан на рис. 77. Для анализа изотермы БЭТ, используем разложение (5) в ряд, справедливое при малых p/p_s :

$$a \approx a_m C \left(\frac{p}{p_s} + (2 - C) \left(\frac{p}{p_s} \right)^2 \right).$$

Если $C > 2$, то изотерма имеет точку перегиба. При малых p/p_s она выпуклая вверх. Этот участок изотермы соответствует преимущественному заполнению ленгмюровского монослоя – условие $C > 2$ отвечает более сильной связи молекул А с поверхностью, чем с другими молекулами. При больших p/p_s изотерма становится вогнутой, что отвечает нарастанию адсорбции за счет образования кратных адсорбционных комплексов.

При $C < 2$, изотерма вогнутая при всех значениях p/p_s , что отвечает более сильному взаимодействию молекул А друг с другом, чем с поверхностью.

Уравнение изотермы БЭТ (5) можно преобразовать:

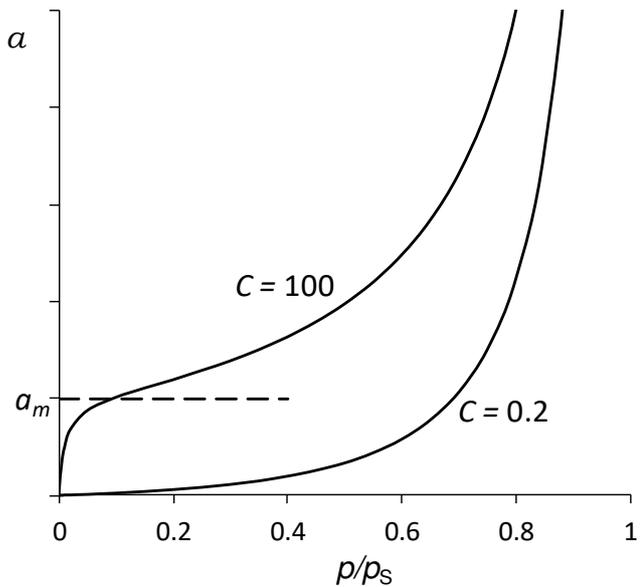


Рис. 77. Графики изотермы БЭТ

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{a_m C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 - \frac{p}{p_s} + C \frac{p}{p_s}\right)} \Rightarrow \frac{a \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)}{\frac{p}{p_s}} = \frac{a_m C}{1 - \frac{p}{p_s} + C \frac{p}{p_s}} \Rightarrow \\
 &\Rightarrow \frac{\frac{p}{p_s}}{a \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1 - \frac{p}{p_s} + C \frac{p}{p_s}}{a_m C} \Rightarrow \\
 &\Rightarrow \frac{\frac{p}{p_s}}{a \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \frac{p}{p_s}. \quad (6)
 \end{aligned}$$

Соотношение (6) представляет прямолинейную зависимость величины $y \equiv \frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)}$ от p/p_s :

$$y = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \frac{p}{p_s}. \quad (7)$$

Угловой коэффициент $\frac{C-1}{a_m C}$ прямой (7) и отрезок $\frac{1}{a_m C}$, отсекаемый ею на оси ординат, позволяют определить значения параметров a_m и C .

Широкое распространение теории БЭТ связано с тем, что фактически параметр a_m соответствует числу молекул адсорбата A в первом адсорбционном слое при плотнейшей упаковке. Это позволяет определить площадь поверхности адсорбента s ($\text{м}^2/\text{г}$), если известна площадь ω ($\text{м}^2/\text{молекула}$), занимаемая одной молекулой в монослое:

$$s(\text{м}^2/\text{г}) = a_m(\text{моль}/\text{г}) \cdot N_A(\text{молекул}/\text{моль}) \cdot \omega(\text{м}^2/\text{молекула}).$$

Как правило, для этого регистрируют изотерму адсорбции азота N_2 , и считают что площадь молекулы N_2 в монослое равна 16.2 \AA^2 .

Задача. Условие. На основе изотермы адсорбции паров воды на порошке твердого бромида калия KBr при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 78), определите удельную поверхность образца этой соли.

Решение. При решении подобных задач считают, что реальная изотерма адсорбции описывается уравнением БЭТ. Однако в ряде случаев изотермы отклоняются от этого уравнения. Обычно для определения поверхности используют участок реальной изотермы при $0.05 < p/p_s < 0.3$, поскольку в этом диапазоне отклонения от уравнения БЭТ наименьшие. Построим график зависимости величины

$$y \equiv \frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} \text{ от } \frac{p}{p_s} \text{ в диапазоне } 0.05 < \frac{p}{p_s} < 0.3 \text{ (см. рисунок), и}$$

аппроксимируем его уравнением линейной регрессии (см. рис. 78, правая часть). Из уравнения регрессии имеем

$$\frac{1}{a_m C} = 0.0457, \quad \frac{C-1}{a_m C} = 1.4128,$$

откуда

$$a_m = 0.69 \text{ мкмоль/г}, \quad C = 32.$$

Для площади молекулы воды в плотном монослое принимается значение $\omega = 11 \text{ \AA}^2$, откуда получаем

$$s = 0.69 \times 10^{-6} \text{ (моль/г)} \cdot 6.02 \times 10^{23} \text{ (молекул/моль)} \cdot \\ \cdot 11 \times 10^{-20} \text{ (м}^2\text{/молекула)} = 4.5 \times 10^{-2} \text{ м}^2\text{/г} = 450 \text{ см}^2\text{/г}.$$

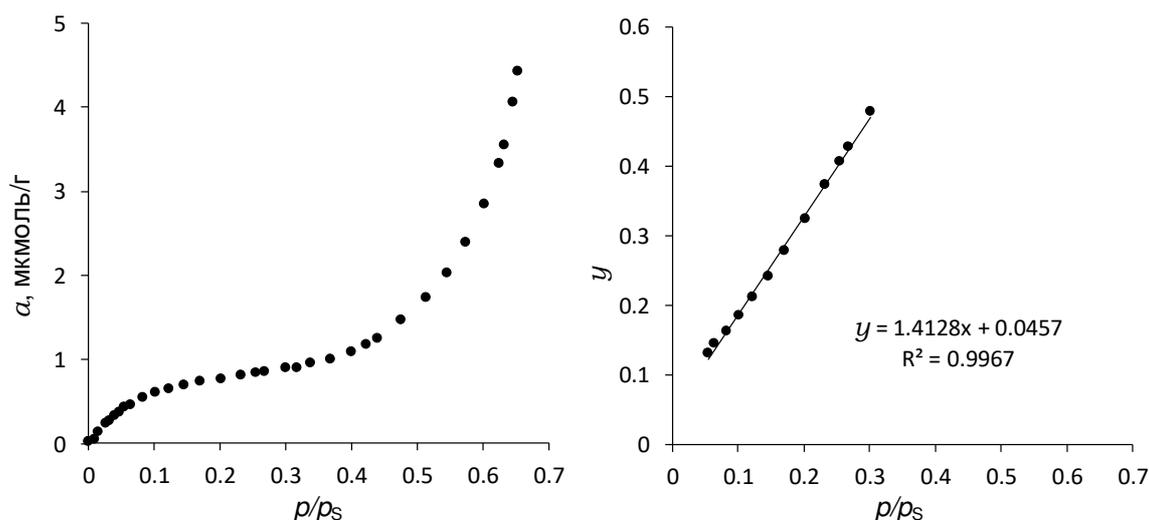


Рис. 78. Изотерма адсорбции паров воды на кристаллах КВr при 25 °С и её вид в координатах упавнения (7) $y - p/p_s$.

Полученное значение удельной поверхности порошка КВr невелико. Этого и следовало ожидать, поскольку порошок состоит из кристалликов с гладкой поверхностью. ■

11.2. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Адсорбция происходит на поверхности твердого тела или жидкости, то есть, на границе раздела фаз. Поверхностный слой конденсированной фазы обладает особыми свойствами. Чтобы выяснить их, рассмотрим в качестве примера границу между жидкостью и газом. Жидкость существует потому, что между её молекулами действуют силы притяжения, удерживающие их от перехода в газовую

фазу. Для молекулы В(ж.) внутри жидкой фазы, притяжение соседних молекул взаимно уравновешивается (см. рис. 79). Если же молекула расположена на поверхности (В(пов.)), то со стороны газовой фазы взаимодействие практически отсутствует, а притяжение соседних молекул образует равнодействующую силу, направленную вглубь жидкости (рис. 79). Такая ситуация имеет два следствия.

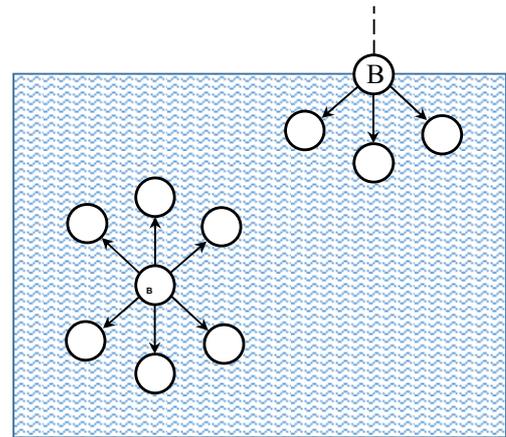


Рис. 79. Молекула внутри жидкости и на поверхности

Во-первых, если какая-либо молекула из газовой фазы попадает в силовое поле поверхностной молекулы В(пов.), то в большинстве случаев между ними возникает притягательное взаимодействие, и происходит адсорбция.

Во-вторых, молекула В(пов.) всегда стремится попасть внутрь жидкости, а чтобы переместить молекулу в обратном направлении изнутри жидкости на поверхность, нужно затратить работу против равнодействующей сил притяжения. Таким образом, молекулы на поверхности имеют избыточную потенциальную энергию по сравнению с молекулами в объёме, и весь поверхностный слой жидкости обладает дополнительной *поверхностной энергией*. Вследствие тенденции молекул уйти вглубь жидкости, она всегда стремится уменьшить свою поверхность – принять такую форму, при которой площадь поверхности A , а следовательно и поверхностная энергия минимальны. Например, капля жидкости стремится принять форму шара (если она находится на плоской поверхности в поле силы тяжести, то получается сплюснутый шар). Поверхностная энергия жидкости, отнесенная к единице площади поверхности, называется *поверхностным натяжением* и обозначается σ ; для увеличения поверхности жидкости на величину ΔA (при $T = \text{const}$) надо совершить работу, равную $\sigma \cdot \Delta A$. Элементарная работа изменения площади поверхности определяется выражением

$$\delta W = \sigma dA.$$

В фундаментальном уравнении слагаемое σdA записывается со знаком «+», поскольку совершение работы по увеличению площади поверхности приводит к возрастанию энергии системы.

Выясним связь поверхностного натяжения с силой, которая стремится уменьшить поверхность жидкости. Рассмотрим плоскую прямоугольную рамку, одна из сторон которой – невесомая перемычка длины ℓ – может свободно перемещаться вдоль вертикальной оси (рис. 80).

Пусть на рамке находится пленка жидкости (например, мыльная пленка). Со стороны пленки, на перемычку действует сила поверхностного натяжения F' , пленка стремится сократиться, и перемещает перемычку вверх.

Чтобы удержать перемычку в равновесии, к ней нужно приложить противоположно направленную уравновешивающую силу F . Если мы увеличим силу F на бесконечно малую величину, перемычка переместится вниз на расстояние dx , площадь поверхности увеличится на величину $dA = 2\ell dx$ (множитель «2» учитывает две стороны пленки), и будет затрачена работа $\sigma dA = \sigma \cdot 2\ell dx = F dx$. Таким образом, сила $F = 2\ell\sigma$, то есть поверхностное натяжение σ равно силе, действующей со стороны поверхностного слоя на единицу длины контура, ограничивающего этот слой.

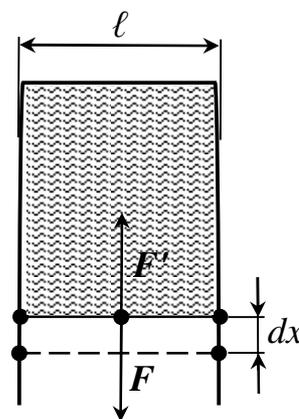


Рис.80. Рамка с пленкой жидкости

11.3. ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ

Термодинамическая теория адсорбции создана Дж. У. Гиббсом в 1870-е гг. Рассмотрим адсорбцию на поверхности раздела фаз: на границе двух жидкостей, или на границе жидкость – газ. Согласно подходу Гиббса, в равновесной двухфазной системе около поверхности раздела фаз происходит изменение локальных значений всех экстенсивных свойств (кроме объема). Однако при термодинамическом описании, обычные (объемные) фазы считаются однородными

вплоть до разделяющей их геометрической поверхности. Вместо реальной поверхности раздела, которая имеет некоторую толщину, рассматривается гипотетическая математическая двумерная поверхность – *поверхностная фаза* σ . Значение экстенсивного свойства для системы в целом ($\Phi^{\text{ВСЯ СИСТЕМА}}$), не равно сумме значений этого свойства $\Phi^\alpha + \Phi^\beta$ в однородных фазах α и β . Разность экстенсивных свойств,

$$\Phi^\sigma = \Phi^{\text{ВСЯ СИСТЕМА}} - (\Phi^\alpha + \Phi^\beta),$$

приписывается поверхностной фазе. Величина Φ^σ называется *поверхностным избытком*.

Поверхностная фаза является математической поверхностью, то есть не имеет толщины и объёма. Поэтому к объёму понятие поверхностного избытка не применимо, для объёма имеем

$$V^{\text{ВСЯ СИСТЕМА}} = V^\alpha + V^\beta.$$

Поверхностный избыток i -го вещества

$$n_i^\sigma = n_i^{\text{ВСЯ СИСТЕМА}} - n_i^\alpha - n_i^\beta = n_i^{\text{ВСЯ СИСТЕМА}} - C_i^\alpha V^\alpha - C_i^\beta V^\beta,$$

где C_i^α, C_i^β – концентрации i -го вещества в объёмных фазах α и β .

Гиббсова адсорбция

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A}$$

– это поверхностный избыток данного компонента в реальной двухфазной системе, отнесенный к площади разделяющей поверхности A .

Фундаментальное уравнение для поверхностной фазы имеет вид

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i^\sigma$$

$\delta W = \sigma dA$ – элементарная работа изменения площади поверхности, σ – поверхностное натяжение, A – площадь поверхности. Из него нетрудно получить фундаментальное уравнение Гиббса в интегральном виде:

$$U^\sigma = TS^\sigma + \sigma A + \sum \mu_i n_i^\sigma$$

и уравнение Гиббса – Дюгема для поверхностной фазы:

$$S^\sigma dT + Ad\sigma + \sum n_i^\sigma d\mu_i = 0.$$

При $T = \text{const}$ уравнение Гиббса-Дюгема преобразуется следующим образом:

$$\begin{aligned} Ad\sigma + \sum n_i^\sigma d\mu_i &= 0 \quad \Rightarrow \\ \Rightarrow d\sigma + \sum \Gamma_i d\mu_i &= 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Отсюда получаем выражение для Гиббсовой адсорбции – *адсорбционное уравнение Гиббса*

$$\Gamma_i = -\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i}.$$

Рассмотрим адсорбцию только двух компонентов и запишем соотношение (8):

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2.$$

Положение разделяющей поверхности можно изменять в определенных пределах. Выберем его из условия, что Гиббсова адсорбция растворителя (компонента 1) равна нулю,

$$\Gamma_1 = 0.$$

Это можно сделать, если расположить поверхность таким образом, что избыток компонента 1 по одну сторону будет точно равен недостатку по другую сторону. Такая поверхность называется *эквимолекулярной*. В этом случае адсорбция компонента 2 обозначается $\Gamma_2^{(1)}$. *Адсорбционное уравнение Гиббса* примет вид

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{d\sigma}{d\mu_2}. \quad (9)$$

Зависимость химического потенциала компонента 2 от состава раствора в общем случае определяется выражением

$$\mu_2 = \mu_2^\ominus + RT \ln a_2,$$

а в разбавленном растворе может быть представлена формулой

$$\mu_2 = \mu_2^\ominus + RT \ln C_2, \quad (10)$$

где концентрация C_2 растворенного вещества выражена в моль/л.

Продифференцируем (10):

$$d\mu_2 = RT d \ln C_2 = \frac{RT}{C_2} dC_2,$$

подставим выражение дифференциала в (9), и получим еще одну форму *адсорбционного уравнения Гиббса*

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{C_2}{RT} \frac{d\sigma}{dC_2}. \quad (11)$$

Задача. Условие. В разбавленных водных растворах неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ) зависимость поверхностного натяжения от его концентрации C_2 описывается эмпирическим уравнением Шишковского (1908)

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + KC_2),$$

где σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя, B и K – эмпирические константы. Найдите уравнение изотермы адсорбции ПАВ на поверхности раздела жидкость – газ, и определите смысл констант B и K .

Решение. В данном случае изотерма адсорбции – это зависимость Гиббсовой адсорбции $\Gamma_2^{(1)}$ от концентрации адсорбтива (ПАВ) C_2 . Продифференцируем уравнение Шишковского и подставим полученную производную $d\sigma/dC_2$ в адсорбционное уравнение Гиббса (11):

$$\frac{d\sigma}{dC_2} = -B \frac{K}{1 + KC_2} \quad \Rightarrow \quad \Gamma_2^{(1)} = \frac{B}{RT} \frac{KC_2}{1 + KC_2}.$$

Мы получили уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра, где максимальная адсорбция (емкость монослоя)

$$\Gamma_2^{(1)}_{\max} = \frac{B}{RT}.$$

Постоянная B пропорциональна максимальному числу молей компонента 2 в монослое,

$$B = \Gamma_2^{(1)}_{\max} RT.$$

Постоянная K – это константа адсорбционного равновесия. ■

Замечание: Величина $\Gamma_2^{(1)}_{\max}$ позволяет найти площадь молекулы ω в адсорбционном монослое на поверхности раздела:

$$\omega \text{ (м}^2 \text{ молек}^{-1}\text{)} = \frac{1}{\Gamma_2^{(1)}_{\max} \text{ (моль м}^{-2}\text{)} \cdot N_A \text{ (молек моль}^{-1}\text{)}}.$$

ГЛАВА 12. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

12.1. БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ. ЗАКОН ГЕНРИ

В этом разделе рассматриваются растворы и электролитов, и неэлектролитов. Из опыта известно, что для любого раствора, если только он является достаточно разбавленным, выполняется *закон Генри*: давление пара растворенного вещества прямо пропорционально его мольной доле (или концентрации) в растворе:

$$p_2 = x_2 \cdot K_2^{px}. \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности K_2^{px} – это *константа Генри* компонента 2. Растворы, для которых справедлив закон Генри, называются *бесконечно разбавленными*. Такая терминология подчеркивает тот факт, что закон Генри строго выполняется только при малой концентрации компонента 2. В общем случае, константа Генри K_2^{px} не совпадает с величиной давления пара чистого компонента 2, то есть закон Рауля для компонента 2 в бесконечно разбавленном растворе не имеет места.

Договоримся о записи закона Генри. Как известно, в разбавленных растворах мольная доля и моляльность растворенного вещества связаны соотношением

$$x_2 \cong \frac{m_2 M_1 (\text{г / моль})}{1000 \text{г}}.$$

Подставим его в (1) и получим

$$p_2 = \frac{M_1 K_2^{px}}{1000} m_2, \text{ или } m_2 = \frac{1000}{K_2^{px} M_1} p_2.$$

Постоянный множитель перед p_2 – это еще одна константа Генри, для которой мы примем обозначение K_2^{mp} ,

$$K_2^{mp} = \frac{1000}{K_2^{px} M_1}.$$

Далее будем записывать закон Генри в виде

$$m_2 = K_2^{mp} \cdot p_2. \quad (2)$$

Такая формулировка соответствует хорошо известной эмпирической закономерности о том, что растворимость газа прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором.

Если размерности m_2 (моль/кг), p_2 (бар), то константа Генри K_2^{mp} имеет размерность (моль кг⁻¹бар⁻¹). Если константа Генри K_2^{px} выражена в (кПа мольн.доля⁻¹), то константы K_2^{mp} и K_2^{px} связаны соотношением

$$K_2^{mp}(\text{моль кг}^{-1}\text{бар}^{-1}) = \frac{1 \times 10^5}{K_2^{px}(\text{кПа мольн.доля}^{-1}) \cdot M_1(\text{г/моль})}.$$

В теоретических выкладках, закон Генри (2) обычно записывают в эквивалентном виде

$$m_2 = K_2^{mp} \cdot p_2, \quad (3)$$

где m_2 , K_2^{mp} и p_2 – безразмерные (приведенные) величины, численно равные соответствующим размерным величинам m_2 (моль/кг), K_2^{mp} (моль кг⁻¹бар⁻¹) и p_2 (бар). Безразмерная величины определены следующим образом:

$$m_2 = m_2 / m_{02},$$

где m_2 – моляльность вещества 2 в моль/кг, $m_{02} = 1$ моль/кг – единичная моляльность,

$$p_2 = (p_2, \text{бар}) / (p_2^\circ = 1 \text{ бар}),$$

$$K_2^{mp} = K_2^{mp} \cdot p_2^\circ / m_{02}.$$

12.2. ЗАВИСИМОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА КОМПОНЕНТА БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА ОТ СОСТАВА

Выведем формулу зависимости химического потенциала растворенного вещества от состава. Рассмотрим фазовое равновесие между компонентом 2 в растворе и в газовой фазе над раствором (при постоянных T и p). Будем считать, что пар над раствором описывается уравнением идеального газа. Условием равновесия является равенство химических потенциалов в сосуществующих фазах:

$$\mu_2^L = \mu_2^G. \quad (4)$$

Для химического потенциала в газовой фазе справедливо выражение

$$\mu_2^G = \mu_2^\circ + RT \ln p_2. \quad (5)$$

где p_2 – парциальное давление 2-го компонента (безразмерное, численно равное давлению в барах), μ_2° – химический потенциал газа в стандартном состоянии (давление 1 бар, любая температура). С учетом (5), условие (4) можно записать в виде

$$\mu_2^L = \mu_2^\circ + RT \ln p_2. \quad (6)$$

Подставим в соотношение (6) выражение закона Генри (3) и получим

$$\begin{aligned} \mu_2^L &= \mu_2^\circ + RT \ln (m_2 / K_2^{mp}) = \\ &= \mu_2^\circ - RT \ln K_2^{mp} + RT \ln m_2. \end{aligned} \quad (7)$$

Выражение (7) описывает искомую зависимость химического потенциала растворенного вещества от состава раствора – в данном случае, от моляльности m_2 .

В том случае, когда моляльность $m_2 = 1$, соотношение (7) принимает вид

$$\mu_2^L(m_2=1) = \mu_2^\circ - RT \ln K_2^{mp}. \quad (8)$$

Формула (8) представляет выражение химического потенциала компонента 2 в бесконечно разбавленном растворе единичной концентрации ($m_2 = 1$). Будем использовать такой раствор в качестве стандартного состояния для растворенного вещества, и примем для него обозначение « \emptyset »; химический потенциал компонента 2 в стандартном состоянии

$$\mu_2^\emptyset \equiv \mu_2^\circ - RT \ln K_2^{mp}.$$

Обобщая, можно сделать вывод, что химический потенциал любого растворенного вещества (не только того, которое имеет давление пара над раствором) определяется выражением

$$\mu_2 = \mu_2^\emptyset + RT \ln m_2. \quad (9)$$

где μ_2^\emptyset – химический потенциал в стандартном состоянии – гипотетическом бесконечно разбавленном растворе единичной концентрации ($m_2 = 1$, $m_2 = 1$ моль/кг) при тех же T и p .

Формула (9) является очень удобной для теоретических выкладок, и чрезвычайно широко используется в термодинамике. Для того, чтобы и в реальном растворе зависимость химического потенциала от состава описывалась аналогичным выражением, *активность* a_2 растворенного вещества определяют так, что в реальном растворе выражение этой зависимости имеет вид

$$\mu_2 = \mu_2^\ominus + RT \ln a_2. \quad (10)$$

Активность a_2 соответствует концентрации, выраженной через моляльность: $a_2 = \gamma_2 m_2$. Коэффициент активности определяется соотношением

$$\gamma_2 = a_2/m_2.$$

При разбавлении реального раствора, то есть, при приближении к бесконечному разбавлению, выполняются условия

$$\lim_{m_2 \rightarrow 0} \frac{a_2}{m_2} = 1, \quad \lim_{m_2 \rightarrow 0} \gamma_2 = 1.$$

Задача. Условие. С использованием уравнения Гиббса – Дюгема докажите, что для растворителя (компонент 1) в бесконечно разбавленном растворе выполняется закон Рауля.

Решение. Запишем уравнение Гиббса - Дюгема для бинарного раствора при постоянных T, p :

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0. \quad (11)$$

Компоненты 1 и 2 находятся в равновесии со своими парами, и выполняются условия фазового равновесия

$$\mu_1 = \mu_1^{\circ G} + RT \ln p_1, \quad \mu_2 = \mu_2^{\circ G} + RT \ln p_2.$$

Получим из них выражения дифференциалов химических потенциалов:

$$d\mu_1 = RT d \ln p_1, \quad d\mu_2 = RT d \ln p_2.$$

Подставим дифференциалы в уравнение Гиббса – Дюгема (11) и сократим множитель RT ; кроме того, разделим (11) на сумму $(n_1 + n_2)$. В результате (11) преобразуется к виду

$$x_1 d \ln p_1 + x_2 d \ln p_2 = 0.$$

Для давления p_2 справедлив закон Генри, и поэтому $d \ln p_2 = d \ln x_2$, откуда

$$x_1 d \ln p_1 + x_2 d \ln x_2 = 0. \quad (12)$$

Выполним преобразования (12):

$$\begin{aligned} x_1 d \ln p_1 + x_2 d \ln x_2 = 0 &\Rightarrow x_1 d \ln p_1 + d x_2 = 0 \Rightarrow \\ x_1 d \ln p_1 - d x_1 = 0 &\Rightarrow x_1 d \ln p_1 = d x_1 \Rightarrow \\ d \ln p_1 = d \ln x_1 &\Rightarrow \ln p_1 = \ln x_1 + \text{const} \Rightarrow \\ &\Rightarrow p_1 = x_1 e^{\text{const}}. \end{aligned}$$

Постоянную e^{const} определим из условия, что над чистым растворителем, при $x_1 = 1$, $p_1 = p_1^*$. В результате получим $e^{\text{const}} = p_1^*$, то есть в бесконечно разбавленном растворе (с очень малой концентрацией компонента 2), давление пара растворителя описывается законом Рауля $p_1 = x_1 p_1^*$. ■

Обсудим, каким образом определяется активность растворителя (компонента 1), если для растворенного вещества (компонента 2) в качестве стандартного состояния выбран бесконечно разбавленный раствор единичной концентрации. Как показано выше, для растворителя в бесконечно разбавленном растворе выполняется закон Рауля. Поэтому активность растворителя определим на основе этого закона, то есть, зависимость химического потенциала компонента 1 от состава раствора будем описывать с помощью соотношения

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln a_1,$$

где μ_1^* – химический потенциал в стандартном состоянии – чистый компонент 1 при температуре и давлении раствора (для чистого вещества, $a_i = x_i = 1$).

Таким образом, стандартные состояния растворенных веществ (бесконечно разбавленный раствор единичной концентрации) и растворителя (чистое вещество) выбраны по-разному. Это называется *несимметричным выбором стандартного состояния (несимметричная нормировка)*. Стандартным состоянием растворенного веществ является гипотетический бесконечно разбавленный раствор (раствор настолько разбавленный, что взаимодействия между частицами растворенного вещества в нем отсутствуют) единичной концентрации, $m_2 = 1$ или $m_2 = 1$ моль/кг, находящийся при тех же

внешних условиях, что и реальный раствор. Для растворителя стандартное состояние – чистое вещество при температуре и давлении раствора; концентрация растворителя выражается в мольных долях. Сравнение определений активности для растворенного вещества и растворителя представлено в табл. 12.

Табл. 12. Определение активностей и выражения химического потенциала при несимметричном выборе стандартного состояния

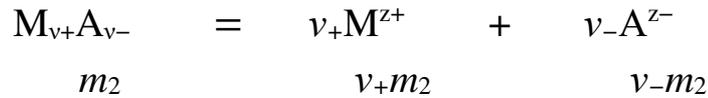
Растворенные вещества 2, 3, ...	Растворитель 1
$\mu_2 = \mu_2^\ominus + RT \ln a_2$	$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln a_1$
Активность a_2 в шкале моляльностей m_2 , моль/кг	Активность a_1 в шкале мольных долей x_1
μ_2^\ominus – химический потенциал в стандартном состоянии – в бесконечно разбавленном растворе единичной концентрации $m_2 = 1$ моль/кг (при T и p раствора)	μ_1^* – химический потенциал в стандартном состоянии – чистое вещество ($x_1 = 1$) при T и p раствора
$a_2 \xrightarrow{m_2 \rightarrow 0} m_2$	$a_1 \xrightarrow{x_1 \rightarrow 1} x_1$
Расчет активности по давлению пара: $a_2 = K_2^{mp} \cdot p_2$ (предварительно нужно определить константу Генри)	Расчет активности по давлению пара: $a_2 = p_2 / p_2^*$

Замечание: В последующих разделах, размерные величины m_2 (моль/кг), K_2^{mp} (моль кг⁻¹бар⁻¹) и p_2 (бар) и соответствующие им безразмерные величины a_2 , K_2^{mp} и p_2 обозначены одинаково: m_2 , K_2^{mp} и p_2 . При практических расчетах нет никакой разницы, используются ли безразмерные или численно равные им соответствующие размерные величины – результаты получаются одинаковыми.

12.3. АКТИВНОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Рассмотрим раствор *сильного электролита* с формулой $M_{\nu+}A_{\nu-}$ (M^{z+} – катион с зарядом z_+ , A^{z-} – анион с зарядом z_- , ν_+ и ν_- – число катионов и анионов в формульной единице). В растворе он

полностью диссоциирует, и из одной молекулы $M_{v_+}A_{v_-}$ образуется v_+ катионов M^{z_+} и v_- анионов A^{z_-}



Электролит является растворенным веществом, поэтому определим его активность при несимметричном выборе стандартного состояния,

$$\mu_2 = \mu_2^\ominus + RT \ln a_2. \quad (13)$$

Аналогично можно определить активности ионов

$$\mu_+ = \mu_+^\ominus + RT \ln a_+, \quad \mu_- = \mu_-^\ominus + RT \ln a_-. \quad (14)$$

Поскольку энергия Гиббса раствора не должна зависеть от того, рассматриваем ли мы электролит в виде формально недиссоциированных молекул $M_{v_+}A_{v_-}$, или совокупности $v_+M^{z_+}$ и $v_-A^{z_-}$ ионов, должны выполняться условия

$$\mu_2 = v_+\mu_+ + v_-\mu_-, \quad \mu_2^\ominus = v_+\mu_+^\ominus + v_-\mu_-^\ominus. \quad (15)$$

Из выражений (13-15) вытекает соотношение между активностями электролита и ионов

$$a_2 = a_+^{v_+} a_-^{v_-}.$$

Активности ионов только одного сорта (без противоионов) экспериментально определить невозможно. Поэтому при описании растворов электролитов широко используют *среднюю ионную активность*, которая является средним геометрическим активностей отдельных ионов:

$$a_{\pm} = \left(a_+^{v_+} a_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}}.$$

Среднеионная активность a_{\pm} и активность электролита a_2 связаны соотношением

$$a_{\pm} = \left(a_2 \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}}$$

Аналогично определяют средний ионный коэффициент активности

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}},$$

где γ_+ и γ_- – коэффициенты активности ионов M^{z+} и A^{z-} соответственно.

Концентрацию раствора электролита обычно характеризуют моляльностью m_2 . Выясним связь между m_2 , среднеионной активностью a_{\pm} , и среднеионным коэффициентом активности γ_{\pm} . Следует учесть, что моляльности ионов связаны с m_2 следующим образом: $m_+ = \nu_+ m_2$, $m_- = \nu_- m_2$.

$$\begin{aligned} a_{\pm} &= \left(a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} = \left(\gamma_+^{\nu_+} m_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} m_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} = \\ &= \left(\gamma_+^{\nu_+} \nu_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} \nu_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \cdot m_2 = \\ &= \left(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \left(\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} m_2 = \\ &= L \cdot \gamma_{\pm} \cdot m_2, \end{aligned}$$

где $L \equiv \left(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$. Множитель L – это просто число, которое определяется формулой электролита. Например, для NaCl (1-1 электролит) $L = 1$, для CaCl₂ (1-2 электролит) $L = (4)^{\frac{1}{3}}$.

12.4. ФОРМУЛЫ ДЕБАЯ-ХЮККЕЛЯ ДЛЯ РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ИОНОВ В РАСТВОРЕ

Как известно, активность и концентрация i -го растворенного вещества связаны соотношением

$$a_i = \gamma_i m_i,$$

где γ_i – коэффициент активности. В бесконечно-разбавленном растворе (при несимметричном выборе стандартного состояния) $\gamma_i = 1$.

Рассмотрим выражения химического потенциала иона в реальном и соответствующем ему бесконечно-разбавленном растворе:

$$\mu_{i, \text{реал}} = \mu_i^{\ominus} + RT \ln (\gamma_i m_i), \quad (16)$$

$$\mu_{i, \text{Б.Р.}} = \mu_i^{\ominus} + RT \ln m_i. \quad (17)$$

В выражениях (16-17) используется несимметричный выбор стандартного состояния; μ_i^{\ominus} – это химический потенциал иона i в гипо-

тетическом бесконечно-разбавленном растворе единичной концентрации, при $m_i = 1$ моль/кг. Бесконечно-разбавленный раствор отличается от реального тем, что в нем отсутствуют взаимодействия между частицами растворенного вещества. В теории Дебая-Хюккеля рассматривается только электростатическое взаимодействие между ионами по закону Кулона, причем в бесконечно-разбавленном растворе ион-ионные взаимодействия «выключены».

Химический потенциал можно определить как энергию, которая требуется для удаления частицы из системы на бесконечно большое расстояние от неё. Тогда разность между химическими потенциалами иона в реальном и бесконечно-разбавленном растворах будет равна энергии электростатического взаимодействия ($\Delta U_{э.с.}$) рассматриваемого иона i со всеми остальными ионами в растворе,

$$\mu_{i,реал} - \mu_{i,Б.Р.} = N_A \Delta U_{э.с.} \quad (18)$$

С другой стороны, из формул (16-17) получаем

$$\mu_{i,реал} - \mu_{i,Б.Р.} = RT \ln \gamma_i \quad (19)$$

Сопоставляя выражения (18) и (19), имеем

$$\ln \gamma_i = N_A \Delta U_{э.с.} / (RT).$$

Таким образом, для того, чтобы определить коэффициент активности иона γ_i , надо знать энергию $\Delta U_{э.с.}$

Любые два иона взаимодействуют между собой по закону Кулона, но при этом число таких взаимодействий в растворе чрезвычайно велико. Для решения задачи определения энергии $\Delta U_{э.с.}$, рассматривают данный ион i (*центральный ион*) в электрическом поле, которое создает совокупность всех остальных ионов раствора (*ионная атмосфера*). Получить выражение потенциала ионной атмосферы, $\varphi_{и.а.}$, в виде формулы удастся только для разбавленных растворов. После этого, энергию $\Delta U_{э.с.}$ рассчитывают как произведение заряда центрального иона, $q_{ц.и.}$, на потенциал ионной атмосферы:

$$\Delta U_{э.с.} = q_{ц.и.} \varphi_{и.а.}$$

В первом приближении теории Дебая-Хюккеля, рассматривают настолько разбавленные растворы, что можно пренебречь размерами ионов и считать их материальными точками, и получают выражение энергии

$$\frac{N_A \Delta U_{э.с.}}{RT} = - \frac{z_i^2 e^3}{8\pi (\epsilon \epsilon_0 kT)^{3/2}} \sqrt{2\rho_1 N_A I},$$

где ρ_1 – плотность растворителя в кг/м³, $I = 1/2 \sum_i m_i z_i^2$ – ионная сила раствора, равная сумме произведений концентраций (моляльно-стей) ионов и квадратов их зарядов, деленной на два. Тогда формула для расчета десятичного логарифма коэффициента активности иона имеет вид

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 A_{DH} \sqrt{I}, \quad (20)$$

где z_i – зарядовое число иона,

$$A_{DH} = \frac{e^3 \sqrt{2\rho_1 N_A}}{\ln 10 \cdot 8\pi (\epsilon \epsilon_0 kT)^{3/2}}$$

– постоянная, которая зависит только от свойств растворителя и температуры. Значения постоянной A_{DH} можно рассчитать или посмотреть в справочных изданиях, в водных растворах $A_{DH} \approx 0.51$ кг^{1/2}моль^{-1/2} (18 - 28 °С).

Во втором приближении теории Дебая-Хюккеля, размером центрального иона не пренебрегают – его рассматриваются шар радиуса r_i . С учетом того, что совокупность всех остальных ионов представляют в виде ионной атмосферы, величина r_i имеет смысл наименьшего возможного расстояния между ионами. Получают выражение логарифма коэффициента активности:

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 A_{DH} \frac{\sqrt{I}}{1 + r_i B_{DH} \sqrt{I}}. \quad (21)$$

где

$$B_{DH} = \frac{e \sqrt{2\rho_1 N_A}}{(\epsilon \epsilon_0 kT)^{1/2}}$$

– еще одна постоянная, которая зависит только от природы растворителя и температуры. В водных растворах при 10 – 50 °С, $B_{DH} \approx 0.33 \text{ кг}^{1/2}\text{моль}^{-1/2}\text{Å}^{-1}$.

Задача. Условие. Исходя из выражений коэффициентов активности отдельных ионов (20, 21), получите формулы для среднеионных коэффициентов активности согласно теории Дебая – Хюккеля.

Решение. Среднеионный коэффициент активности электролита

$M_{v+}A_{v-}$ определяется выражением $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v+} \gamma_-^{v-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}}$, откуда получаем для его логарифма

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{v_+ \lg \gamma_+ + v_- \lg \gamma_-}{v_+ + v_-}. \quad (22)$$

Подставим в соотношение (22) формулу (20) и будем иметь

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{v_+ z_+^2 + v_- z_-^2}{v_+ + v_-} A_{DH} \sqrt{I}. \quad (23)$$

Заметим, что для электролита $M^{z_+}_{v_+} A^{z_-}_{v_-}$ всегда выполняется условие $z_+ v_+ = |z_-| v_-$, и поэтому выражение (23) можно преобразовать:

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\pm} &= -\frac{v_- |z_-| z_+ + v_+ z_+ |z_-|}{v_+ + v_-} A_{DH} \sqrt{I} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A_{DH} \sqrt{I}. \end{aligned} \quad (24)$$

На основе формулы второго приближения теории Дебая – Хюккеля (21) можно аналогично получить

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A_{DH} \frac{\sqrt{I}}{1 + r B_{DH} \sqrt{I}}, \quad (25)$$

если принять $r_+ = r_- = r$, где r имеет смысл минимального расстояния, на которое могут сближаться центры двух ионов в растворе. ■

Таким образом, среднеионные коэффициенты активности электролита в первом и втором приближениях теории Дебая – Хюккеля определяются соответственно равенствами (24) и (25).

Большим преимуществом формул первого приближения является то, что они не содержат каких-либо эмпирических параметров.

В растворах 1,1-валентных электролитов, их можно применять при концентрации электролита менее 0.01 М.

Формулы второго приближения дополнительно содержат параметры r_i и r . Вследствие сольватации, величины r_i и r не являются точно определенными. Обычно их подбирают из условия соответствия выражений (21, 25) экспериментальным данным. Часто используют упрощенные формы уравнений второго приближения. В них принимается, что для всех ионов и при различных температурах, множитель rB_{DH} имеет одно и то же значение, $rB_{DH} = 1$ (для всех ионов $r \approx 3 \text{ \AA}$), или $rB_{DH} = 1.5$ (для всех ионов $r \approx 4.5 \text{ \AA}$). Широкое применение находит формула Дебая–Хюккеля–Гюнтельберга

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A_{DH} \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}.$$

Уравнения второго приближения теории Дебая-Хюккеля хорошо согласуются с экспериментальными данными при концентрации электролита менее 0.1 М (для 1,1-электролита). На рис. 81 показаны значения среднего ионного коэффициента активности NaCl, взятые из справочника, и рассчитанные по уравнениям теории Дебая-Хюккеля. Рис. 81 ясно демонстрирует область применения теоретических выражений коэффициентов активности. При высоких концентрациях электролитов, формулы первого и второго приближения теории Дебая-Хюккеля не соответствуют экспериментальным данным. Для исправления ситуации, в эти формулы вводят дополнительные слагаемые (эмпирические поправки), которые обеспечивают совпадение результатов расчета с экспериментом, и записывают выражение коэффициентов активности в виде:

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A_{DH} \frac{\sqrt{I}}{1 + rB_{DH} \sqrt{I}} + C \cdot I + D \cdot I^2 + \dots$$

Получила распространение формула Дэвиса

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A_{DH} \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + |z_+ z_-| A_{DH} \cdot 0.3 \cdot I,$$

справедливая при $I \leq 0.3 \text{ М}$.

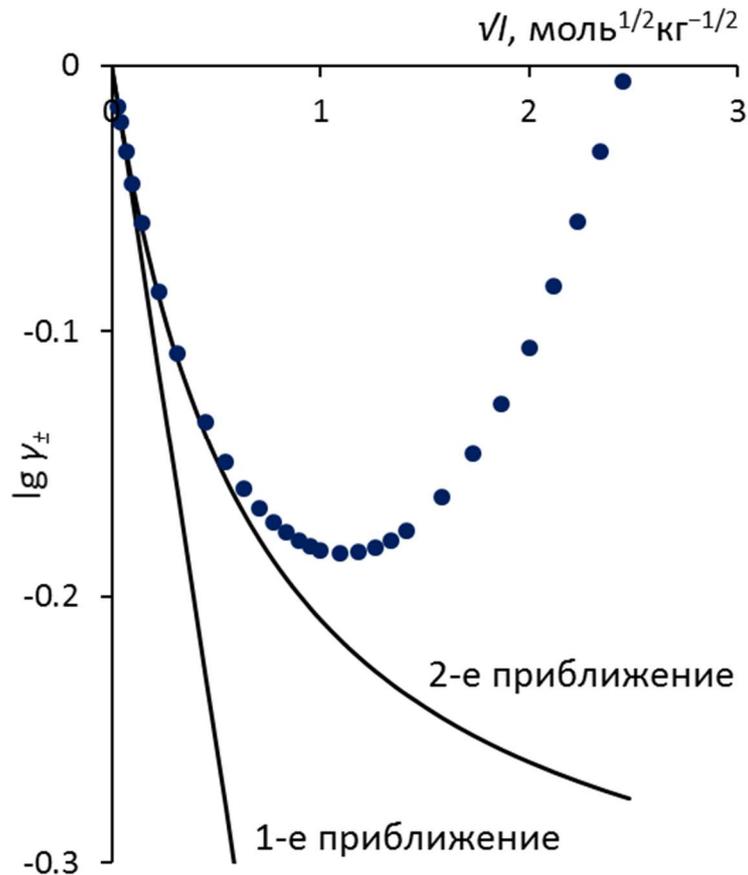


Рис. 81. Зависимость среднего ионного коэффициента активности NaCl от корня из ионной силы (в водном растворе при 25 °С). Точки – справочные данные; линии – расчет по формулам первого и второго приближения теории Дебая - Хюккеля (24) и (25), $r_{DH} = 1.45 \text{ кг}^{1/2}\text{моль}^{-1/2}$

12.5. АКТИВНОСТЬ И ОСМОТИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ РАСТВОРИТЕЛЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Рассмотрим бинарный раствор, содержащий растворитель (компонент 1; напр., вода), и электролит $M_{v+}A_{v-}$ (компонент 2). Будем считать, что среднеионный коэффициент активности электролита определяется формулой (24) предельного закона Дебая-Хюккеля. Это значит, что дальнейшие выкладки и результаты справедливы для достаточно разбавленных растворов (например, для растворов 1-1 электролитов с моляльностью менее 0.01 моль/кг). Для нахождения активности растворителя, воспользуемся уравнением Гиббса-Дюгема (при $T, p = \text{const}$)

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0. \quad (26)$$

Важно, что активность растворителя определена в шкале мольных долей с помощью выражения

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln a_1.$$

Для активности электролита используется шкала моляльностей, и при этом

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \mu_2^\ominus + RT \ln a_2 = \\ &= \mu_2^\ominus + (v_+ + v_-)RT \ln (L \gamma_{\pm} m_2). \end{aligned}$$

Из уравнения (26) получаем

$$n_1 d \ln a_1 + (v_+ + v_-) n_2 d \ln (\gamma_{\pm} m_2) = 0. \quad (27)$$

Рассмотрим порцию раствора, содержащую 1 кг растворителя.

Тогда из (27) имеем

$$\begin{aligned} (1000/M_1) d \ln a_1 + (v_+ + v_-) m_2 d \ln (\gamma_{\pm} m_2) &= 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow (1000/M_1) d \ln a_1 + (v_+ + v_-) m_2 d \ln \gamma_{\pm} + (v_+ + v_-) d m_2 &= 0. \end{aligned} \quad (28)$$

Проинтегрируем (28) по моляльности от 0 до m_2 , с учетом того, что при $m_2 = 0$, $a_1 = 1$, $\ln a_1 = 0$:

$$\frac{1000}{M_1} \ln a_1 + (v_+ + v_-) \int_0^{m_2} \tilde{m}_2 d \ln \gamma_{\pm} + (v_+ + v_-) m_2 = 0. \quad (29)$$

Из (29) сразу получается общая формула для расчета осмотического коэффициента растворителя из среднеионного коэффициента активности электролита:

$$\varphi \equiv -\frac{1000 \ln a_1}{(v_+ + v_-) m_2 M_1} = 1 + \frac{1}{m_2} \int_0^{m_2} \tilde{m}_2 d \ln \gamma_{\pm} \quad (30)$$

Далее будем использовать формулу предельного закона Дебая – Хюккеля (24) в виде

$$\ln \gamma_{\pm} = -\ln 10 \cdot |z_+ z_-| A_{DH} \sqrt{I}.$$

В формулу коэффициента активности входит ионная сила I , а интегрирование в (30) производится по моляльности m_2 . Найдем соотношение между этими величинами:¹

¹ Для электролита $M_{v_+} A_{v_-}$, числа z_+ , z_- , v_+ и v_- связаны соотношениями $z_+ = v_-$, $|z_-| = v_+$, $z_+ + |z_-| = v_+ + v_-$. Кроме того, равны произведения $z_+ v_+ = |z_-| v_- = z_+ |z_-| = v_+ v_-$. Для одинаковых произведений $z_+ v_+ = |z_-| v_-$ используем обозначение $z_i v_i$.

$$I = \frac{m_+ z_+^2 + m_- z_-^2}{2} = \frac{\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2}{2} m_2 = \frac{z_+ + z_-}{2} z_i \nu_i m_2 = \frac{\nu_+ + \nu_-}{2} |z_+ z_-| m_2,$$

или

$$m_2 = \frac{2}{(\nu_+ + \nu_-) |z_+ z_-|} I.$$

Определим дифференциал логарифма коэффициента активности:

$$d \ln \gamma_{\pm} = -\ln 10 \cdot |z_+ z_-| A_{DH} \frac{1}{2} I^{-1/2} dI.$$

Подставим полученные выражения в (30) и проинтегрируем:

$$\begin{aligned} \varphi &= 1 - \frac{(\nu_+ + \nu_-) |z_+ z_-|}{2I} \cdot \ln 10 \cdot |z_+ z_-| A_{DH} \frac{1}{2} \int_0^I \frac{2I}{(\nu_+ + \nu_-) |z_+ z_-|} I^{-1/2} dI = \\ &= 1 - \frac{\ln 10 \cdot |z_+ z_-| A_{DH}}{2I} \int_0^I I^{1/2} dI = \\ &= 1 - \ln 10 \cdot |z_+ z_-| \frac{A_{DH}}{3} \sqrt{I}. \end{aligned} \quad (31)$$

Формула (31) позволяет вычислить осмотический коэффициент растворителя в разбавленном растворе электролита (концентрация электролита такова, что справедлив предельный закон Дебая-Хюккеля). Активность растворителя можно определить из соотношения

$$\ln a_1 = -\varphi(\nu_+ + \nu_-) m_2 M_1 / 1000. \quad (32)$$

Задача. Условие. Рассчитайте среднеионный коэффициент активности электролита, активность и осмотический коэффициент растворителя в водном растворе NaCl с концентрацией 0.01 моль/кг при 25 °С.

Решение. Концентрация, указанная в условии, соответствует верхней границе области применимости предельного закона Дебая-Хюккеля. Воспользуемся этим законом. Имеем $A_{DH} = 0.51$ кг^{1/2} моль^{-1/2}, $I = 0.01$ моль/кг,

$$\lg \gamma_{\pm} = -A_{DH} \sqrt{I} = -0.51 \cdot 0.1 = -0.051, \quad \gamma_{\pm} = 0.889.$$

Осмотический коэффициент рассчитываем по формуле (31):

$$\varphi = 1 - 2.3026 \cdot 0.051 / 3 = 0.961.$$

Активность растворителя получаем из формулы (32), где $M_1 = 18$ г/моль:

$$\ln a_1 = -3.46 \times 10^{-4}, \quad a_1 = 0.99965. \blacksquare$$

12.6. ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

12.6.1. Электрохимический потенциал и уравнение изотермы химической реакции. Как известно, одна из форм фундаментального уравнения Гиббса (комбинации I-го и II-го законов термодинамики) имеет вид

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

Это уравнение справедливо для равновесных процессов в системе, которая может совершать только работу расширения и обмениваться веществом с окружающей средой. В том случае, когда система содержит заряженные частицы, работа переноса вещества представляется равенством

$$\delta W' = \sum (\mu_i + z_i F \phi) dn_i,$$

где μ_i – химический потенциал i -й частицы, z_i – её зарядовое число, F – постоянная Фарадея, ϕ – электрический потенциал раствора, где находятся частицы. Отметим, что постоянная Фарадея равна заряду 1 моль электронов, $F = eN_A = 96485$ Кл моль⁻¹, где $e = 1.6022 \times 10^{-19}$ Кл – заряд одного электрона.

В фундаментальном уравнении для системы, содержащей заряженные частицы, это приводит к появлению еще одного слагаемого ($F \sum z_i \phi dn_i$), и оно приобретает вид

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i + F \sum z_i \phi dn_i = \\ &= -SdT + Vdp + \sum (\mu_i + z_i F \phi) dn_i. \end{aligned} \quad (33)$$

Множитель перед dn_i в фундаментальном уравнении (33) называется *электрохимическим потенциалом* заряженных частиц сорта i . Таким образом, электрохимический потенциал определяется выражением

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi.$$

Электрохимический потенциал является частной производной энергии Гиббса по числу молей частиц k при постоянстве T , p и числа молей остальных компонентов:

$$\bar{\mu}_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{j \neq i}} .$$

В химических процессах с участием заряженных частиц, электрохимический потенциал играет такую же роль, как химический потенциал для незаряженных частиц. Например, если в растворе протекает химическая реакция между ионами А, В и Z,



то условие химического равновесия (при T , $p = \text{const}$) записывается в виде равенства *электрохимических потенциалов* исходных веществ и продуктов:

$$\bar{\mu}_A + \bar{\mu}_B = \bar{\mu}_Z.$$

Следует отметить, что для любой *гомогенной* химической реакции с участием заряженных частиц всегда имеет место равенство сумм зарядов исходных веществ и продуктов, и поэтому условие химического равновесия всегда преобразуется в равенство *химических потенциалов* исходных веществ и продуктов. Для упомянутой реакции

$$\mu_A + z_A F \varphi + \mu_B + z_B F \varphi = \mu_Z + z_Z F \varphi.$$

В силу закона сохранения электрического заряда ($z_A + z_B = z_Z$) выполняется равенство $z_A F \varphi + z_B F \varphi = z_Z F \varphi$, то есть слагаемые $z_i F \varphi$ уничтожатся. В результате условие химического равновесия примет вид:

$$\mu_A + \mu_B = \mu_Z.$$

Например, для реакции $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{HCO}_3^-} - 1F\varphi &= \mu_{\text{H}^+} + 1F\varphi + \mu_{\text{CO}_3^{2-}} - 2F\varphi && \Rightarrow \\ \Rightarrow \mu_{\text{HCO}_3^-} &= \mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{CO}_3^{2-}} . \end{aligned}$$

То же самое справедливо для гетерогенных реакций, которые не сопровождаются протеканием электрического тока между фазами. Например, для растворения малорастворимой соли, $\text{AgCl}(\text{тв.}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$:

$$\mu_{\text{AgCl}} = \mu_{\text{Ag}^+} + 1F\varphi + \mu_{\text{Cl}^-} - 1F\varphi \quad \Rightarrow \quad \mu_{\text{AgCl}} = \mu_{\text{Ag}^+} + \mu_{\text{Cl}^-} .$$

Таким образом, если в растворе имеет место химическое равновесие



то из условия равенства электрохимических или химических потенциалов продуктов и реагентов при равновесии можно получить уравнение изотермы химической реакции

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K,$$

где $\Delta_r G^\circ$ – стандартная энергия Гиббса реакции (34),

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &\equiv y\mu_Y^\circ + z\mu_Z^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ = \\ &= y\Delta_f G^\circ_Y + z\Delta_f G^\circ_Z - a\Delta_f G^\circ_A - b\Delta_f G^\circ_B, \end{aligned}$$

$$K = \frac{a_Y^y a_Z^z}{a_A^a a_B^b} \quad \text{– её термодинамическая константа равновесия,}$$

a_i – активности участников реакции.

12.6.2. Использование справочных термодинамических данных для расчета равновесного состава водных растворов. В справочной термодинамической литературе (например, справочники «Термодинамические константы веществ», «The NBS tables of chemical thermodynamic properties») приводятся значения термодинамических величин не только для твердых тел, жидкостей и газов, но и для различных веществ (в том числе ионов) в водном растворе. При этом термодинамические свойства ионов (энтальпия и энергия Гиббса образования, энтропия, теплоемкость) определены при условии, что для иона водорода в стандартном состоянии при любой температуре они равны нулю:

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) = 0, \quad \Delta_f G^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) = 0, \quad S^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) = 0, \quad C_P^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) = 0.$$

Для растворенных веществ в водном растворе приняты следующие стандартные состояния:

неэлектролиты и отдельные ионы – бесконечно-разбавленный раствор с моляльностью растворенного вещества 1 моль/кг;

электролиты – бесконечно разбавленный раствор со средней ион-

$$\text{ной моляльностью электролита } M_{v_+A_{v_-}} \quad m_{\pm} = \left(m_+^{v_+} m_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}} = L \cdot m_2$$

= 1 моль/кг, причем электролит полностью диссоциирован на ионы. Эти стандартные состояния являются гипотетическим, в частности, реальные растворы электролитов с моляльностью 1 моль/кг обнаруживают сильные отклонения от свойств бесконечно разбавленных растворов.

Следствием такого выбора стандартного состояния является то, что концентрации, которые мы получаем при расчете равновесного состава растворов на основе справочных термодинамических данных, оказываются выражены в единицах моляльности. При этом в разбавленных водных растворах моляльность (моль/кг) и молярность (моль/л) практически равны друг другу. Далее рассмотрим примеры решения типовых задач. Необходимые термодинамические величины будем брать из справочника «The NBS tables of chemical thermodynamic properties».

Задача. Условие. Стандартные энергии Гиббса образования ионов Cl^- и Na^+ в водном растворе имеют значения $\Delta_f G^\ominus_{298}(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -131.228$ кДж/моль, $\Delta_f G^\ominus_{298}(\text{Na}^+, \text{aq}) = -261.905$ кДж/моль. Чему равны соответствующие величины для HCl и NaCl в водном растворе?

Решение. Стандартное состояние $\text{HCl}(\text{aq})$ и $\text{NaCl}(\text{aq})$ – это растворы с моляльностью 1 моль/кг, в котором электролиты полностью диссоциированы на ионы. Поэтому стандартные термодинамические функции $\text{HCl}(\text{aq})$ и $\text{NaCl}(\text{aq})$ равны сумме аналогичных величин для ионов в водном растворе:

$$\begin{aligned}\Delta_f G^\ominus_{298}(\text{HCl}, \text{aq}) &= \Delta_f G^\ominus_{298}(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta_f G^\ominus_{298}(\text{Cl}^-, \text{aq}) = \\ &= -131.228 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta_f G^\ominus_{298}(\text{NaCl}, \text{aq}) &= \Delta_f G^\ominus_{298}(\text{Na}^+, \text{aq}) + \Delta_f G^\ominus_{298}(\text{Cl}^-, \text{aq}) = \\ &= -393.133 \text{ кДж/моль. } \blacksquare\end{aligned}$$

Задача. Условие. Рассчитайте растворимость молекулярного кислорода O_2 в воде, находящейся в контакте с атмосферным воздухом при 25 °С, если стандартная энергия Гиббса образования O_2 в водном растворе $\Delta_f G^\ominus_{298}(\text{O}_2, \text{aq}) = 16.4$ кДж/моль, стандартная энергия Гиббса образования газообразного O_2 равна нулю.

Решение. Процесс растворения кислорода в воде представим как химическую реакцию



С учетом того, что в стандартных состояниях давление газа равно 1 бар, концентрация растворенного вещества равна 1 моль/кг, давление O_2 выразим в бар, его концентрацию в растворе – в единицах моляльности. Тогда константа равновесия процесса (35) представляет собой константу Генри K_2^{mp} и выражается следующим образом:

$$K_2^{mp} = m(\text{O}_2, \text{aq}) / p(\text{O}_2, \text{газ}).$$

Величину K_2^{mp} можно рассчитать по уравнению изотермы химической реакции

$$\begin{aligned} K_2^{mp} &= \exp(-[\Delta_f G^\ominus_{298}(\text{O}_2, \text{aq}) - \Delta_f G^\ominus_{298}(\text{O}_2, \text{газ})]) / RT = \\ &= \exp(-16400 / (8.3145 \cdot 298.15)) = 1.34 \times 10^{-3}. \end{aligned}$$

Парциальное давление кислорода в атмосферном воздухе $p(\text{O}_2, \text{газ}) = 0.2$ бар, его концентрация в воде, контактирующей с воздухом $m(\text{O}_2, \text{aq}) = K_2^{mp} p(\text{O}_2, \text{газ}) = 2.68 \times 10^{-4}$ моль/кг.

Сравним концентрации O_2 в воздухе и в воде. Концентрацию в воздухе оценим по уравнению состояния идеального газа. В воз-

$$\begin{aligned} \text{духе } C(\text{O}_2) &= \frac{p(\text{O}_2, \text{газ})}{RT} = \frac{0.2 \cdot 10^5}{8.3145 \cdot 298.15} = 8.07 \text{ моль/м}^3 = \\ &= 8.07 \times 10^{-3} \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

В воде $C(\text{O}_2) = 2.68 \times 10^{-4}$ моль/л – примерно в 30 раз меньше, чем в окружающем воздухе. ■

Задача. Условие. Рассчитайте произведение растворимости и растворимость PbCl_2 в воде при 25 °С, если известны стандартные энергии Гиббса образования $\Delta_f G^\ominus_{298}(\text{PbCl}_2, \text{кр.}) = -314.10$ кДж/моль, $\Delta_f G^\ominus_{298}(\text{Pb}^{2+}, \text{aq}) = -24.43$ кДж/моль, $\Delta_f G^\ominus_{298}(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -131.228$ кДж/моль.

Решение. Процесс растворения PbCl_2 в воде можно представить в виде химической реакции



Константа равновесия реакции (36) называется *произведением растворимости (ПР)*. Согласно термодинамическому закону действующих масс, произведение растворимости можно записать следующим образом:

$$ПР = \frac{a_{Pb^{2+}} a_{Cl^-}^2}{a_{PbCl_2}}.$$

Следует отметить, что активности $a_{Pb^{2+}}$ и a_{Cl^-} определены при несимметричном, а активность a_{PbCl_2} – при симметричном выборе стандартного состояния. Так как $PbCl_2$ (кр.) образует чистую твердую фазу, её активность по определению равна единице, $a_{PbCl_2} \equiv 1$. Выражение произведения растворимости примет вид:

$$ПР = a_{Pb^{2+}} \cdot (a_{Cl^-})^2 = \gamma_+ \cdot (\gamma_-)^2 m_{Pb^{2+}} (m_{Cl^-})^2 = (\gamma_{\pm})^3 m_{Pb^{2+}} (m_{Cl^-})^2. \quad (37)$$

где γ_+ и γ_- – коэффициенты активности катионов и анионов, γ_{\pm} – среднеионный коэффициент активности электролита $PbCl_2$.

Стандартная энергия Гиббса реакции (36) имеет значение

$$\begin{aligned} \Delta_{36}G^\circ &= \Delta_f G^\circ_{298}(Pb^{2+}, aq) + 2\Delta_f G^\circ_{298}(Cl^-, aq) - \Delta_f G^\circ_{298}(PbCl_2, кр.) = \\ &= 27.214 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Произведение растворимости $PbCl_2$ рассчитываем по уравнению изотермы химической реакции

$$ПР = \exp(-\Delta_{36}G^\circ/RT) = \exp(-27214 / (8.3145 \cdot 298.15)) = 1.71 \times 10^{-5}.$$

Сначала выполним расчет растворимости при допущении, что насыщенный раствор хлорида свинца ведет себя как бесконечно разбавленный, и коэффициенты активности ионов равны единице:

$$ПР = m_{Pb^{2+}} (m_{Cl^-})^2.$$

Обозначим для насыщенного раствора $PbCl_2$ $m_{Pb^{2+}} = s$. Тогда в соответствии со стехиометрическим уравнением процесса растворения $m_{Cl^-} = 2s$, и выражение произведения растворимости (37) таково:

$$ПР = 4s^3.$$

Отсюда растворимость $PbCl_2$

$$s = (ПР/4)^{1/3} = 0.016 \text{ моль/кг} \approx 0.016 \text{ М}. \quad (38)$$

Полученный результат показывает, что растворимость хлорида свинца не очень мала. Поэтому более правильно выполнять

расчет с учетом того, что раствор не является бесконечно разбавленным. Среднеионный коэффициент активности PbCl_2 оценим по формуле Дебая – Хюккеля – Гюнтельберга

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{2 \cdot 0.51 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}.$$

Ионная сила выражается через растворимость s следующим образом:

$$I = \frac{1}{2}(4 \cdot m_{\text{Pb}^{2+}} + m_{\text{Cl}^{-}}) = \frac{1}{2}(4s + 2s) = 3s.$$

Произведение растворимости представляется равенством

$$PP = (\gamma_{\pm})^3 m_{\text{Pb}^{2+}} (m_{\text{Cl}^{-}})^2,$$

откуда получаем уравнение для расчета растворимости

$$1.71 \times 10^{-5} = 10^{-\frac{6 \cdot 0.51 \cdot \sqrt{3s}}{1 + \sqrt{3s}}} \cdot 4s^3.$$

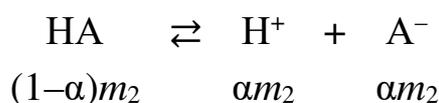
Решим уравнение численно и получим значение растворимости

$$s = 0.0274 \text{ моль/кг} \approx 0.0274 \text{ М}$$

Оно значительно отличается от величины (38), полученной при допущении $\gamma_{\pm} = 1$. Таким образом, расчет растворимости PbCl_2 необходимо выполнять с учетом того, что коэффициенты активности ионов существенно отклоняются от единицы. ■

Задача. Условие. Рассчитайте константу диссоциации, степень диссоциации и рН водного раствора уксусной кислоты с моляльностью $m_2 = 0.1$ моль/кг при 25 °С, если известны стандартные энергии Гиббса образования $\Delta_f G^{\ominus}_{298}(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{aq}) = -396.46$ кДж/моль, $\Delta_f G^{\ominus}_{298}(\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{aq}) = -369.31$ кДж/моль, $\Delta_f G^{\ominus}_{298}(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$.

Решение. Степень диссоциации равна числу продиссоциировавших молекул, отнесенному к исходному числу молекул кислоты НА в растворе. На основе стехиометрического уравнения реакции диссоциации уксусной кислоты, концентрации (моляльности) НА, H^+ , A^- в растворе можно выразить следующим образом:



Величину константы диссоциации рассчитаем по уравнению изотермы химической реакции

$$K_a = \exp(-[\Delta_f G^\ominus_{298}(\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{aq}) - \Delta_f G^\ominus_{298}(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{aq})] / RT) = \\ = \exp(-27150 / (8.3145 \cdot 298.15)) = 1.752 \times 10^{-5}. \quad (39)$$

Константа равновесия выражается через концентрации (моляльности) следующим образом:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{\gamma_+ \gamma_- m_{\text{H}^+} m_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}} m_{\text{HA}}} = \gamma_{\pm}^2 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} m_2, \quad (40)$$

где a_i – активности, γ_i – коэффициенты активности соответствующих частиц, α – степень диссоциации, m_2 – стехиометрическая моляльность раствора кислоты. Для недиссоциированных молекул мы приняли $\gamma_{\text{HA}} = 1$.

Для расчета среднеионного коэффициента активности ($\gamma_{\pm}^2 = \gamma_+ \gamma_-$) используем теорию Дебая – Хюккеля. Ионная сила раствора определяется выражением

$$I = (m_+ + m_-)/2 = (\alpha m_2 + \alpha m_2)/2 = \alpha m_2.$$

Поскольку уксусная кислота – слабая, ионная сила её раствора невелика. Поэтому коэффициенты активности определяем по предельному закону Дебая – Хюккеля

$$\lg \gamma_{\pm} = -A_{DH} \sqrt{I} = -0.51 \sqrt{\alpha m_2}. \quad (41)$$

Объединим соотношения (39-41), и получим уравнение для степени диссоциации

$$K_a = 10^{-2 \cdot 0.51 \sqrt{\alpha m_2}} \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} m_2 \Rightarrow \\ \Rightarrow 1.752 \times 10^{-5} = 10^{-2 \cdot 0.51 \sqrt{\alpha \cdot 0.1}} \cdot \frac{\alpha^2 \cdot 0.1}{1 - \alpha}.$$

Решаем его численно и получаем $\alpha = 0.0137$.

Отсюда $m_{\text{H}^+} = \alpha m_2 = 0.00137$ моль/кг.

Коэффициенты активности иона H^+ рассчитываем по предельному закону Дебая – Хюккеля,

$$\gamma_+ = 10^{-0.51 \sqrt{0.00137}} = 0.957.$$

pH раствора уксусной кислоты

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg (0.957 \cdot 0.00137) = 2.88. \quad \blacksquare$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В.,
Основы физической химии. В 2-х ч. М.: Лаборатория знаний, 2019.
- Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В.,
Основы физической химии. Теория и задачи. М.: Экзамен, 2005.
- Курс физической химии. Т. 1. Под ред. Я.И. Герасимова.* М.: Химия,
1970.
- Еремин Е.Н., *Основы химической термодинамики.* М.: Высшая школа,
1978.
- Полтораки О.М., *Термодинамика в физической химии.* М.: Высшая
школа, 1991.
- Пригожин И., Кондепуди Д., *Современная термодинамика. Пер. с англ.*
М.: Мир, 2002.
- Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey
S.M., Churney K.L., Nutall R.L., *The NBS Tables of Chemical
Thermodynamic Properties.* Washington D.C.: National Bureau of
Standards, 1982.
- Иориш В.С., Юнгман В.С.; База данных "Термические Константы
Веществ", рабочая версия - 2; [http://www.chem.msu.ru/cgi-
bin/tkv.pl?show=welcome.html](http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html) (accessed 27.12.2020)
- Findlay A., *The Phase Rule and Its Applications.* New York - London:
Longmans Green and Co, 1927.
- Eucken A., Parts A. *Die Molwärmen und Normalschwingungen des Äthans
und Äthylens.* Z. Phys. Chem., **1933**, 20B(1): 184-194.
- Egan C.J., Kemp J.D. *Ethylene. The Heat Capacity from 15°K. to the Boiling
Point. The Heats of Fusion and Vaporization. The Vapor Pressure of
the Liquid. The Entropy from Thermal Measurements Compared with
the Entropy from Spectroscopic Data.* J. Am. Chem. Soc., **1937**, 59(7):
1264-1268.

- Foley W.T., Giguère P.A. *Hydrogen Peroxide and Its Analogues: II. Phase Equilibrium in the System Hydrogen Peroxide – Water*. Can. J. Chem., **1951**, 29(2): 123-132.
- Nelson L.C., Obert E.F. *Generalized p-V-T Properties of Gases*. Trans. ASME, **1954**, 76: 1057-1066.
- Гуггенгейм Э., Пру Д., *Физико-химические расчеты. Пер. с англ.* М.: Издат.Ин.Лит., 1958.
- Герасимов Я.И., Гейдерих В.А., *Термодинамика растворов*. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1980.
- Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т., *Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ.* Л.: Химия, 1982.
- Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е., *Техническая термодинамика*. М.: Энергоатомиздат, 1983.
- Термодинамика. Основные понятия. Терминология. Буквенные обозначения величин. Под ред. И.И. Новикова*. М.: Наука, 1984.
- Srivastava R., Natarajan G., Smith B.D. *Total pressure vapor-liquid equilibrium data for binary systems of diethylether with acetone, acetonitrile, and methanol*. J. Chem. Eng. Data, **1986**, 31(1): 89-93.
- Дубинин М.М., Серпинский В.В. *Адсорбция*. В кн. *Химическая энциклопедия, Т. 1*. М.: Советская энциклопедия, 1988. С. 39-44.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1. Под ред. Н.П. Лякишева*. М.: Машиностроение, 1996.
- Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.U., Goncharov A.F. *The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994*. Carbon, **1996**, 34(2): 141-153.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 3, кн. 1. Под ред. Н.П. Лякишева*. М.: Машиностроение, 2001.
- Yarger J.L., Wolf G.H. *Polymorphism in Liquids*. Science, **2004**, 306(5697): 820-821.
- Li D., Zeng D., Yin X., Han H., Guo L., Yao Y. *Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. II. NaCl+H₂O, KCl+H₂O, MgCl₂+H₂O and CaCl₂+H₂O systems*. Calphad, **2016**, 53: 78-89.

ISBN 978-5-00244-739-8



*Леванов Александр Владимирович,
Исайкина Оксана Яковлевна*

Введение в химическую термодинамику

Издательство «Перо»

109052, Москва, Нижегородская ул., д. 29-33, стр. 27, ком. 105

Тел.: (495) 973-72-28, 665-34-36

Подписано к использованию 09.08.2024.

Объем 5 Мбайт. Электрон. текстовые данные. Заказ 804.