

**Л. А. Мечковский,
А. В. Блохин**

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

КУРС ЛЕКЦИЙ

В двух частях

Часть 2

**«Термодинамика многокомпонентных систем. Химические
равновесия. Элементы статистической термодинамики»**

МИНСК
БГУ
2012

УДК 544(075.8)
ББК

Рекомендовано ученым советом
химического факультета
20 октября 2009 г., протокол № 2

Р е ц е н з е н т ы:

доктор химических наук, профессор *Е.А. Стрельцов*;
кандидат химических наук, доцент *А.С. Тихонов*;

Мечковский, Л. А.

Химическая термодинамика: Курс лекций. В 2 ч. Ч. 2. / Л.А. Мечковский, А.В. Блохин. – Минск : БГУ, 2012. – ... с.

ISBN

В курсе лекций изложены основы химической термодинамики в соответствии с типовой программой курса физической химии, составленной по модульному принципу; приведены вопросы для самоконтроля.

Предназначено для студентов, обучающихся на 2-м и 3-м курсах химического факультета.

ISBN (ч .1)

ISBN

ГЛАВА 6

ТЕРМОДИНАМИКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

6.1. Характеристические функции многокомпонентных систем

Первый и второй законы термодинамики, из которых следуют фундаментальные уравнения, были получены для закрытых систем (с постоянным числом частиц). При изменении состояния закрытых систем массы компонентов, и, следовательно, состав системы не изменяется. Поэтому термодинамические потенциалы простых закрытых систем являются функциями только двух переменных:

$$dU = TdS - PdV, \quad (6.1)$$

$$dH = TdS + VdP, \quad (6.2)$$

$$dA = -SdT - PdV, \quad (6.3)$$

$$dG = -SdT + VdP. \quad (6.4)$$

На практике чаще встречаются системы (или части сложной закрытой системы), в которых при протекании различных процессов массы компонентов изменяются. Это может происходить, например, при фазовых превращениях или вследствие протекания химической реакции. При этом может изменяться состав как отдельных частей системы, так и системы в целом.

Поэтому внутренняя энергия (и другие термодинамические потенциалы) открытых систем будут изменяться не только за счет сообщения системе теплоты и произведенной системой работы, но и за счет изменения состава (массы) системы. Для открытых простых систем (без совершения системой полезной работы) характеристические функции будут функциями не только их двух естественных переменных, но и функциями числа молей всех веществ, составляющих систему:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k), \quad (6.5)$$

$$H = H(S, P, n_1, n_2, \dots, n_k), \quad (6.6)$$

$$A = A(T, V, n_1, n_2, \dots, n_k), \quad (6.7)$$

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k), \quad (6.8)$$

где n_1, n_2, \dots, n_k – число молей каждого вещества, входящего в систему.

Тогда полный дифференциал внутренней энергии открытой системы можно записать следующим образом:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{S, V, n_{j \neq 1}} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_{j \neq k}} dn_k, \quad (6.9)$$

где индекс $n_{j \neq i}$ означает, что число молей других веществ, кроме данного, не изменяется.

Но если открытая система изменяет свое состояние при постоянном составе (все $n_i = \text{const}$), то она ничем не отличается от закрытой системы, поэтому

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} = T \text{ и } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -P. \quad (6.10)$$

Следовательно, уравнение (6.9) принимает вид

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i. \quad (6.11)$$

Частную производную от внутренней энергии по числу молей i -го компонента при постоянных энтропии, объеме и числах молей всех остальных компонентов Гиббс назвал *химическим потенциалом i -го компонента*:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \mu_i. \quad (6.12)$$

Аналогичным образом можно записать полные дифференциалы других термодинамических потенциалов для открытых систем:

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_{j \neq i}} dn_i, \quad (6.13)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}} dn_i, \quad (6.14)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i. \quad (6.15)$$

Далее, для простых систем справедливо:

$$H \equiv U + PV, \quad A \equiv U - TS, \quad G = H - TS = U - TS + PV.$$

Тогда в общем случае

$$dH = dU + PdV + VdP, \quad (6.16)$$

$$dA = dU - TdS - SdT, \quad (6.17)$$

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP. \quad (6.18)$$

Подставляя в уравнения 6.16 – 6.18 выражение (6.11) с учетом определения химического потенциала

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (6.19)$$

получаем

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (6.20)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (6.21)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (6.22)$$

Сравнивая уравнения (6.19 – 6.22) с выражениями для полных дифференциалов термодинамических функций (6.11, 6.13 – 6.15), получаем

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}, \quad (6.23)$$

то есть частные производные всех характеристических функций по числу молей i -го компонента при условии постоянства остальных соответствующих переменных равны между собой.

Таким образом, *химический потенциал компонента равен приращению характеристической функции системы при добавлении одного моля данного компонента при условии, что естественные переменные и состав системы остаются постоянными*. Сохранить постоянный состав при добавлении одного моля данного компонента можно, если только система достаточно велика.

Следует отметить, что при определении химического потенциала через внутреннюю энергию и энтальпию

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

постоянство энтропии системы при изменении массы i -го компонента возможно только при наличии других процессов, компенсирующих изменение энтропии за счет увеличения (уменьшения) количества i -го компонента. Поэтому *химический потенциал на практике определяют через частные производные от энергии Гиббса или Гельмгольца*. Например,

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

то есть химический потенциал i -го компонента равен изменению энергии Гиббса системы при добавлении бесконечно малого количества этого компонента в систему постоянного состава при постоянных температуре и давлении. Вместо термина «химический потенциал» рассматриваемую

частную производную часто называют *парциальной молярной энергией Гиббса* и обозначают

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} .$$

Итак, для *простых открытых систем* фундаментальное уравнение термодинамики записывается в виде

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i ,$$

где каждое слагаемое можно рассматривать как произведение интенсивного свойства (обобщенной силы) на изменение экстенсивного свойства (обобщенной координаты). Поэтому *химический потенциал можно считать обобщенной силой, определяющей распределение масс компонентов в системе*. Изменение химического потенциала при перераспределении числа молей компонентов приводит к установлению в системе фазового и химического равновесия. По мере протекания процесса химический потенциал компонента выравнивается во всех частях гетерогенной системы. При равновесии химический потенциал компонента одинаков во всех сосуществующих фазах.

6.2. Однородные функции состава. Уравнение Гиббса-Дюгема

Итак, полный дифференциал энергии Гиббса простой открытой системы в общем случае равен (6.22)

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i ,$$

а в изобарно-изотермических условиях ($P, T = \text{const}$) –

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i . \quad (6.24)$$

Пусть масса системы изменяется таким образом, что ее состав все время остается постоянным (отношение между массами компонентов остается постоянным). Тогда при интегрировании уравнения (6.24) получим

$$\int_{G=0}^G dG = \int_{n_i=0}^{n_i} \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i ,$$

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i . \quad (6.25)$$

Нижний предел интегрирования соответствует пустой, незаполненной системе (энергия Гиббса равна нулю). Химические потенциалы компонентов оставались постоянными, так как состав системы по мере ее за-

полнения не изменялся. Химические потенциалы компонентов в изобарно-изотермических условиях являются функцией состава, а не масс компонентов. Уравнение (6.25) можно получить также, используя свойства однородных функций.

Функция многих переменных $F(x, y, z)$ называется *однородной*, если выполняется условие

$$F(tx, ty, tz) = t^m F(x, y, z).$$

Показатель степени m множителя t носит название *показателя однородности*.

Характеристические функции (термодинамические потенциалы), а также энтропия и объем являются линейными однородными функциями соответствующих экстенсивных величин (однородными функциями первого порядка, $m = 1$). Действительно, например, если массы всех компонентов увеличить вдвое, то объем всей системы также увеличится в 2 раза, соответственно в 2 раза увеличатся и другие экстенсивные свойства системы: U, H, A, G, S .

В соответствии с теоремой Эйлера однородные функции обладают следующим свойством:

$$x \frac{\partial F}{\partial x} + y \frac{\partial F}{\partial y} + z \frac{\partial F}{\partial z} = mF(x, y, z).$$

Характеристическая функция энергия Гиббса при постоянных температуре и давлении является линейной однородной функцией только числа молей компонентов

$$G = G(n_1, n_2, \dots, n_k),$$

тогда по теореме Эйлера

$$\begin{aligned} n_1 \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_{j \neq 1}} + n_2 \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_{j \neq 2}} + \dots + n_k \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_{j \neq k}} &= G, \\ n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots + n_k \mu_k &= G, \\ G &= \sum_{i=1}^k \mu_i n_i. \end{aligned} \quad (6.25)$$

Полученное еще раз уравнение (6.25) называют *первым уравнением Гиббса-Дюгема*. Для других характеристических функций будет справедливо:

$$\begin{aligned} G &= U + PV - TS, & U &= TS - PV + G = TS - PV + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i; \\ G &= H - TS, & H &= TS + G = TS + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \quad (P = \text{const}); \end{aligned}$$

$$G = A + PV, \quad A = -PV + G = -PV + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \quad (T = \text{const}).$$

При дифференцировании уравнения (6.25) получаем:

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i. \quad (6.26)$$

Однако согласно (6.24)

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i,$$

тогда

$$\sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0. \quad (6.27)$$

Уравнение (6.27) называется *вторым уравнением Гиббса-Дюгема* (или просто уравнением Гиббса-Дюгема). Это уравнение часто используется в термодинамике растворов, так как дает возможность рассчитать изменение химического потенциала i -го компонента $d\mu_i$ на основе известных изменений химических потенциалов всех остальных компонентов в изобарно-изотермическом процессе.

Для двухкомпонентного (бинарного) раствора уравнение Гиббса-Дюгема принимает вид

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0. \quad (6.28)$$

Разделим оба слагаемых на $(n_1 + n_2)$:

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2} d\mu_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} d\mu_2 = x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0, \quad (6.29)$$

$$d\mu_2 = -\frac{x_1}{x_2} d\mu_1 = -\frac{(1-x_2)}{x_2} d\mu_1, \quad (6.30)$$

где x_i – мольная доля i -го компонента в растворе.

6.3. Парциальные молярные величины

Пусть состояние простой открытой системы и ее масса задается с помощью набора переменных $T, P, n_1, n_2, \dots, n_k$. Например, если

$$G = G(T, P, n_i), \quad U = U(T, P, n_i), \quad H = H(T, P, n_i), \quad A = A(T, P, n_i),$$

то

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i, \quad (6.31)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i, \quad (6.32)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i, \quad (6.33)$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i. \quad (6.34)$$

Для энергии Гиббса многокомпонентной системы выражение (6.31), как уже было показано в разделе 6.2, преобразуется к виду

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \left[\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \right] = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (6.35)$$

а в изобарно-изотермических условиях справедливо выражение

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i.$$

В общем случае, если Φ – экстенсивная термодинамическая величина ($U, H, A, G, S, V, C_P, C_V$ и др.) и

$$\Phi = \Phi(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k),$$

то ее частную производную

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \overline{\Phi}_i \quad (6.36)$$

называют *парциальной молярной величиной i -го компонента*.

Другими словами, *парциальная молярная величина i -го компонента представляет собой частную производную от экстенсивного свойства системы по количеству i -го компонента при постоянных температуре, давлении и массах остальных компонентов* (характеризует изменение функции Φ при добавлении к бесконечно большому количеству системы 1 моль i -го компонента). Следует отметить, что в некоторых учебниках и монографиях применяется термин «парциальная молярная величина», что не соответствует современным требованиям ИЮПАК.

Для чистого вещества ($x_i = 1$) *парциальная молярная величина обращается в молярную величину для индивидуального компонента:*

$$\overline{\Phi}_i = \Phi_i^* = \Phi_m^* \text{ при } x_i = 1.$$

Для многокомпонентных реальных систем парциальные молярные величины i -х компонентов не равны молярным величинам индивидуальных веществ, например:

$$\overline{H}_i \neq H_i^* = H_m^*, \quad \mu_i = \overline{G}_i \neq G_i^* = G_m^*, \quad \overline{V}_i \neq V_i^* = V_m^*.$$

С учетом введения новой величины, соотношения (6.31) – (6.34) в изобарно-изотермических условиях ($P, T = \text{const}$) принимают вид:

$$dG = \sum_{i=1}^k \overline{G}_i dn_i = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (6.37)$$

$$dU = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i = \sum_{i=1}^k \overline{U}_i dn_i, \quad (6.38)$$

$$dH = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i = \sum_{i=1}^k \overline{H}_i dn_i, \quad (6.39)$$

$$dA = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i = \sum_{i=1}^k \overline{A}_i dn_i. \quad (6.40)$$

Аналогичные соотношения справедливы и для других экстенсивных величин при $P, T = \text{const}$, например:

$$dS = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i = \sum_{i=1}^k \overline{S}_i dn_i. \quad (6.41)$$

$$dV = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i = \sum_{i=1}^k \overline{V}_i dn_i. \quad (6.42)$$

В общем случае для экстенсивной термодинамической величины в изобарно-изотермических условиях выполняется соотношение

$$d\Phi = \sum_{i=1}^k \overline{\Phi}_i dn_i. \quad (6.43)$$

Для энергии Гиббса многокомпонентной системы в изобарно-изотермических условиях, когда

$$G = G(n_1, n_2, \dots, n_k),$$

согласно определениям химического потенциала и парциальной молярной величины можно записать:

$$\sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \sum_{i=1}^k n_i \overline{G}_i = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i = G. \quad (6.44)$$

Аналогичные выражения (по теореме Эйлера для однородных функций) справедливы и для других экстенсивных термодинамических свойств при $P, T = \text{const}$ (первое уравнение Гиббса-Дюгема):

$$\begin{aligned}
U &= \sum_{i=1}^k n_i \overline{U}_i, & H &= \sum_{i=1}^k n_i \overline{H}_i, & A &= \sum_{i=1}^k n_i \overline{A}_i, \\
S &= \sum_{i=1}^k n_i \overline{S}_i, & V &= \sum_{i=1}^k n_i \overline{V}_i, & \Phi &= \sum_{i=1}^k n_i \overline{\Phi}_i.
\end{aligned} \tag{6.45}$$

В расчете на 1 моль раствора (при делении приведенных выражений на суммарное количество молей всех компонентов) справедливо:

$$\begin{aligned}
G_m &= \sum_{i=1}^k x_i \overline{G}_i, & U_m &= \sum_{i=1}^k x_i \overline{U}_i, & H_m &= \sum_{i=1}^k x_i \overline{H}_i, & A_m &= \sum_{i=1}^k x_i \overline{A}_i, \\
S_m &= \sum_{i=1}^k x_i \overline{S}_i, & V_m &= \sum_{i=1}^k x_i \overline{V}_i, & \Phi_m &= \sum_{i=1}^k x_i \overline{\Phi}_i.
\end{aligned} \tag{6.46}$$

Отметим, что согласно определениям *химический потенциал i -го компонента есть парциальная молярная энергия Гиббса i -го компонента*:

$$\mu_i = \overline{G}_i.$$

Несмотря на то, что химический потенциал может быть определен из нескольких соотношений (6.23):

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

только парциальная молярная энергия Гиббса является химическим потенциалом; другие парциальные величины нельзя с ним отождествлять.

Парциальные молярные величины не следует путать и с соответствующими интегральными величинами. Парциальные величины отражают *изменение* интегрального свойства (определяют вклад данного компонента в общее интегральное свойство системы) и могут принимать значения, нереальные для интегральных величин (например, парциальные молярные объемы могут быть отрицательными и увеличиваться с ростом давления).

Поскольку

$$\mu_i = \overline{G}_i,$$

то второе уравнение Гиббса-Дюгема, полученное для химических потенциалов, будет выполняться в изобарно-изотермических условиях и для других парциальных молярных величин, например:

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^k n_i d\mu_i &= \sum_{i=1}^k n_i d\overline{G}_i = 0, & \sum_{i=1}^k n_i d\overline{U}_i &= 0, & \sum_{i=1}^k n_i d\overline{H}_i &= 0, \\
\sum_{i=1}^k n_i d\overline{A}_i &= 0, & \sum_{i=1}^k n_i d\overline{S}_i &= 0, & \sum_{i=1}^k n_i d\overline{V}_i &= 0.
\end{aligned} \tag{6.47}$$

Докажем это утверждение. Если Φ – экстенсивная термодинамическая величина и

$$\Phi = \Phi(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k),$$

то при $T, P = \text{const}$

$$\Phi = \Phi(n_1, n_2, \dots, n_k)$$

и полный дифференциал Φ запишется как

$$d\Phi = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i = \sum_{i=1}^k \bar{\Phi}_i dn_i. \quad (6.48)$$

С другой стороны, экстенсивная величина Φ является однородной функцией первого порядка относительно чисел молей компонентов и по теореме Эйлера равна

$$\Phi = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \sum_{i=1}^k n_i \bar{\Phi}_i. \quad (6.49)$$

Тогда

$$d\Phi = \sum_{i=1}^k n_i d\bar{\Phi}_i + \sum_{i=1}^k \bar{\Phi}_i dn_i. \quad (6.50)$$

Сравнивая выражения (6.48) и (6.50), получаем *обобщенное второе уравнение Гиббса-Дюгема*:

$$\sum_{i=1}^k n_i d\bar{\Phi}_i = 0. \quad (6.51)$$

Парциальные молярные величины являются интенсивными параметрами: они зависят не от общего количества веществ, а от относительных количеств всех компонентов (от состава) системы. Парциальные молярные величины определяются также T и P .

Парциальные молярные величины в термодинамике растворов имеют такое же значение, как и интегральные молярные величины в термодинамике индивидуальных веществ. Поэтому для *парциальных молярных величин компонента в растворе справедливы те же термодинамические соотношения, что и для чистого вещества*. Рассмотрим, например, уравнение

$$G = H - TS,$$

где G , H и S относятся к произвольному количеству многокомпонентной системы. При постоянных температуре и давлении справедливо

$$dG = dH - TdS.$$

Продифференцируем обе части данного выражения по dn_i (числу молей i -го компонента) при условии постоянства давления, температуры и чисел молей всех остальных компонентов системы:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}}, \quad (6.52)$$

или, с учетом определения парциальной молярной величины (6.36)

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i. \quad (6.53)$$

Итак, соотношения между парциальными молярными величинами такие же, как и термодинамические соотношения для чистых компонентов. Например,

$$\begin{aligned} \bar{A}_i &= \bar{U}_i - T \bar{S}_i, \\ \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{P,n} &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n} = -\bar{S}_i, \\ \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T,n} &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \bar{V}_i, \\ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{G}_i}{T}\right)_{P,n} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T}\right)_{P,n} = -\frac{\Delta \bar{H}_i}{T^2}. \end{aligned}$$

Для 1 моль раствора обобщенное уравнение Гиббса-Дюгема (6.51) запишется следующим образом:

$$\sum_{i=1}^k n_i d\bar{\Phi}_i = \sum_{i=1}^k x_i d\bar{\Phi}_i = 0, \quad (6.54)$$

где x_i – мольная доля i -го компонента. Интегрирование уравнения (6.54) при постоянных температуре и давлении позволяет найти зависимость парциальных молярных величин от состава.

Для бинарного раствора в изобарно-изотермических условиях ($P, T = \text{const}$), выбрав в качестве независимой переменной x_2 , получим:

$$\begin{aligned} x_1 d\bar{\Phi}_1 + x_2 d\bar{\Phi}_2 &= 0, \\ x_1 \frac{d\bar{\Phi}_1}{dx_2} + x_2 \frac{d\bar{\Phi}_2}{dx_2} &= 0, \\ \frac{d\bar{\Phi}_1}{dx_2} &= -\frac{x_2}{x_1} \frac{d\bar{\Phi}_2}{dx_2}. \end{aligned} \quad (6.55)$$

Из уравнения (6.55) следует, что производные $(d\bar{\Phi}_1/dx_2)$ и $(d\bar{\Phi}_2/dx_2)$ всегда имеют противоположные знаки. Если $x_1 = x_2 = 0,5$, то

$$\frac{d\overline{\Phi}_1}{dx_2} = -\frac{d\overline{\Phi}_2}{dx_2}.$$

Наклоны кривых $\overline{\Phi}_1 = f(x_2)$ и $\overline{\Phi}_2 = f(x_2)$ отличаются только по знаку: если на одной кривой есть минимум, то на другой кривой при том же составе будет максимум.

6.4. Методы расчета парциальных молярных величин

Основой для вычисления парциальных молярных величин служат экспериментальные данные по зависимости экстенсивного параметра системы (раствора) от ее состава. Рассмотрим возможные варианты этих расчетов на примере бинарных растворов.

При проведении опытов можно поступить следующим образом: в изобарно-изотермических условиях последовательно фиксировать некоторые количества растворителя (n_1) и при каждом выбранном значении n_1 экспериментально определять значения экстенсивного свойства раствора при различном количестве растворенного вещества (n_2). Полученные таким образом опытные данные аппроксимируются некоторой эмпирической функцией, дифференцированием которой находят значения парциальных молярных величин. Например, в результате аппроксимации экспериментальных данных получено уравнение

$$\Phi = a + b_1 n_1 + b_2 n_2 + c_1 n_1^2 + c_2 n_2^2,$$

где a , b_1 , b_2 , c_1 и c_2 – эмпирические коэффициенты. Тогда

$$\overline{\Phi}_1 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = b_1 + 2c_1 n_1, \quad \overline{\Phi}_2 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = b_2 + 2c_2 n_2.$$

Полученные соотношения справедливы и в расчете на 1 моль раствора:

$$\Phi_m = a + b_1 x_1 + b_2 x_2 + c_1 x_1^2 + c_2 x_2^2, \quad \overline{\Phi}_1 = b_1 + 2c_1 x_1, \quad \overline{\Phi}_2 = b_2 + 2c_2 x_2.$$

Однако чаще на практике экспериментально определяют значения экстенсивного свойства раствора при различном количестве растворенного вещества (n_2) в постоянном количестве растворителя ($n_1 = \text{const}$). В этом случае выражения для вычисления парциальных молярных величин несколько усложняются.

Дифференциал интегральной молярной величины в расчете на 1 моль бинарного раствора в изобарно-изотермических условиях согласно (6.43) равен

$$d\Phi_m = \sum_{i=1}^2 \overline{\Phi}_i dn_i = \sum_{i=1}^2 \overline{\Phi}_i dx_i.$$

$$d\Phi_m = \bar{\Phi}_1 dx_1 + \bar{\Phi}_2 dx_2. \quad (6.56)$$

Поскольку

$$x_1 + x_2 = 1,$$

то

$$\begin{aligned} dx_1 + dx_2 &= 0, \quad dx_1 = -dx_2, \\ d\Phi_m &= (\bar{\Phi}_2 - \bar{\Phi}_1) dx_2, \end{aligned} \quad (6.57)$$

или

$$\bar{\Phi}_2 - \bar{\Phi}_1 = \frac{d\Phi_m}{dx_2}, \quad (6.58)$$

$$\bar{\Phi}_2 = \bar{\Phi}_1 + \frac{d\Phi_m}{dx_2}. \quad (6.59)$$

С другой стороны, согласно выражению (6.45)

$$\Phi_m = \sum_{i=1}^2 x_i \bar{\Phi}_i,$$

поэтому

$$\Phi_m = \bar{\Phi}_1 x_1 + \bar{\Phi}_2 x_2 = \bar{\Phi}_1 (1 - x_2) + \bar{\Phi}_2 x_2. \quad (6.60)$$

Произведем преобразования (6.60) с учетом (6.58):

$$\begin{aligned} \Phi_m &= \bar{\Phi}_1 (1 - x_2) + \bar{\Phi}_2 x_2 = \bar{\Phi}_1 + x_2 (\bar{\Phi}_2 - \bar{\Phi}_1) = \bar{\Phi}_1 + x_2 \frac{d\Phi_m}{dx_2}, \\ \Phi_m &= \bar{\Phi}_1 (1 - x_2) + \bar{\Phi}_2 x_2 + \bar{\Phi}_2 - \bar{\Phi}_2 = \bar{\Phi}_1 (1 - x_2) - \bar{\Phi}_2 (1 - x_2) + \bar{\Phi}_2 =, \\ &= \bar{\Phi}_2 - (1 - x_2) (\bar{\Phi}_2 - \bar{\Phi}_1) = \bar{\Phi}_2 - (1 - x_2) \frac{d\Phi_m}{dx_2}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\bar{\Phi}_1 = \Phi_m - x_2 \frac{d\Phi_m}{dx_2}, \quad (6.61)$$

$$\bar{\Phi}_2 = \Phi_m + (1 - x_2) \frac{d\Phi_m}{dx_2}. \quad (6.62)$$

Например, при аппроксимации экспериментальных данных по зависимости молярного объема бинарного раствора от состава (молярной доли растворенного вещества x_2) было получено уравнение

$$V_m = a + bx_2 + cx_2^2.$$

Тогда в соответствии с (6.61) и (6.62)

$$\bar{V}_1 = V_m - x_2 (b + 2cx_2) \quad \text{и} \quad \bar{V}_2 = V_m + (1 - x_2) (b + 2cx_2).$$

Следует отметить, что при строгой термодинамической записи в выражениях (6.61) и (6.62) должны использоваться не полные, а частные производные при условии постоянства температуры и давления:

$$\bar{\Phi}_1 = \Phi_m - x_2 \left(\frac{\partial \Phi_m}{\partial x_2} \right)_{T,P}, \quad \bar{\Phi}_2 = \Phi_m + (1 - x_2) \left(\frac{\partial \Phi_m}{\partial x_2} \right)_{T,P},$$

однако этим обстоятельством часто пренебрегают как для упрощения формул, так и в связи с тем, что подобная замена допустима в области обычных температур и невысоких давлений.

Если в выражении (6.56)

$$d\Phi_m = \bar{\Phi}_1 dx_1 + \bar{\Phi}_2 dx_2$$

выбрать в качестве независимой переменной x_1 вместо x_2 (то есть формально в опытах при неизменном количестве растворенного вещества изменять количество растворителя), то

$$d\Phi_m = (\bar{\Phi}_1 - \bar{\Phi}_2) dx_1.$$

Тогда, после преобразований, аналогичных вышеприведенным, можно получить следующие выражения:

$$\bar{\Phi}_1 - \bar{\Phi}_2 = \frac{d\Phi_m}{dx_1}. \quad (6.63)$$

$$\bar{\Phi}_2 = \Phi_m - x_1 \frac{d\Phi_m}{dx_1}, \quad (6.64)$$

$$\bar{\Phi}_1 = \Phi_m + (1 - x_1) \frac{d\Phi_m}{dx_1}. \quad (6.65)$$

Уравнения (6.61, 6.62, 6.64, 6.65) позволяют определить парциальные молярные величины компонентов на основе известной зависимости интегрального свойства от состава. Например,

$$\bar{G}_1 = \mu_1 = G_m - x_2 \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_2} \right)_{P,T}, \quad \bar{G}_2 = \mu_2 = G_m + (1 - x_2) \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_2} \right)_{P,T},$$

$$\bar{S}_2 = S_m - x_1 \left(\frac{\partial S_m}{\partial x_1} \right)_{P,T}, \quad \bar{S}_1 = S_m + (1 - x_1) \left(\frac{\partial S_m}{\partial x_1} \right)_{P,T}.$$

На рисунке 6.1 представлена зависимость молярного объема бинарного раствора от состава. В соответствии с уравнениями (6.58), (6.61) и (6.62) можно записать, что

$$\bar{V}_2 - \bar{V}_1 = \frac{dV_m}{dx_2},$$

$$\bar{V}_1 = V_m - x_2 \frac{dV_m}{dx_2}, \quad \bar{V}_2 = V_m + (1 - x_2) \frac{dV_m}{dx_2}.$$

Следовательно, отрезки, отсекаемые касательной к кривой $V_m = f(x_2)$ (для состава точки a) на осях ординат (при $x_2 = 0$ и $x_2 = 1$), равны значениям парциальных молярных объемов компонентов \bar{V}_1 и \bar{V}_2 соответственно.

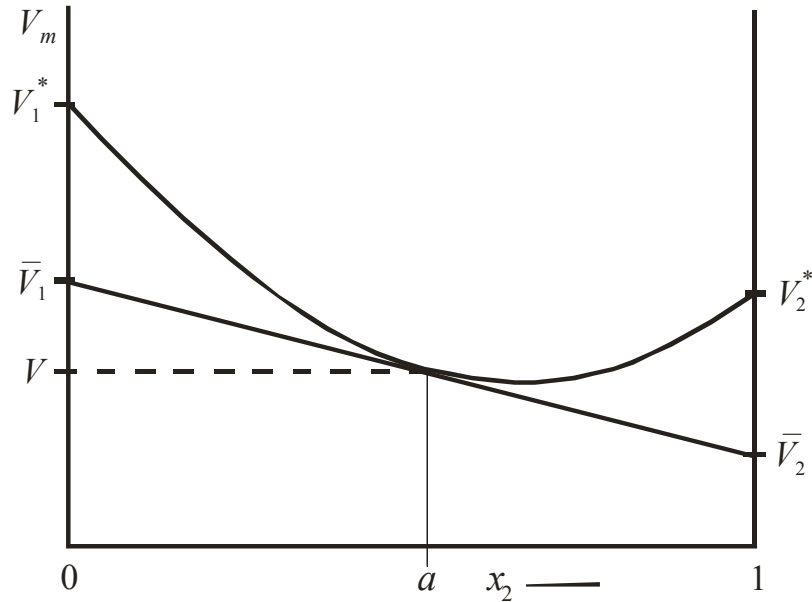


Рис. 6.1. Графическое определение парциальных молярных объемов компонентов бинарного раствора (V_1^* и V_2^* — молярные объемы чистых компонентов).

6.5. Условия равновесия в многокомпонентных гетерогенных системах

Рассмотрим многокомпонентную (с числом компонентов k) изобарно-изотермическую систему, состоящую из двух фаз (I и II). Изменение энергии Гиббса такой системы будет равно

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i.$$

Пусть из фазы (I) в фазу (II) *равновесно* переходит dn_i молей i -го компонента при постоянных давлении, температуре и числах молей всех остальных компонентов. Общее изменение энергии Гиббса системы равно сумме изменений энергий Гиббса обеих фаз:

$$dG = dG^I + dG^{II} = \mu_i^I dn_i^I + \mu_i^{II} dn_i^{II}. \quad (6.66)$$

Поскольку $dn_i^I = -dn_i^{II}$ и система равновесна, то

$$dG = -\mu_i^I dn_i^{\text{II}} + \mu_i^{\text{II}} dn_i^{\text{II}} = (\mu_i^{\text{II}} - \mu_i^I) dn_i^{\text{II}} = 0,$$

а так как $dn_i^{\text{II}} \neq 0$, то

$$\mu_i^{\text{II}} = \mu_i^I. \quad (6.67)$$

Полученное соотношение будет справедливым и для большего числа фаз в равновесной системе, поэтому *условием равновесия фаз в многокомпонентной гетерогенной изобарно-изотермической системе будет равенство химических потенциалов данного компонента во всех фазах системы, находящейся в равновесии.*

Если переход dn_i молей i -го компонента из одной фазы в другую происходит *в неравновесных условиях (необратимо, самопроизвольно)*, то энергия Гиббса изобарно-изотермической системы уменьшается:

$$dG = (\mu_i^{\text{II}} - \mu_i^I) dn_i^{\text{II}} < 0.$$

Если $dn_i^I < 0$ (i -й компонент переходит из фазы I в фазу II), то $dn_i^{\text{II}} > 0$ и

$$(\mu_i^{\text{II}} - \mu_i^I) < 0, \quad \mu_i^{\text{II}} < \mu_i^I. \quad (6.68)$$

Если $dn_i^I > 0$ (i -й компонент переходит из фазы II в фазу I), то $dn_i^{\text{II}} < 0$ и

$$(\mu_i^{\text{II}} - \mu_i^I) > 0, \quad \mu_i^{\text{II}} > \mu_i^I. \quad (6.69)$$

Таким образом, *компонент самопроизвольно переходит из фазы, в которой его химический потенциал больше, в фазу, в которой его химический потенциал меньше.* Представленные условия равновесия и самопроизвольности процессов переноса вещества в многокомпонентных системах являются обобщением таковых для однокомпонентных систем (глава 5), поскольку химический потенциал чистого вещества равен его молярной энергии Гиббса.

6.6. Химический потенциал идеального газа

В разделе 6.3 было показано, что

1) химический потенциал i -го компонента есть его парциальная молярная энергия Гиббса

$$\mu_i = \bar{G}_i;$$

2) соотношения между парциальными молярными величинами такие же, как и между интегральными молярными величинами.

Поэтому для i -го компонента системы можно записать:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{P,n} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n} = -\bar{S}_i, \quad (6.70)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \bar{V}_i. \quad (6.71)$$

Для чистого вещества химический потенциал μ равен его молярному изобарному потенциалу (молярной энергии Гиббса) G , поэтому уравнения (6.70) и (6.71) принимают вид:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S^*, \quad (6.72)$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V^*, \quad (6.73)$$

где S^* и V^* – энтропия и объем 1 моля чистого вещества (молярные энтропия и объем).

Для 1 моля идеального газа $V^* = RT/P$, поэтому

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P}, \quad (6.74)$$

В уравнении (6.74) можно разделить переменные и затем проинтегрировать полученное выражение при постоянной температуре от определенного стандартного давления P^0 до любого заданного давления P :

$$\int_{\mu^*}^{\mu} d\mu = RT \int_{P^0}^P \frac{dP}{P} = RT \int_{P^0}^P d \ln P.$$

В итоге получаем следующее выражение:

$$\mu(T) = \mu^*(T) + RT \ln \frac{P}{P^0} = \mu^*(T) + RT \ln \tilde{P}, \quad (6.75)$$

где $\mu^*(T)$ – стандартный химический потенциал идеального газа (химический потенциал при стандартном давлении), зависящий от температуры и природы газа. Согласно (6.72) химический потенциал идеального газа при постоянном давлении уменьшается с ростом температуры.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем состоит отличие фундаментальных уравнений термодинамики для закрытых и открытых систем?
2. Чему равна вариантность k -компонентной системы с одним внешним параметром?
3. Запишите математически определение химического потенциала.
4. Как определяется химический потенциал индивидуального вещества?

5. Относительно каких параметров характеристические функции являются однородными?

6. Запишите теорему Эйлера для внутренней энергии многокомпонентной системы.

7. Какие характеристики системы связывают уравнения Гиббса-Дюгема?

8. Запишите соотношения, показывающие зависимость химического потенциала идеального газа от температуры и давления.

9. Дайте определение парциальных молярных величин. Какие параметры при этом фиксируются?

10. Какими соотношениями связаны различные парциальные молярные величины многокомпонентной системы?

11. Как изменяются парциальные молярные свойства растворителя и растворенного вещества при изменении состава раствора?

12. Какие аналитические и графические методы определения парциальных молярных величин Вам известны?

ГЛАВА 7

ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗООБРАЗНЫХ РАСТВОРОВ

Раствор – это макроскопическая гомогенная (однородная) термодинамически устойчивая система переменного состава, содержащая не менее двух компонентов. Часто говорят, что раствором называется гомогенная, молекулярно- или атомно-дисперсная система, состав которой можно изменять непрерывно в некотором конечном или бесконечном интервале. По агрегатному состоянию растворы разделяются на *газообразные (газовые смеси), жидкие и твердые*.

Основным параметром раствора является состав, при этом относительное содержание компонента в растворе характеризуется его концентрацией, выражаемой различными способами:

1). Мольная доля (x_i) – число молей вещества в 1 моле раствора:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i},$$

где n_i – число молей i -го компонента;

$\sum n_i$ – сумма чисел молей всех компонентов раствора.

2). Массовая доля или массовое содержание (g_i) – масса компонента в 1 г раствора:

$$g_i = \frac{M_i}{\sum M_i},$$

где M_i – масса i -го компонента;

$\sum M_i$ – масса раствора (масса всех компонентов раствора).

3). Молярность (C_i) – число молей растворенного вещества в 1 л раствора:

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

где n_i – число молей i -го компонента; V – объем раствора (в литрах).

4). Моляльность (m_i) – число молей i -го компонента в 1 кг растворителя:

$$m_i = \frac{n_i}{M},$$

где n_i – число молей i -го компонента; M – масса растворителя (в кг).

В химической термодинамике состав раствора выражают обычно в мольных долях. Если мольные доли компонентов в растворе могут изменяться от нуля до единицы, то компоненты неограниченно растворимы друг в друге.

Растворителем в растворе обычно называют компонент, концентрация которого значительно выше по сравнению с другими компонентами, или компонент, который в чистом виде в данных условиях имеет такое же агрегатное состояние, что и раствор (если остальные компоненты в чистом виде имеют другие агрегатные состояния). Свойства растворителя обозначаются с правым нижним индексом 1, свойства растворенных веществ – с индексами 2, 3 и т.д. Следует отметить, что с точки зрения термодинамики все компоненты раствора равноценны, поэтому их деление на растворитель и растворенные вещества достаточно условно (зато удобно на практике).

7.1. Термодинамические функции смесей идеальных газов. Функции смешения

Смешение идеальных газов – самопроизвольный (необратимый) процесс. Смесь (раствор) идеальных газов характеризуется аддитивностью парциальных давлений и парциальных объемов, а именно:

по закону Дальтона
$$P = \sum_{i=1}^k P_i, \quad (7.1)$$

где P – общее давление смеси газов; P_i – парциальное давление i -го компонента (газа);

по закону Амага
$$V = \sum_{i=1}^k V_i, \quad (7.2)$$

где V – общий объем смеси газов; V_i – парциальный объем i -го компонента (газа).

Каждый компонент в смеси идеальных газов подчиняется уравнению состояния идеального газа в виде

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}. \quad (7.3)$$

Тогда

$$P = \sum_{i=1}^k P_i = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^k n_i, \quad (7.4)$$

$$P_i = n_i \frac{RT}{V} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i} P = x_i P, \quad (7.5)$$

где x_i – мольная доля i -го компонента в смеси. Итак, *парциальное давление компонента в смеси идеальных газов равно произведению его мольной доли на общее давление смеси*. Аналогично можно записать, что

$$V_i = x_i V. \quad (7.6)$$

Образование смеси идеальных газов, если исходные компоненты находились при одинаковых температуре и давлении, не сопровождается тепловыми эффектами (температура при смешении идеальных газов не меняется, общее давление смеси газов равно исходному давлению каждого газа). Поэтому внутренняя энергия U , энтальпия H , теплоемкость C и объем V смеси идеальных газов обладают аддитивными свойствами:

$$U = \sum_{i=1}^k n_i U_{m,i}^*, \quad H = \sum_{i=1}^k n_i H_{m,i}^*, \quad C = \sum_{i=1}^k n_i C_{m,i}^*, \quad V = \sum_{i=1}^k n_i V_{m,i}^* \quad (7.7)$$

где $U_{m,i}^*$, $H_{m,i}^*$, $C_{m,i}^*$, $V_{m,i}^*$ – молярные внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость и объем чистого i -го компонента.

В термодинамике растворов важную роль играют **функции смешения**, которые учитывают изменения термодинамических функций при образовании смеси (раствора) из чистых компонентов. Термодинамические функции смешения могут быть как интегральными, так и парциальными.

Интегральная функция смешения определяется разностью

$$\Delta_{\text{mix}} \Phi = \Phi - \sum_{i=1}^k n_i \Phi_{m,i}^*, \quad (7.8)$$

где Φ – интегральное свойство (функция) раствора, $\Phi_{m,i}^*$ – молярная функция чистого i -го компонента.

Например,

$$\Delta_{\text{mix}} V = V - \sum_{i=1}^k n_i V_{m,i}^*, \quad (7.9)$$

$$\Delta_{\text{mix}} U = U - \sum_{i=1}^k n_i U_{m,i}^*, \quad (7.10)$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = H - \sum_{i=1}^k n_i H_{m,i}^*, \quad (7.11)$$

где $\Delta_{\text{mix}} V$, $\Delta_{\text{mix}} U$ и $\Delta_{\text{mix}} H$ – изменение объема, внутренней энергии и энтальпии при образовании раствора из чистых компонентов;

V , U и H – объем, внутренняя энергия и энтальпия раствора (смеси);

$V_{m,i}^*$, $U_{m,i}^*$, $H_{m,i}^*$ – молярные объем, внутренняя энергия и энтальпия чистого i -го компонента.

Для 1 моля раствора числа молей в выражениях (7.8) – (7.11) заменяются на мольные доли. Например, изменение энтальпии при образовании 1 моля раствора из чистых компонентов (*молярная энтальпия смешения*) равно

$$\Delta_{\text{mix}} H_m = H_m - \sum_{i=1}^k x_i H_{m,i}^* .$$

Парциальная молярная функция смешения i -го компонента определяется разностью

$$\Delta_{\text{mix}} \bar{\Phi}_i = \bar{\Phi}_i - \Phi_{m,i}^* , \quad (7.12)$$

где $\bar{\Phi}_i$ – парциальная молярная величина i -го компонента. Например,

$$\Delta_{\text{mix}} \bar{V}_i = \bar{V}_i - V_{m,i}^* , \quad (7.13)$$

$$\Delta_{\text{mix}} \bar{U}_i = \bar{U}_i - U_{m,i}^* , \quad (7.14)$$

$$\Delta_{\text{mix}} \bar{H}_i = \bar{H}_i - H_{m,i}^* , \quad (7.15)$$

где $\Delta_{\text{mix}} \bar{V}_i$, $\Delta_{\text{mix}} \bar{U}_i$ и $\Delta_{\text{mix}} \bar{H}_i$ – парциальные молярные объем, внутренняя энергия и энтальпия смешения i -го компонента;

\bar{V}_i , \bar{U}_i и \bar{H}_i – парциальные молярные объем, внутренняя энергия и энтальпия i -го компонента в растворе;

$V_{m,i}^*$, $U_{m,i}^*$, $H_{m,i}^*$ – молярные объем, внутренняя энергия и энтальпия чистого i -го компонента.

С учетом вышеизложенного (соотношения 7.7 и определения) очевидно, что *при смешении идеальных газов (при образовании раствора или смеси идеальных газов)*

$$\Delta_{\text{mix}} U = 0, \quad \Delta_{\text{mix}} H = 0, \quad \Delta_{\text{mix}} C_p = 0, \quad \Delta_{\text{mix}} V = 0 \quad (7.16)$$

$$\Delta_{\text{mix}} \bar{U}_i = 0, \quad \Delta_{\text{mix}} \bar{H}_i = 0, \quad \Delta_{\text{mix}} \bar{C}_{p_i} = 0, \quad \Delta_{\text{mix}} \bar{V}_i = 0. \quad (7.17)$$

Согласно соотношениям (7.17) и определению (7.12) в смеси идеальных газов парциальные молярные внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость и объем i -го компонента равны соответствующим молярным величинам чистого i -го газа.

Энтропия также является экстенсивной (аддитивной) величиной, поэтому энтропия смеси идеальных газов равна

$$S = \sum_{i=1}^k n_i S_{m,i} , \quad (7.18)$$

где $S_{m,i}$ – молярная энтропия i -го идеального газа в смеси.

Однако, как было показано в главе 3 (раздел 3.5.4), молярная энтропия i -го идеального газа в смеси не равна молярной энтропии этого чистого газа

$$S_{m,i} \neq S_{m,i}^* ,$$

поскольку при смешении идеальных газов происходит изменение объема каждого из смешивающихся газов. Поэтому

$$\sum_{i=1}^k n_i S_{m,i} - \sum_{i=1}^k n_i S_{m,i}^* \neq 0,$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = \left(S - \sum_{i=1}^k n_i S_{m,i}^* \right) = -R \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i > 0. \quad (7.19)$$

В расчете на 1 моль раствора энтропия смешения равна

$$\Delta_{\text{mix}} S_m = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i.$$

Следовательно, энергии Гиббса и Гельмгольца смешения (изменения энергий Гиббса и Гельмгольца при образовании смеси идеальных газов) также не равны нулю и с учетом выражений (7.16) и (7.19) определяются следующими соотношениями:

$$\Delta_{\text{mix}} G = \Delta_{\text{mix}} H - T \Delta_{\text{mix}} S = RT \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i < 0, \quad (7.20)$$

$$\Delta_{\text{mix}} A = \Delta_{\text{mix}} U - T \Delta_{\text{mix}} S = RT \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i < 0. \quad (7.21)$$

Таким образом, *термодинамические функции смеси идеальных газов в изобарно-изотермических условиях* определяются уравнениями:

$$U = \sum_{i=1}^k n_i U_{m,i}^*, \quad H = \sum_{i=1}^k n_i H_{m,i}^*, \quad V = \sum_{i=1}^k n_i V_{m,i}^* \quad (7.22)$$

$$S = \sum_{i=1}^k n_i S_{m,i}^* + \Delta_{\text{mix}} S = \sum_{i=1}^k n_i S_{m,i}^* - R \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i, \quad (7.23)$$

$$G = \sum_{i=1}^k n_i G_{m,i}^* + \Delta_{\text{mix}} G = \sum_{i=1}^k n_i H_{m,i}^* - T \sum_{i=1}^k n_i S_{m,i}^* + RT \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i, \quad (7.24)$$

$$A = \sum_{i=1}^k n_i A_{m,i}^* + \Delta_{\text{mix}} A = \sum_{i=1}^k n_i U_{m,i}^* - T \sum_{i=1}^k n_i S_{m,i}^* + RT \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i. \quad (7.25)$$

Учитывая вышеизложенное, понятно, что парциальные молярные энтропия, энергия Гиббса и энергия Гельмгольца смешения i -го компонента даже в смеси идеальных газов не равны нулю:

$$\Delta_{\text{mix}} \bar{S}_i \neq 0, \quad \Delta_{\text{mix}} \bar{G}_i \neq 0, \quad \Delta_{\text{mix}} \bar{A}_i \neq 0. \quad (7.26)$$

Например, для системы постоянного состава (с неизменными молярными долями компонентов) будет справедливо:

$$\bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = S_{m,i}^* - R \ln x_i,$$

$$\Delta_{\text{mix}} \bar{S}_i = \bar{S}_i - S_{m,i}^* = -R \ln x_i > 0, \quad (7.27)$$

$$\begin{aligned}\bar{G}_i &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = G_{m,i}^* + RT \ln x_i, \\ \Delta_{\text{mix}} \bar{G}_i &= \bar{G}_i - G_{m,i}^* = RT \ln x_i < 0.\end{aligned}\quad (7.28)$$

7.2. Химический потенциал компонента в смеси идеальных газов

В соответствии с изложенным в главе 3 (раздел 3.5.3) зависимость молярной энтропии i -го компонента газовой смеси от его относительного парциального давления и температуры можно представить в виде

$$S_{m,i} = S'_i + C_{p_i} \ln T - R \ln \tilde{P}_i, \quad (7.29)$$

где \tilde{P}_i – относительное парциальное давление i -го газа в смеси;

C_{p_i} – изобарная молярная теплоемкость i -го газа;

S'_i – энтропийная постоянная i -го идеального газа (стандартная энтропия этого газа при $T = 1$ К), зависящая только от его природы (индивидуальных характеристик).

Следовательно, молярная энергия Гиббса i -го компонента в смеси идеальных газов при постоянной температуре определяется выражением:

$$G_{m,i} = H_{m,i} - TS_{m,i} = U_{m,i} + PV - TS_{m,i} = U_{m,i}^* + RT - TS_{m,i}, \quad (7.30)$$

$$G_{m,i} = U_{m,i}^* + RT - TS'_i - C_{p_i} T \ln T + RT \ln \tilde{P}_i. \quad (7.31)$$

Энергия Гиббса смеси идеальных газов – аддитивная величина и может быть представлена в виде следующей суммы:

$$G = \sum_{i=1}^k n_i G_{m,i}. \quad (7.32)$$

Тогда, с учетом выражения (7.31), получаем:

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \left(\left[U_{m,i}^* + RT - TS'_i - C_{p_i} T \ln T \right] + RT \ln \tilde{P}_i \right). \quad (7.33)$$

Алгебраическая сумма величин, выделенная квадратными скобками в уравнении (7.33), зависит только от природы индивидуального i -го газа и температуры и не зависит от состава смеси и давления. Рассматриваемая сумма обозначается как

$$\mu_i^{\circ}(T) = U_{m,i}^* + RT - TS'_i - C_{p_i} T \ln T \quad (7.34)$$

и называется *стандартным химическим потенциалом* индивидуального i -го вещества (газа). С учетом (7.34) выражение (7.33) принимает вид

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \left(\mu_i^{\circ}(T) + RT \ln \tilde{P}_i \right) = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i, \quad (7.35)$$

где величина

$$\mu_i(T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_i, \quad (7.36)$$

называется *химическим потенциалом i -го вещества в газовой смеси*.

Ранее было показано (глава 6, раздел 6.6), что химический потенциал индивидуального идеального газа определяется выражением

$$\mu(T) = \mu^*(T) + RT \ln \tilde{P}, \quad (7.37)$$

где $\mu^*(T)$ – стандартный химический потенциал идеального газа (химический потенциал при стандартном давлении), зависящий от температуры и природы газа. Сравнивая выражения (7.36) и (7.37), очевидно, что для данного i -го идеального газа

$$\mu_i^\circ(T) = \mu_i^*(T).$$

Далее, поскольку для смеси идеальных газов (с общим давлением P) справедливо, что

$$P_i = x_i P \quad \text{и} \quad \tilde{P}_i = x_i \tilde{P},$$

то уравнение (7.36) можно привести к следующему виду:

$$\begin{aligned} \mu_i(T) &= \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P} + RT \ln x_i, \\ \mu_i(T) &= \mu_i^*(\tilde{P}, T) + RT \ln x_i. \end{aligned} \quad (7.38)$$

Величина

$$\mu_i^*(\tilde{P}, T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P} \quad (7.39)$$

является химическим потенциалом индивидуального i -го газа ($x_i = 1$) при заданных температуре и давлении (по сути это молярная энергия Гиббса индивидуального i -го газа).

Итак, химический потенциал i -го компонента (вещества) в смеси идеальных газов определяется выражениями:

$$\begin{aligned} \mu_i(T) &= \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_i, \\ \mu_i(T) &= \mu_i^*(\tilde{P}, T) + RT \ln x_i = G_i^*(\tilde{P}, T) + RT \ln x_i. \end{aligned}$$

Вопросы для самоконтроля

1. Какая газовая смесь называется идеальной газовой смесью?
2. Каким законам подчиняется идеальная газовая смесь?
3. Всегда ли газы смешиваются неограниченно?
4. Что происходит с химическими потенциалами идеальных газов при их смешении (в условиях постоянства температуры и давления)?
5. Изменится ли химический потенциал идеального газа, находящегося в закрытом сосуде при постоянной температуре, если в этот сосуд ввести другой идеальный газ?

6. Чем определяется величина химического потенциала идеального газа в идеальной газовой смеси?
7. Какие термодинамические функции изменяются при смешении идеальных газов в изобарно-изотермических условиях?
8. В чем состоит парадокс Гиббса?
9. Возможно ли равновесное смешение идеальных газов?

ГЛАВА 8

ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКИХ РАСТВОРОВ

Учение о жидких растворах – одна из наиболее старых областей естествознания, оно составляло основной предмет древней химии и физики. При термодинамическом подходе к изучению свойств растворов ставится *задача описания наиболее общих свойств раствора на основании свойств чистых компонентов*. Жидкие растворы по своей природе, свойствам, взаимодействию между частицами очень разнообразны, что отличает их от газовых смесей. Жидкое и газообразное агрегатные состояния существенно различны: к жидкостям относят фазы с четко выраженным ближним порядком, а к газам – фазы с отсутствием какой-либо упорядоченности. Нормальные жидкости макроскопически однородны и изотропны при отсутствии внешних воздействий.

В качестве величины, определяющей состояние вещества, может быть использована функция $\varepsilon(P, T)$, равная отношению средней потенциальной энергии взаимодействия молекул E_p к их средней кинетической энергии движения E_k

$$\varepsilon(P, T) = \frac{E_p}{E_k}.$$

и зависящая от температуры и давления. Для жидкостей $\varepsilon(P, T) \approx 1$, то есть интенсивности упорядочивающих межмолекулярных взаимодействий и разупорядочивающего теплового движения молекул имеют сравнимые значения. Для твердых тел $\varepsilon(P, T) \gg 1$, для газов $\varepsilon(P, T) \ll 1$.

По структуре жидкости делят на простые и сложные. К простым относят однокомпонентные атомарные жидкости (жидкие металлы, сжиженные инертные газы) и некоторые жидкости с малоатомными симметричными молекулами. Также жидкости подразделяют на неассоциированные и ассоциированные по простоте и сложности их термодинамических свойств. В ассоциированных жидкостях существуют устойчивые группы молекул – комплексы (ассоциаты), проявляющие себя как единое целое.

Образование жидких растворов, как и газовых смесей – самопроизвольный процесс. Молекулы (или другие частицы) в растворе взаимодействуют друг с другом по крайней мере ван-дер-ваальсовыми силами. В современных теориях растворов признается необходимость учета всех сил взаимодействия между имеющимися частицами в растворе.

8.1. Давление насыщенного пара растворителя над раствором. Закон Рауля

В паре над жидким раствором обычно содержатся все компоненты раствора и давление насыщенного пара равно сумме парциальных давлений компонентов:

$$P = \sum_{i=1}^k P_i = P_1 + P_2 + \dots + P_k,$$

где k – число компонентов раствора. При относительно невысоких давлениях насыщенного пара (до нескольких атм) газообразную фазу можно рассматривать как смесь идеальных газов: насыщенный пар описывается уравнением состояния идеального газа и выполняется закон Дальтона. В некоторых случаях отдельные компоненты могут быть нелетучи при данной температуре и отсутствовать в паре. Как общее давление насыщенного пара, так и парциальные давления компонентов в паре над раствором зависят от температуры и состава жидкого раствора.

Система «насыщенный пар – жидкий раствор» является равновесной, поэтому в изобарно-изотермических условиях ($P, T = \text{const}$) химические потенциалы i -го компонента в жидком растворе и паре одинаковы:

$$\mu_i(\text{р-р}) = \mu_i(\text{пар}).$$

Для растворителя справедливо:

$$\mu_1(\text{р-р}) = \mu_1(\text{пар}) = \mu_1^{\circ} + RT \ln \tilde{P}_1, \quad (8.1)$$

где \tilde{P}_1 – относительное парциальное давление (насыщенного) пара растворителя над раствором. Чистый жидкий растворитель, взятый при тех же условиях, что и раствор, также будет находиться в равновесии с находящимся над ним насыщенным паром:

$$\mu_1^*(\text{ж}) = \mu_1^*(\text{пар}) = \mu_1^{\circ} + RT \ln \tilde{P}_1^*, \quad (8.2)$$

где \tilde{P}_1^* – относительное давление насыщенного пара над чистым растворителем. Химический потенциал растворителя в жидком растворе меньше химического потенциала чистого жидкого растворителя

$$\mu_1(\text{р-р}) < \mu_1^*(\text{ж}),$$

поскольку в противном случае раствор не образуется (вещество в гетерогенной многокомпонентной системе переходит из фазы с большим химическим потенциалом в фазу с меньшим химическим потенциалом). Тогда, согласно выражениям (8.1) и (8.2), давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда меньше давления насыщенного пара над чистым растворителем (при одинаковых условиях):

$$\tilde{P}_1(T) < \tilde{P}_1^*(T), \quad P_1(T) < P_1^*(T).$$

При постоянной температуре понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором зависит от состава раствора (концентрации растворителя). В 1886 году Рауль показал, что *относительное понижение парциального давления пара растворителя над бинарным раствором равно мольной доле растворенного вещества*:

$$\frac{P_1^* - P_1}{P_1^*} = x_2, \quad (8.3)$$

где x_2 – мольная доля растворенного вещества. Выражение (8.3) называют *законом Рауля*.

Растворы, подчиняющиеся закону Рауля во всей области концентраций ($0 \leq x_1 \leq 1$) и при любых температурах, называются *идеальными (совершенными) растворами*. Такие растворы могут образовывать компоненты, взаимодействие частиц которых в растворе такое же, как и взаимодействие частиц в чистых веществах (растворы изотопов; гомологов, например: бензол – толуол, гексан – октан).

Поскольку для бинарного раствора $x_1 + x_2 = 1$, то выражение (8.3) можно преобразовать:

$$P_1^* - P_1 = P_1^* x_2 = P_1^* (1 - x_1) = P_1^* - P_1^* x_1,$$

где x_1 – мольная доля растворителя в жидком растворе. Следовательно,

$$P_1 = P_1^* x_1. \quad (8.4)$$

Поскольку деление компонентов на растворитель и растворенные вещества условно, то для любого i -го компонента идеального жидкого раствора можно записать:

$$P_i = P_i^* x_i, \quad (8.5)$$

то есть парциальное давление пара i -го компонента над идеальным жидким раствором прямо пропорционально его мольной доле в растворе.

8.2. Давление насыщенного пара растворенного вещества над раствором. Закон Генри.

Если принять, что насыщенный пар над бинарным раствором обладает свойствами смеси идеальных газов, то химические потенциалы растворителя и растворенного вещества в паре определяются уравнениями:

$$\mu_1(\text{пар}) = \mu_1 = \mu_1^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_1, \quad (8.6)$$

$$\mu_2(\text{пар}) = \mu_2 = \mu_2^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_2, \quad (8.7)$$

где $\mu_1^\circ(T)$ и $\mu_2^\circ(T)$ – стандартные химические потенциалы растворителя и растворенного вещества в состоянии газа, зависящие от температуры;

\tilde{P}_1 и \tilde{P}_2 – относительные парциальные давления пара растворителя и растворенного вещества над жидким раствором.

При постоянной температуре дифференциалы рассматриваемых химических потенциалов равны:

$$d\mu_1 = RTd \ln \tilde{P}_1, \quad (8.8)$$

$$d\mu_2 = RTd \ln \tilde{P}_2. \quad (8.9)$$

Запишем второе уравнение Гиббса-Дюгема для бинарного раствора и подставим в него выражения (8.8) и (8.9), получим:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^2 n_i d\mu_i &= n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0, \\ n_1 RTd \ln \tilde{P}_1 + n_2 RTd \ln \tilde{P}_2 &= 0, \\ n_1 d \ln \tilde{P}_1 + n_2 d \ln \tilde{P}_2 &= 0, \\ n_1 d \ln P_1 + n_2 d \ln P_2 &= 0. \end{aligned} \quad (8.10)$$

В расчете на 1 моль жидкого раствора уравнение (8.10) запишется в следующем виде:

$$x_1 d \ln P_1 + x_2 d \ln P_2 = 0. \quad (8.11)$$

Последнее выражение иногда называют *уравнением Дюгема-Маргулеса*. Оно устанавливает связь между изменениями парциальных давлений пара компонентов и составом жидкого бинарного раствора при постоянных температуре и давлении.

Выражение (8.11) можно преобразовать:

$$d \ln P_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln P_1 = -\frac{(1-x_2)}{x_2} d \ln P_1. \quad (8.12)$$

Далее, по закону Рауля

$$P_1 = P_1^* x_1 = P_1^* (1-x_2)$$

и при постоянной температуре (давление насыщенного пара чистого растворителя постоянно)

$$\begin{aligned} dP_1 &= P_1^* dx_1 = P_1^* d(1-x_2) = -P_1^* dx_2, \\ d \ln P_1 &= \frac{dP_1}{P_1} = \frac{-P_1^* dx_2}{P_1^* (1-x_2)} = -\frac{dx_2}{(1-x_2)}. \end{aligned} \quad (8.13)$$

Подставим соотношение (8.13) в уравнение (8.12) и преобразуем полученное выражение:

$$\begin{aligned} d \ln P_2 &= -\frac{(1-x_2)}{x_2} d \ln P_1 = -\frac{(1-x_2)}{x_2} \left[-\frac{dx_2}{(1-x_2)} \right] = \frac{dx_2}{x_2} = d \ln x_2, \\ d \ln P_2 &= d \ln x_2. \end{aligned} \quad (8.14)$$

После интегрирования уравнения (8.14) получаем

$$\begin{aligned}\ln P_2 &= \ln x_2 + \ln k, \\ P_2 &= k x_2.\end{aligned}\tag{8.15}$$

Уравнение (8.15) называют *законом Генри*: парциальное давление пара (давление насыщенного пара) растворенного вещества над раствором прямо пропорционально мольной доле растворенного вещества. Коэффициент пропорциональности k называют *константой Генри*.

Следует отметить, что *закон Генри выполняется только в той области концентраций, где для растворителя выполняется закон Рауля*. Для идеального раствора закон Рауля справедлив для всей области составов $0 \leq x_1 \leq 1$, соответственно, и закон Генри выполняется для всей области концентраций растворенного вещества $1 \geq x_2 \geq 0$.

Если $x_2 = 1$, то из уравнения (8.15) следует, что

$$P_2 = k = P_2^*.$$

Таким образом, для идеальных растворов константа Генри равна давлению насыщенного пара данного компонента в чистом состоянии (закон Генри переходит в закон Рауля).

Для неидеальных (реальных) растворов закон Рауля (и закон Генри в форме $P = kx_2$) будет выполняться только в области малых концентраций растворенного вещества ($x_2 \rightarrow 0$). Такие реальные растворы называют *предельно разбавленными* или *бесконечно разбавленными растворами*. В этих растворах растворитель подчиняется закону Рауля:

$$P_1 = P_1^* x_1,$$

а растворенное вещество – закону Генри:

$$P_2 = kx_2, \text{ причем } k \neq P_2^*.$$

8.3. Состав насыщенного пара идеального жидкого раствора

Насыщенный пар над жидким раствором, все компоненты которого летучи (обладают измеримым парциальным давлением пара), содержит те же компоненты, что и жидкий раствор. Рассмотрим бинарный жидкий идеальный раствор: обозначим через x_1 мольную долю растворителя в жидком растворе, через $x_2 = (1 - x_1)$ – мольную долю растворенного вещества в жидком растворе; через y_1 – мольную долю растворителя в насыщенном паре, через $y_2 = (1 - y_1)$ – мольную долю растворенного вещества в насыщенном паре.

Общее давление насыщенного пара над идеальным раствором равно сумме парциальных давлений компонентов:

$$P = P_1 + P_2,\tag{8.16}$$

причем по закону Рауля для идеального раствора

$$P_1 = P_1^* x_1,$$

а по закону Генри для идеального раствора

$$P_2 = P_2^* x_2.$$

Следовательно, зависимость общего давления насыщенного пара над бинарным идеальным жидким раствором от состава раствора определяется следующим уравнением:

$$P = P_1^* x_1 + P_2^* x_2 = P_1^* (1 - x_2) + P_2^* x_2 = P_1^* + (P_2^* - P_1^*) x_2. \quad (8.17)$$

Таким образом, *парциальные давления пара компонентов и общее давление насыщенного пара идеального жидкого раствора являются линейными функциями состава раствора* (рис. 8.1).

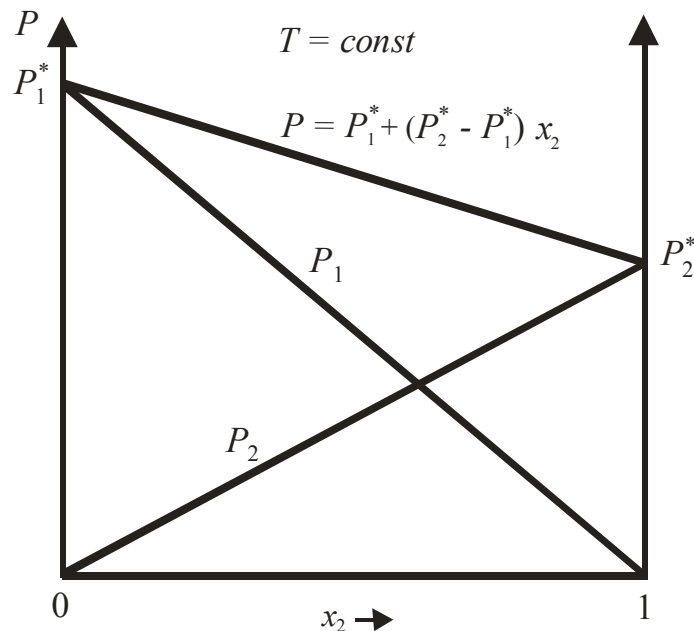


Рис. 8.1. Зависимость парциальных давлений пара компонентов и общего давления насыщенного пара от состава идеального жидкого раствора.

Найдем связь между составом жидкого раствора и составом насыщенного пара, который будем считать смесью идеальных газов. По закону Дальтона мольная доля растворенного вещества в паре равна

$$y_2 = \frac{P_2}{P} = \frac{P_2^* x_2}{P_1^* + (P_2^* - P_1^*) x_2} = \frac{(P_2^* / P_1^*) x_2}{1 + (P_2^* / P_1^* - 1) x_2}. \quad (8.18)$$

Введем новую величину – относительную летучесть, равную

$$\alpha = \frac{P_2^*}{P_1^*}. \quad (8.19)$$

Тогда

$$y_2 = \frac{\alpha x_2}{1 + (\alpha - 1)x_2}. \quad (8.20)$$

Из уравнения (8.20) видно, что состав насыщенного пара не совпадает с составом идеального жидкого раствора: в общем случае $y_2 \neq x_2$. Составы совпадают только в тех случаях, когда либо $\alpha = 1$ (давления насыщенного пара чистых компонентов при данной температуре равны), либо $x_2 = 1$ (чистый растворенный компонент).

Соотношение между составом идеального жидкого раствора и составом насыщенного пара можно изобразить графически (рис. 8.2), если по оси ординат откладывать состав пара y , а по оси абсцисс – состав раствора x . Видно, что чем больше α отличается от единицы, тем больше состав пара отличается от состава жидкого раствора.

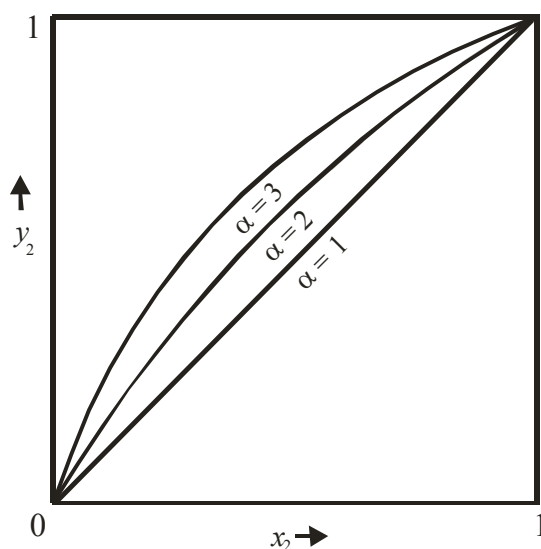


Рис. 8.2. Зависимость состава насыщенного пара от состава жидкого идеального раствора при различных значениях относительной летучести.

Более того, при $\alpha > 1$ в насыщенном паре содержится больше растворенного вещества, чем растворителя, а при $\alpha < 1$ насыщенный пар над раствором обогащен растворителем. Так, например, из уравнения (8.20) при фиксированном составе жидкого раствора $x_2 = 0,50$ получаем:
если $\alpha = 1$, то $y_2 = 0,50$; если $\alpha = 2$, то $y_2 = 0,67$;
если $\alpha = 3$, то $y_2 = 0,75$; если $\alpha = 0,5$, то $y_2 = 0,33$.

Найдем также зависимость общего давления насыщенного пара над идеальным жидким раствором от состава пара при постоянной температуре. Из уравнения (8.20) следует, что

$$y_2 + \alpha x_2 y_2 - y_2 x_2 = \alpha x_2,$$

$$x_2 = \frac{y_2}{\alpha + y_2 - \alpha y_2} = \frac{y_2}{\alpha + (1 - \alpha)y_2}. \quad (8.21)$$

Подставив соотношение (8.21) в уравнение (8.17), получим:

$$P = P_1^* + (P_2^* - P_1^*)x_2 = P_1^* + \frac{(P_2^* - P_1^*)y_2}{\alpha + (1 - \alpha)y_2}. \quad (8.22)$$

Поскольку

$$P_2^* = \alpha P_1^*,$$

то

$$P = \frac{P_1^*[\alpha + (1 - \alpha)y_2]}{\alpha + (1 - \alpha)y_2} + \frac{(\alpha P_1^* - P_1^*)y_2}{\alpha + (1 - \alpha)y_2} = \frac{P_1^*\alpha + P_1^*y_2 - \alpha P_1^*y_2 + \alpha P_1^*y_2 - P_1^*y_2}{\alpha + (1 - \alpha)y_2}$$

,

$$P = \frac{\alpha P_1^*}{\alpha + (1 - \alpha)y_2} = \frac{P_2^*}{\alpha + (1 - \alpha)y_2}. \quad (8.23)$$

Таким образом, *общее давление насыщенного пара над идеальным жидким раствором не является линейной функцией состава пара*. Кривизна функции $P = f(y)$ будет возрастать с увеличением относительной летучести компонентов α . При $\alpha = 1$ согласно (8.23)

$$P = P_1^* = P_2^*$$

во всей области составов жидкого раствора.

8.4. Диаграммы равновесия «жидкость – пар» идеальных бинарных растворов. Правило рычага

Диаграмма равновесия (диаграмма состояния, фазовая диаграмма) – это геометрическое изображение в пространстве или на плоскости равновесных состояний термодинамической системы при различных значениях параметров, определяющих эти состояния: температуры, давления, состава системы и т.д. (Диаграммой состояния называется график, выражающий зависимость равновесного состояния системы от внешних условий или от состава системы).

Диаграммы равновесия бинарных систем изображают области существования их различных фаз. При построении диаграмм состояния двухкомпонентных систем обычно принимают постоянными давление или температуру, что позволяет вместо объемных диаграмм в координатах «давление – температура – состав» рассматривать их сечения плоскостью $P = \text{const}$ или $T = \text{const}$. Так получают диаграммы равновесия (со-

стояния) «давление – состав» при постоянной температуре и «температура – состав» при постоянном давлении.

Вначале рассмотрим диаграммы «давление насыщенного пара – состав раствора» при постоянной температуре при условии, что жидкий раствор является идеальным и насыщенный пар представляет собой смесь идеальных газов. Указанная диаграмма легко получается, если в координатах «давление – состав» при $T = \text{const}$ построить зависимость давления насыщенного пара от состава раствора и состава пара (рис. 8.3). Действительно, общее давление насыщенного пара над раствором в зависимости от состава жидкого раствора описывается уравнением (8.17)

$$P = P_1^* + (P_2^* - P_1^*) x_2,$$

а в зависимости от состава пара – уравнением (8.23):

$$P = \frac{P_2^*}{\alpha + (1 - \alpha) y_2}. \quad (8.23)$$

Любая точка на диаграмме равновесия (состояния) называется *фигуративной точкой* и характеризует общий состав системы и какое-либо ее свойство (в данном случае давление насыщенного пара). Если фигуративная точка расположена в области существования одной фазы, то она называется фигуративной точкой фазы, а если в области существования гетерогенной системы – то фигуративной точкой системы.

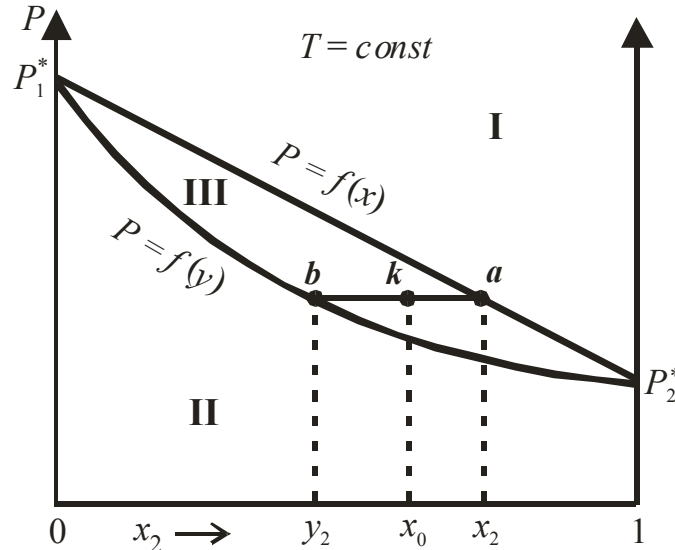


Рис. 8.3. Зависимость общего давления насыщенного пара от состава идеального жидкого раствора и от состава пара.

На диаграмме состояния присутствуют две линии: верхняя кривая (прямая линия) отображает зависимость давления насыщенного пара от состава жидкого раствора и называется *линией жидкости*, нижняя кривая

(выпуклая вниз кривая) отображает зависимость давления насыщенного пара от состава пара и называется *линией пара*. Этими линиями плоскость диаграммы делится на три поля.

Верхнее поле (область I) охватывает значения давлений P и составы x , при которых существует только одна фаза – жидкий раствор. В этой области давления больше давлений насыщенного пара при данной температуре. Нижнее поле (область II) соответствует пару (газовой смеси) переменного состава. В этой области давления газа меньше давления насыщенного пара при данной температуре.

Среднее поле (область III), заключенное между линиями жидкости и пара, соответствует равновесной двухфазной системе, состоящей из двух фаз – жидкого раствора и насыщенного пара. В этой области жидкая и паровая фазы сосуществуют и находятся в равновесии. Состав фаз определяется координатами точек, лежащих на пересечении изобары ba , которая проходит через фигуративную точку системы k , с линиями жидкости и пара. Точка a характеризует состав жидкого раствора, точка b – состав насыщенного пара, который находится в равновесии с раствором состава a . Фигуративная точка системы k характеризует общий (валовый) состав системы.

Следует отметить еще раз, что даже в случае образования идеальных растворов *состав пара не совпадает с составом жидкого раствора*. Так, парциальное давление пара растворителя по законам Рауля и Дальтона равно

$$P_1 = P_1^* \cdot x_1 = P \cdot y_1.$$

Тогда

$$\frac{y_1}{x_1} = \frac{P_1^*}{P}.$$

Для случая, представленного на рис. 8.3, давление пара над чистым растворителем всегда больше общего давления насыщенного пара над раствором, поэтому $y_1 > x_1$ во всей области концентраций. Пар обогащен растворителем по сравнению с жидким раствором.

Количества (массы) фаз, находящихся в равновесии, могут быть определены на диаграммах состояния *по правилу рычага*. Пусть общее количество веществ в бинарной системе равно 1 моль, а общий состав системы характеризуется значением x_0 . На диаграмме состояния $P - x$ (рис. 8.3) состоянию системы соответствует точка k , а состояниям жидкой и паровой фаз – точки a и b соответственно. Мольная доля растворенного вещества в растворе – x_2 , в насыщенном паре – y_2 . Обозначим массу пара (в молях) через m , тогда масса раствора равна $(1 - m)$. Состав

вим уравнение материального баланса: общее количество молей растворенного вещества равно сумме его количеств в жидкости и паре:

$$1 \cdot x_0 = m y_2 + (1 - m) x_2. \quad (8.24)$$

Вычтем из левой и правой части уравнения (8.24) x_2 и преобразуем полученное выражение:

$$\begin{aligned} x_0 - x_2 &= m y_2 + (1 - m) x_2 - x_2 = m y_2 - m x_2, \\ m &= \frac{x_0 - x_2}{y_2 - x_2} = \frac{x_2 - x_0}{x_2 - y_2}. \end{aligned} \quad (8.25)$$

Теперь вычтем из левой и правой части уравнения (8.24) y_2 :

$$\begin{aligned} x_0 - y_2 &= m y_2 + (1 - m) x_2 - y_2 = (1 - m) x_2 - (1 - m) y_2, \\ 1 - m &= \frac{x_0 - y_2}{x_2 - y_2}. \end{aligned} \quad (8.26)$$

Разделим уравнение (8.25) на (8.26), получим:

$$\frac{m}{1 - m} = \frac{x_2 - x_0}{x_0 - y_2}. \quad (8.27)$$

Разности $(x_2 - x_0)$ и $(x_0 - y_2)$ равны отрезкам ka и bk , на которые точка k делит прямую ba , соединяющую составы фаз, находящихся в равновесии. Значит,

$$\frac{m_{\text{пар}}}{m_{\text{ж}}} = \frac{ka}{bk}.$$

Итак, получаем *правило рычага: массы (количества) находящихся в равновесии фаз обратно пропорциональны отрезкам, на которые фигуративная точка системы делит прямую, соединяющую фигуративные точки фаз*. Если уравнение (8.27) записать в виде

$$m(x_0 - y_2) = (1 - m)(x_2 - x_0),$$

то полученное равенство представляет условие равновесия рычага. Правило рычага выполняется при гетерогенных равновесиях как для идеальных, так и реальных растворов.

8.5. Температура кипения идеального раствора.

Диаграмма состояния «температура кипения – состав»

Под температурой кипения раствора понимают температуру, при которой общее давление насыщенного пара над раствором становится равным внешнему давлению. Если раствор идеальный, то при постоянном внешнем давлении $P_{\text{вн}} = \text{const}$ справедливо:

$$P = P_{\text{вн}} = P_1 + P_2 = P_1^*(T) \cdot (1 - x_2) + P_2^*(T) \cdot x_2 = \text{const}. \quad (8.28)$$

Для небольших температурных интервалов (согласно уравнению (5.20), глава 5) температурные зависимости давлений насыщенного пара чистых компонентов можно представить в виде следующих уравнений:

$$P_1^*(T) = \exp\left(A_1 - \frac{B_1}{T}\right), \quad P_2^*(T) = \exp\left(A_2 - \frac{B_2}{T}\right).$$

Таким образом, во-первых, при постоянном внешнем давлении отсутствует линейная зависимость между составом раствора (x_2) и температурой кипения раствора (T). Во-вторых, для расчета температуры кипения раствора необходимо знать свойства чистых компонентов – константы уравнения Клапейрона-Клаузиуса A_1, A_2, B_1 и B_2 .

Тем не менее, диаграмму состояния идеального бинарного раствора «температура кипения – состав» можно построить для заданного внешнего давления, поскольку

$$P_{\text{вн}} = P_1^*(T) - P_1^*(T) \cdot x_2 + P_2^*(T) \cdot x_2,$$

$$P_{\text{вн}} - P_1^*(T) = (P_2^*(T) - P_1^*(T)) \cdot x_2,$$

$$x_2 = \frac{P_{\text{вн}} - P_1^*(T)}{P_2^*(T) - P_1^*(T)}, \quad (8.29)$$

$$y_2 = \frac{P_2}{P_{\text{вн}}} = \frac{P_2^*(T) \cdot x_2}{P_{\text{вн}}}. \quad (8.30)$$

Зависимость температуры кипения идеального бинарного раствора от состава раствора и пара представлена на рис. 8.4.

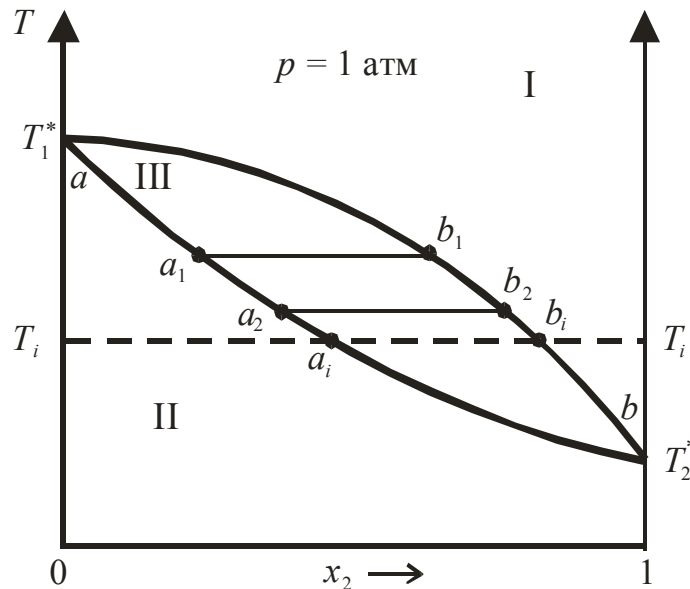


Рис. 8.4. Диаграмма состояния «температура кипения – состав» идеального бинарного раствора.

В области I диаграммы существует только пар (газовый раствор), в области II — только жидкий раствор; область III является областью сосуществования пара и жидкого раствора. Нижняя кривая $aa_1a_2\dots b$ называется *кривой кипения*; верхняя кривая $ab_1b_2\dots b$ — *кривой конденсации*; T_1^* и T_2^* — температуры кипения чистых жидкостей (компонентов).

Для случая, представленного на рис. 8.4, температура кипения второго компонента меньше температуры кипения первого компонента, поэтому второй компонент является более летучим (то есть при заданной температуре давление насыщенного пара второго чистого компонента выше по сравнению с первым компонентом). В области III состав жидкой и паровой фаз при любой температуре определяется пересечением изотермы $T_i = \text{const}$ с кривыми кипения и конденсации (точки a_i и b_i для жидкого раствора и насыщенного пара соответственно), а соотношение между количествами фаз, сосуществующих в равновесии, подчиняется правилу рычага (рис. 8.5).

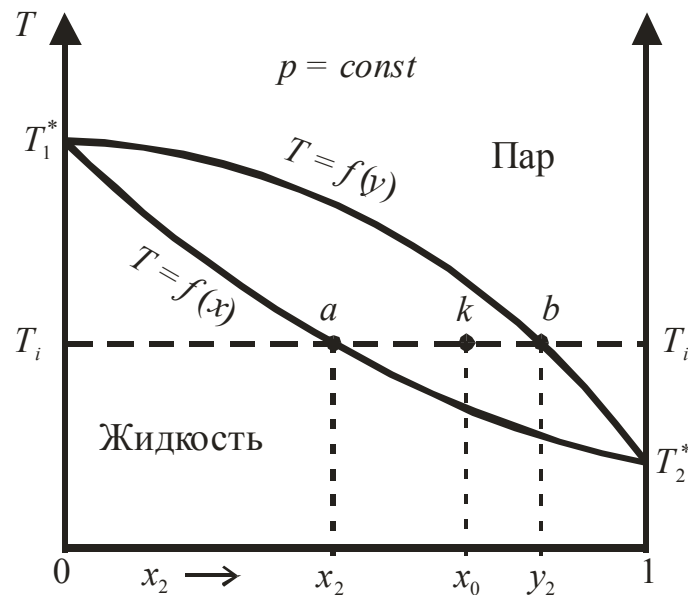


Рис. 8.5. Правило рычага в применении к диаграмме состояния «температура кипения – раствор».

8.6. Термодинамическое обоснование разделения жидкостей перегонкой.

Тот факт, что даже в случае идеального раствора составы жидкой и паровой фаз не одинаковы, позволяет разделить компоненты раствора путем перегонки. Различают *простую* и *фракционную перегонку*. Простая перегонка заключается в однократном проведении цикла «испарение – конденсация», фракционная – в последовательном проведении не-

скольких подобных циклов. Непрерывная фракционная перегонка называется *ректификацией*.

Эффективность перегонки зависит, очевидно, от величины различия составов жидкости и пара (от разности $y_2 - x_2$). Мольная доля растворенного вещества в паре в соответствии с уравнением (8.20) равна

$$y_2 = \frac{\alpha x_2}{1 + (\alpha - 1)x_2}.$$

Следовательно,

$$y_2 - x_2 = \frac{\alpha x_2}{1 + (\alpha - 1)x_2} - x_2 = \frac{\alpha x_2 - x_2 - (\alpha - 1)x_2^2}{1 + (\alpha - 1)x_2} = \frac{(\alpha - 1)x_2 - (\alpha - 1)x_2^2}{1 + (\alpha - 1)x_2},$$

$$y_2 - x_2 = \frac{(\alpha - 1)(x_2 - x_2^2)}{1 + (\alpha - 1)x_2}, \quad (8.31)$$

$$\frac{\partial(y_2 - x_2)}{\partial\alpha} = \frac{(x_2 - x_2^2)}{[1 + (\alpha - 1)x_2]^2} > 0. \quad (8.32)$$

Чем больше величина относительной летучести компонентов, тем больше отличаются составы жидкой и паровой фаз и тем эффективнее перегонка. Выясним, как относительная летучесть компонентов зависит от температуры. Примем, что второй компонент более летуч, тогда

$$\alpha = P_2^* / P_1^* > 1.$$

По уравнению Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{d \ln P_1^*}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_1}{RT^2} \quad \text{и} \quad \frac{d \ln P_2^*}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_2}{RT^2}.$$

Тогда

$$\ln \alpha = \ln P_2^* - \ln P_1^*, \quad d \ln \alpha = d \ln P_2^* - d \ln P_1^*,$$

$$\frac{d \ln \alpha}{dT} = \frac{d \ln P_2^*}{dT} - \frac{d \ln P_1^*}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_2 - \Delta_{\text{vap}} H_1}{RT^2}. \quad (8.33)$$

Поскольку $P_2^* > P_1^*$, то нормальная температура кипения чистого первого компонента выше, чем второго:

$$T_{b1}^* > T_{b2}^*.$$

По правилу Труттона

$$\frac{\Delta_{\text{vap}} H_1}{T_{b1}^*} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_2}{T_{b2}^*},$$

следовательно, и энтальпия испарения первого компонента больше, чем второго:

$$\Delta_{\text{vap}} H_1 > \Delta_{\text{vap}} H_2.$$

Окончательно получаем:

$$\frac{d \ln \alpha}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_2 - \Delta_{\text{vap}} H_1}{RT^2} < 0. \quad (8.34)$$

Относительная летучесть компонентов будет увеличиваться при понижении температуры.

Таким образом, чем ниже температура, тем больше относительная летучесть компонентов и тем больше различаются составы жидкой и паровой фаз (и тем эффективнее перегонка). Поэтому для эффективного разделения компонентов перегонку их раствора следует проводить при возможно более низких температурах (соответственно при пониженном внешнем давлении).

8.7. Реальные растворы.

Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля

Реальные растворы подчиняются законам идеальных растворов Рауля и Генри в форме

$$P_i = P_i^* x_i$$

не во всей области концентраций. Если давление насыщенного пара над реальным раствором больше, чем над идеальным раствором того же состава, то отклонения от закона Рауля (отклонения от идеальности) называются положительными, а если меньше – отрицательными. Возможные диаграммы состояния «давление насыщенного пара – состав» для реальных бинарных растворов представлены на рис. 8.6.

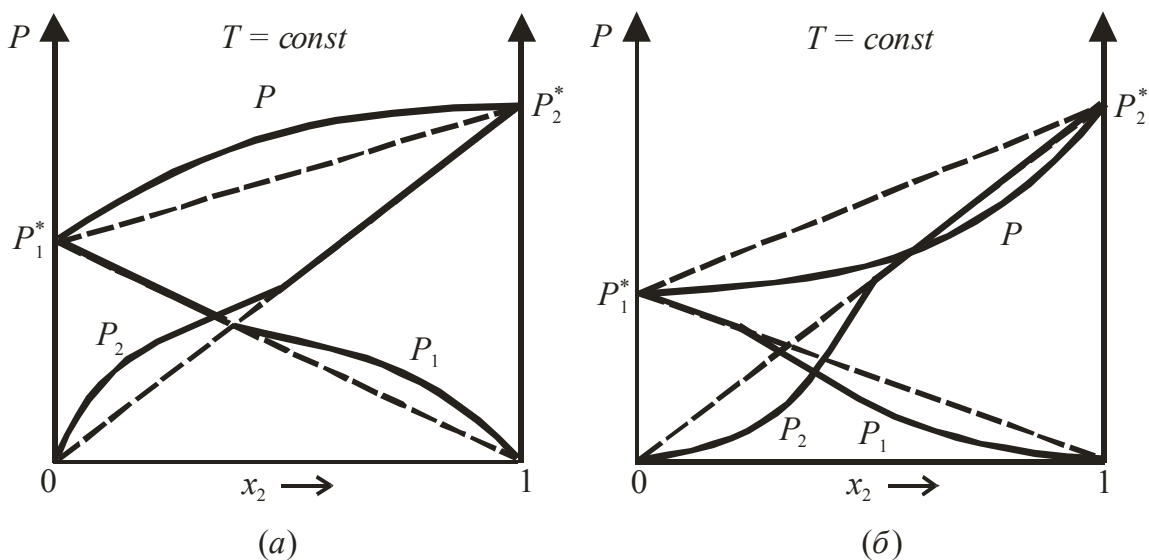


Рис. 8.6. Диаграммы состояния реальных растворов с положительными (а) и отрицательными (б) отклонениями от идеальности.

Примерами бинарных систем с положительными отклонениями от законов идеальных растворов являются растворы (азот – кислород), (ацетон – сероуглерод), (бензол – ацетон), (вода – метиловый спирт); а с отрицательными отклонениями – растворы (вода – азотная кислота), (ацетон – хлороформ), (вода – хлористый водород), (бензол – хлороформ).

Для реальных растворов существуют области концентраций, где выполняются закон Генри для растворенного вещества и закон Рауля для растворителя. Эти области соответствуют предельно (бесконечно) разбавленным растворам. Интервал концентраций, в котором реальные растворы подчиняются правилам бесконечно разбавленных растворов, определяется опытным путем. Например, для растворов неэлектролитов предельная концентрация достигает значений $x_2 = 0,01$, а для растворов электролитов значительно меньше – до $x_2 = 10^{-6}$.

Знак и величина отклонения раствора от закона Рауля (от идеальности) зависят от природы растворителя и растворенного вещества и определяются как соотношением размеров молекул обоих компонентов, так и различием в энергиях взаимодействия однородных и разнородных молекул. Дополнительными причинами отклонения могут быть дипольные взаимодействия частиц, образование водородных связей между молекулами, процессы ассоциации и диссоциации.

Идеальные растворы могут быть образованы компонентами, у которых силы взаимодействия между однородными и разнородными молекулами и размеры молекул одинаковы. В этом случае объём раствора равен сумме объёмов растворителя и растворенного вещества и образование раствора не сопровождается выделением или поглощением теплоты. В идеальных растворах свойства отдельных компонентов не отличаются от их свойств в чистом индивидуальном виде.

Свойства реальных растворов зависят от размерного фактора (фактора несоответствия размеров молекул растворителя и растворенного вещества)

$$\varphi = \frac{|r_1 - r_2|}{r_1 + r_2},$$

где r_1 и r_2 – средние радиусы молекул растворителя и растворенного вещества. Чем больше размерный фактор φ , тем больше тенденция раствора к положительному отклонению от закона Рауля.

Если раствор образуется из чистых компонентов 1 и 2, то изменение энергии при образовании раствора (энергия взаимообмена) равно

$$\omega = \varepsilon_{1-2} - \frac{\varepsilon_{1-1} + \varepsilon_{2-2}}{2},$$

где ε_{1-1} и ε_{2-2} – энергии взаимодействия между молекулами растворителя и между молекулами растворенного вещества соответственно (энергии взаимодействия однородных молекул), ε_{1-2} – энергия взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества (энергия взаимодействия разнородных молекул). Для идеальных растворов $\omega = 0$, то есть средняя энергия взаимодействия однородных частиц равна энергии взаимодействия разнородных частиц. Если же энергии взаимодействия между однородными и разнородными молекулами значительно различаются, то образование раствора будет сопровождаться изменением объема и выделением или поглощением теплоты.

В тех случаях, когда разнородные молекулы взаимодействуют слабее однородных

$$\varepsilon_{1-2} > 0,5 \cdot (\varepsilon_{1-1} + \varepsilon_{2-2}), \quad \omega > 0,$$

смешение компонентов приведет к ослаблению общего межмолекулярного взаимодействия. В результате процесс растворения протекает с увеличением объема и поглощением теплоты. Выход молекул из такого раствора облегчается, давление пара будет выше, чем рассчитанное по закону Рауля – наблюдаются положительные отклонения от законов идеальных растворов. Таким образом, для растворов с положительными отклонениями от закона Рауля, как правило:

$$\Delta_{\text{mix}} H > 0, \quad \Delta_{\text{mix}} U > 0, \quad \Delta_{\text{mix}} V > 0, \quad P > P_{\text{ид}}.$$

Если же разнородные молекулы взаимодействуют сильнее, чем однородные

$$\varepsilon_{1-2} < 0,5 \cdot (\varepsilon_{1-1} + \varepsilon_{2-2}), \quad \omega < 0,$$

то при смешении таких компонентов объем уменьшается и выделяется определенное количество теплоты. Давление пара над таким раствором будет ниже по сравнению с идеальным раствором того же состава – наблюдаются отрицательные отклонения от законов идеальных растворов. Таким образом, для растворов с отрицательными отклонениями от закона Рауля, как правило:

$$\Delta_{\text{mix}} H < 0, \quad \Delta_{\text{mix}} U < 0, \quad \Delta_{\text{mix}} V < 0, \quad P < P_{\text{ид}}.$$

При образовании растворов нередко изменяются размеры исходных частиц компонентов за счет разрушения или образования ассоциатов. Если при образовании раствора размеры частиц уменьшаются за счет разрушения ассоциатов, то наблюдаются положительные отклонения от закона Рауля. Если же размеры частиц увеличиваются, то наблюдаются отрицательные отклонения. Следует отметить также, что для реальных систем знак отклонения может изменяться в зависимости от состава раствора. При образовании растворов из элементов выполняется

приближенное правило Виттига: если образуется раствор из элементов одной подгруппы, то знак отклонения положительный, а если образуется раствор из элементов одного периода, то отрицательный.

8.8. Законы Гиббса-Коновалова

Законы Гиббса-Коновалова (1881 г.) устанавливают соотношения между составами равновесных жидких растворов и составами их паров, а также общим давлением насыщенного пара над ними.

Первый закон Гиббса-Коновалова гласит: *в насыщенном паре над раствором преобладает по сравнению с раствором тот компонент, добавление которого к раствору приводит к возрастанию общего давления насыщенного пара (пар обогащен легколетучим компонентом)*. Данный закон выполняется для любых растворов, а на рассматриваемом явлении основана фракционная перегонка (ректификация), позволяющая разделить смесь взаимно-растворимых жидкостей.

Докажем первый закон Гиббса-Коновалова, для чего воспользуемся уравнением Дюгема-Маргулеса (8.10), устанавливающим связь между изменениями парциальных давлений пара компонентов и составом раствора при постоянных температуре и давлении. В расчете на 1 моль жидкого бинарного раствора указанное уравнение принимает вид

$$x_1 d \ln P_1 + x_2 d \ln P_2 = 0.$$

$$d \ln P_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln P_2 = -\frac{x_2}{(1-x_2)} d \ln P_2. \quad (8.35)$$

Преобразуем уравнение (8.35):

$$dP_1 = -\frac{x_2}{(1-x_2)} \frac{P_1}{P_2} dP_2. \quad (8.36)$$

Учтем, что

$$P_1 = (1-y_2)P, \quad P_2 = y_2P,$$

тогда

$$dP_1 = -\frac{x_2}{(1-x_2)} \frac{(1-y_2)P}{y_2P} dP_2 = -\frac{x_2}{(1-x_2)} \frac{(1-y_2)}{y_2} dP_2. \quad (8.37)$$

Поскольку

$$P = P_1 + P_2, \\ dP = dP_1 + dP_2,$$

то

$$dP = \left[1 - \frac{x_2}{(1-x_2)} \frac{(1-y_2)}{y_2} \right] dP_2 = \left[\frac{y_2 - x_2}{(1-x_2)y_2} \right] dP_2. \quad (8.38)$$

Разделив правую и левую части уравнения (8.38) на dx_2 , получим:

$$\frac{dP}{dx_2} = \left[\frac{y_2 - x_2}{(1 - x_2)y_2} \right] \frac{dP_2}{dx_2}. \quad (8.39)$$

Поскольку производная $(dP_2/dx_2) > 0$ (парциальное давление второго компонента в паре увеличивается с ростом его мольной доли в растворе), то знак производной (dP/dx_2) определяется знаком разности $(y_2 - x_2)$. Если $y_2 > x_2$, то $(dP/dx_2) > 0$, что и требовалось доказать.

С учетом вышеизложенного первый закон Гиббса-Коновалова может быть сформулирован и так: *общее давление пара над раствором растёт с ростом доли в растворе того компонента, который богаче представлен в паре (более летучего компонента).*

Второй закон Гиббса-Коновалова касается более частных случаев и выполняется для реальных растворов со значительными отклонениями от закона Рауля, на кривых «общее давление пара – состав» для которых имеются минимумы или максимумы.

Второй закон Гиббса-Коновалова гласит: максимум на кривой общего давления соответствует минимуму на кривой температур кипения и отвечает такому равновесию раствора и насыщенного пара, при котором составы фаз одинаковы, и наоборот.

Экстремумы на кривой зависимости общего давления насыщенного пара от состава раствора удовлетворяют условию $(dP/dx_2) = 0$, а в соответствии с уравнением (8.39) это возможно, только если в этих точках $y_2 = x_2$. Итак, *в экстремумах общего давления пара (или температур кипения) раствор и насыщенный пар имеют одинаковый состав.*

Возможные диаграммы состояния бинарных систем с максимумом на кривой давления пара и минимумом на кривой температур кипения представлены на рис. 8.7.

Смеси, у которых раствор и пар одинаковы по составу, называются *азеотропными*, или *нераздельнокипящими*. Путём перегонки азеотропные растворы не разделяются (составы фаз равны). Но их можно разделить следующими методами:

- путём химического связывания одного из компонентов;
- путем добавления в систему третьего компонента;
- путем ректификации на двух последовательных колонках при различных давлениях.

Примерами азеотропных смесей с минимумами на кривых температур кипения являются растворы, содержащие H_2O и C_2H_5OH (96,5%), метанол и ацетон. Примерами азеотропных смесей с максимумами на кривых кипения являются растворы, содержащие H_2O и HCl (20%), ацетон и хлороформ.

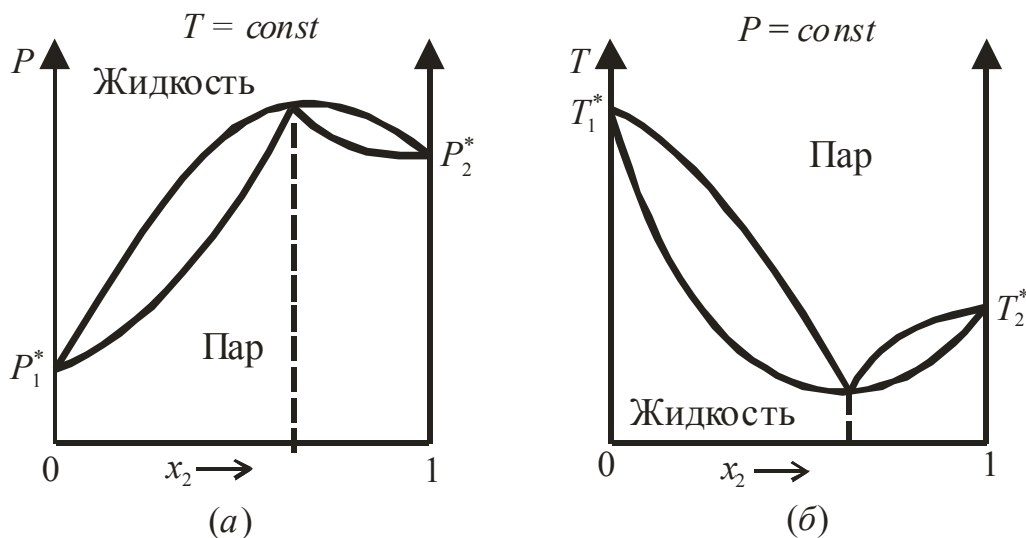


Рис. 8.7. Диаграммы состояния бинарных систем с максимумом на кривой давления пара (а) и минимумом на кривой температур кипения (б).

Третий закон Гиббса-Коновалова гласит: в изотермических или изобарических условиях состав насыщенного пара и состав жидкого раствора меняются синбатно (составы обеих фаз меняются в одном направлении). Данный закон логично следует из изученного материала и для его обоснования достаточно еще раз внимательно изучить диаграммы состояния, представленные, например, на рис. 8.3 – 8.5.

8.9. Химический потенциал компонента в идеальном и предельно разбавленном жидком растворе

Если раствор находится в равновесии с паром (насыщенным), то химические потенциалы компонентов в паре и жидкости одинаковы (условие равновесия в гетерогенной многокомпонентной системе):

$$\mu_i(\text{р-р}) = \mu_i(\text{пар}),$$

где $\mu_i(\text{р-р})$ – химический потенциал i -го компонента в жидком растворе; $\mu_i(\text{пар})$ – химический потенциал i -го компонента в паре над раствором.

Если рассматривать пар как смесь идеальных газов, то

$$\mu_i(\text{р-р}) = \mu_i(\text{г}) = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln \tilde{P}_i, \quad (8.40)$$

где \tilde{P}_i – относительное парциальное давление пара i -го компонента.

При равновесии чистого жидкого i -го компонента с его насыщенным паром справедливо:

$$\mu_i^*(\text{ж}) = \mu_i^*(\text{г}) = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln \tilde{P}_i^*, \quad (8.41)$$

где \tilde{P}_i^* – относительное давление пара над чистым i -м компонентом.

Вычитая уравнение (8.41) из уравнения (8.40), получаем

$$\mu_i(p-p) = \mu_i^*(ж) + RT \ln \frac{\tilde{P}_i}{P_i^*} = \mu_i^*(ж) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*}. \quad (8.42)$$

В последнем уравнении химический потенциал i -го компонента в растворе выражен через химический потенциал чистого i -го компонента (молярную энергию Гиббса) и отношение давлений насыщенного пара компонента над раствором и над чистой жидкостью при той же температуре. *Выражение (8.42) справедливо для любых жидких растворов*, поскольку при его выводе не сделано никаких предположений относительно характера раствора.

Если жидкий раствор является *идеальным*, то по закону Рауля

$$P_i = P_i^* x_i, \quad P_i / P_i^* = x_i,$$

следовательно,

$$\mu_i(p-p) = \mu_i^*(ж) + RT \ln x_i. \quad (8.43)$$

Полученное уравнение может служить определением идеального раствора как раствора, химический потенциал каждого компонента которого при данных температуре и давлении определяется уравнением (8.43).

В случае реальных *предельно разбавленных растворов* растворитель подчиняется закону Рауля, а растворенное вещество – закону Генри:

$$P_2 = kx_2.$$

Поэтому химический потенциал растворителя в предельно разбавленном реальном растворе определяется уравнением

$$\mu_1'(p-p) = \mu_1^*(ж) + RT \ln x_1. \quad (8.44)$$

(Верхний штрих указывает на бесконечно разбавленный раствор).

Для растворенного вещества в предельно разбавленном реальном растворе уравнение (8.42) запишется в виде:

$$\mu_2'(p-p) = \mu_2^*(ж) + RT \ln \frac{P_2}{P_2^*} = \mu_2^*(ж) + RT \ln \frac{kx_2}{P_2^*},$$

$$\mu_2'(p-p) = [\mu_2^*(ж) + RT \ln \frac{k}{P_2^*}] + RT \ln x_2,$$

$$\mu_2'(p-p) = \mu_2^{*'}(ж) + RT \ln x_2, \quad (8.45)$$

где

$$\mu_2^{*'}(ж) = \mu_2^*(ж) + RT \ln \frac{k}{P_2^*}.$$

При отрицательных отклонениях от закона Рауля

$$k < P_2^* \text{ и } \mu_2^{*'}(ж) < \mu_2^*(ж);$$

при положительных отклонениях от закона Рауля

$$k > P_2^* \text{ и } \mu_2^{*'}(\text{ж}) > \mu_2^*(\text{ж}).$$

Следует помнить, что химический потенциал i -го компонента в растворе всегда меньше химического потенциала чистого компонента. Слагаемое $RT \ln x_i$ как раз и отражает изменение химического потенциала компонента при образовании раствора.

8.10. Химический потенциал компонента в реальном растворе. Активность

Итак, уравнение (8.42)

$$\mu_i(\text{р-р}) = \mu_i^*(\text{ж}) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*}$$

справедливо как для идеальных, так и для реальных растворов.

Химические потенциалы компонентов в идеальных растворах определяется соотношением

$$\mu_i(\text{р-р}) = \mu_i^*(\text{ж}) + RT \ln x_i,$$

а химические потенциалы растворителя и растворенного вещества в предельно разбавленных реальных растворах – соотношениями

$$\mu_1'(\text{р-р}) = \mu_1^*(\text{ж}) + RT \ln x_1.$$

$$\mu_2'(\text{р-р}) = \mu_2^*(\text{ж}) + RT \ln x_2.$$

Возникает вопрос: а как определить химический потенциал компонентов в реальных растворах при произвольных концентрациях веществ (исключая область бесконечно разбавленных растворов)? Закон Рауля для таких неидеальных растворов не выполняется. Однако можно ожидать, что для реальных растворов отношение

$$P_i / P_i^*$$

будет играть ту же роль, что и мольная доля компонента x_i в уравнениях для идеальных растворов.

Законы идеальных растворов будут формально выполняться для реальных растворов, если заменить в термодинамических выражениях мольную долю новой термодинамической функцией, впервые введенной Льюисом и названной термодинамической активностью. *Термодинамическая активность a_i – это функция, которая при подстановке в формулу для химического потенциала идеального раствора дает правильное значение химического потенциала компонента в реальном растворе:*

$$\mu_i(\text{р-р}) = \mu_i^*(\text{ж}) + RT \ln a_i, \quad (8.46)$$

Поскольку из уравнений (8.42) и (8.46) следует, что

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^*},$$

то активность компонента в реальном растворе с мольной долей x_i может быть определена на основе измерений парциального давления пара компонента над раствором и давления насыщенного пара над чистым веществом при заданной температуре. В общем случае активность компонента является функцией температуры, давления и мольной доли (состава).

Можно дать и такое определение: *активность компонента – это такая концентрация данного компонента в идеальном растворе, при которой он в последнем имеет такой же химический потенциал, что и в реальном растворе* (рис. 8.8). Новая функция состояния – активность – не раскрывает причин отклонения данного раствора от идеального поведения, зато упрощает формальное математическое описание термодинамически неидеальных растворов.

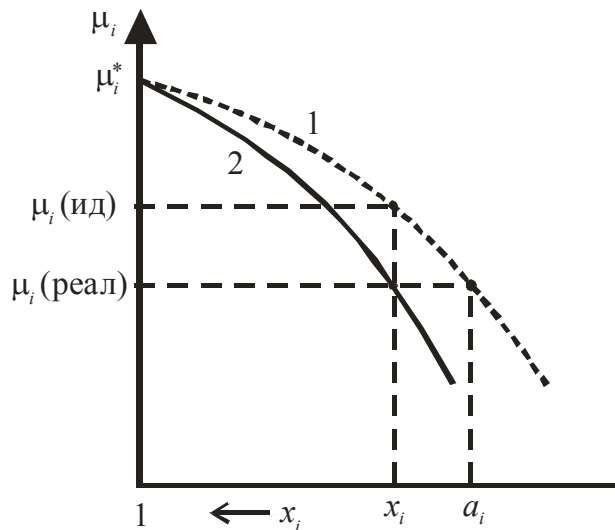


Рис. 8.8. Зависимость химического потенциала компонента от концентрации в идеальном (кривая 1) и реальном (кривая 2) растворе.

Для характеристики степени отклонения реального раствора от идеального в термодинамике вводится *коэффициент активности*:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}, \quad a_i = \gamma_i x_i.$$

Поскольку химический потенциал i -го компонента в идеальном и реальном растворах определяется выражениями

$$\mu_i(\text{ид.}) = \mu_i^*(\text{ж}) + RT \ln x_i \quad \text{и} \quad \mu_i(\text{реал.}) = \mu_i^*(\text{ж}) + RT \ln a_i$$

соответственно, то его изменение при переходе от идеального к реальному раствору равно

$$\Delta\mu_i = \Delta\bar{G}_i = \mu_i(\text{реал.}) - \mu_i(\text{ид.}) = RT \ln \frac{a_i}{x_i} = RT \ln \gamma_i = -W^*.$$

Величина

$$W^* = -RT \ln \gamma_i$$

представляет собой работу переноса 1 моля i -го компонента из идеального раствора в данный реальный раствор.

Коэффициент активности (как и активность) является функцией не только температуры и давления, но и концентрации. Поэтому при определении активности и коэффициента активности компонентов реальных растворов существенным является *выбор стандартного состояния*.

В общем случае для компонентов реальных растворов (жидких и твердых тел) справедливо следующее выражение:

$$\mu_i = \mu_i^*(P, T) + RT \ln a_i = \mu_i^*(P, T) + RT \ln(\gamma_i x_i), \quad (8.47)$$

где величина

$$\mu_i^*(P, T)$$

является химическим потенциалом i -го компонента в стандартном состоянии (химическим потенциалом при $a_i = 1$).

Чтобы полностью определить коэффициент активности (и активность), необходимо указать условия, при которых он становится равным единице. Сделать это можно двумя способами, так как при $x_i \rightarrow 1$ зависимость парциального давления пара i -го компонента от состава стремится к закону Рауля, а при $x_i \rightarrow 0$ – к закону Генри.

Численно сравнивать химические потенциалы вещества можно только при условии, что они отнесены к одному и тому же стандартному состоянию. В настоящее время используют два способа выбора стандартного состояния: симметричный и несимметричный.

1). *При симметричном способе за стандартное состояние каждого компонента принимается состояние чистого вещества и в этом состоянии активность каждого компонента принимается равной единице; соответственно и коэффициент активности в стандартном состоянии равен единице:*

$$a_i \rightarrow 1, \quad \gamma_i \rightarrow 1 \quad \text{при} \quad x_i \rightarrow 1.$$

При симметричном способе выбора стандартного состояния химический потенциал компонента в стандартном состоянии равен молярной энергии Гиббса чистого компонента при данных температуре и давлении:

$$\mu_i = \mu_i^*(P, T) + RT \ln a_i = G_i^*(P, T) + RT \ln a_i,$$

Данный метод применяется обычно при изучении растворов неэлектролитов, когда компоненты неограниченно растворимы друг в друге.

2). При несимметричном способе за стандартное состояние компонентов принимаются их состояния в бесконечно разбавленном растворе. В этих условиях растворитель подчиняется закону Рауля и за стандартное состояние растворителя принимается состояние чистого вещества:

для растворителя: $a_1 \rightarrow 1$, $\gamma_1 \rightarrow 1$ при $x_1 \rightarrow 1$;

$$\mu_1 = \mu_1^*(P, T) + RT \ln a_1 = G_1^*(P, T) + RT \ln a_1.$$

Давление пара растворенного вещества подчиняется закону Генри и за стандартное состояние растворенного вещества принимается его состояние в бесконечно разбавленном растворе: коэффициент активности приближается к единице, когда концентрация приближается к нулю:

для растворенного вещества: $a_2 \rightarrow x_2$, $\gamma_2 \rightarrow 1$ при $x_2 \rightarrow 0$.

Несимметричный способ используется при ограниченной растворимости компонентов (если мольные доли некоторых компонентов не могут быть изменены вплоть до единицы), например, для жидких растворов твердых веществ и газов.

Если коэффициент активности растворенного вещества приближается к единице при бесконечном разбавлении, то в уравнении

$$\mu_2 = \mu_2^{*'}(P, T) + RT \ln a_2$$

величина

$$\mu_2^{*'}(P, T)$$

представляет собой химический потенциал чистого растворенного вещества в гипотетическом состоянии. В этом гипотетическом состоянии вещество с активностью, равной единице, обладает свойствами, характерными для бесконечно разбавленного раствора (выполняется закон Генри). Поэтому давление насыщенного пара чистого вещества в таком гипотетическом состоянии равно не P_2^* , а константе Генри k_2 .

В растворе любой концентрации выполняются соотношения

$$a_i = \gamma_i x_i = \frac{P_i}{P_i^*}, \quad \gamma_i = \frac{P_i}{x_i P_i^*}. \quad (8.48)$$

Тогда для бинарного раствора коэффициенты активности растворителя и растворенного вещества при симметричном выборе стандартного состояния определяются выражениями

$$\gamma_1 = \frac{P_1}{x_1 P_1^*} \quad \text{и} \quad \gamma_2 = \frac{P_2}{x_2 P_2^*}, \quad (8.49)$$

а при несимметричном выборе стандартного состояния – выражениями

$$\gamma_1 = \frac{P_1}{x_1 P_1^*} \quad \text{и} \quad \gamma_2 = \frac{P_2}{x_2 k_2}. \quad (8.50)$$

Итак, численные значения коэффициентов активности растворителя не зависят от способа выбора стандартного состояния, а растворенного вещества – зависят. Рассмотрим в качестве примера раствор брома в четыреххлористом углероде при 25 °С, для которого

$$x_2 = 0,4; \quad P_2 = 0,146 \text{ атм}; \quad P_2^* = 0,280 \text{ атм}; \quad k = 0,539 \text{ атм}.$$

Вычислим коэффициент активности и активность брома в растворе при симметричном и несимметричном выборе стандартного состояния:

$$\gamma_{2(\text{симм.})} = \frac{P_2}{x_2 P_2^*} = \frac{0,146}{0,4 \cdot 0,280} = 1,30, \quad a_{2(\text{симм.})} = \gamma_2 x_2 = 1,30 \cdot 0,4 = 0,520;$$

$$\gamma_{2(\text{несимм.})} = \frac{P_2}{x_2 k} = \frac{0,146}{0,4 \cdot 0,539} = 0,677, \quad a_{2(\text{несимм.})} = \gamma_2 x_2 = 0,677 \cdot 0,4 = 0,271.$$

Следует отметить, что при симметричном выборе стандартного состояния с учетом выражений (8.48) и (8.49) для растворов с положительными отклонениями от идеальности: $\gamma_i > 1$, $a_i > x_i$; а для растворов с отрицательными отклонениями от идеальности: $\gamma_i < 1$, $a_i < x_i$.

В заключение следует добавить, что кроме рассмотренного в данном разделе *рационального* коэффициента активности

$$\gamma_i = a_i / x_i = f_i,$$

в термодинамике используются еще *практический*

$$\gamma_i = a_i / m_i \quad (\text{где } m_i \text{ – моляльность раствора})$$

и *молярный*

$$\gamma_i = a_i / C_i = y_i \quad (\text{где } C_i \text{ – молярность раствора})$$

коэффициенты активности.

В заключение докажем справедливость соотношений (8.49) и (8.50). Для пара (идеальный газ) и раствора, находящихся в равновесии, справедливо:

$$\begin{aligned} \mu_i(p, p) &= \mu_i(\text{пар}), \\ \mu_i^*(P, T) + RT \ln(\gamma_i x_i) &= \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_i, \\ \mu_i^*(P, T) - \mu_i^\circ(T) &= RT \ln \tilde{P}_i - RT \ln(\gamma_i x_i) = RT \ln \left(\frac{\tilde{P}_i}{\gamma_i x_i} \right), \\ \tilde{P}_i &= \gamma_i x_i \exp \left(\frac{\mu_i^*(P, T) - \mu_i^\circ(T)}{RT} \right). \end{aligned} \quad (8.51)$$

Проанализируем уравнение (8.51):

1). При симметричном способе выбора стандартного состояния

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ при } x_i \rightarrow 1 \text{ (чистое вещество),}$$

тогда

$$\tilde{P}_i^* = \exp\left(\frac{\mu_i^*(P, T) - \mu_i^0(T)}{RT}\right)$$

и при любых составах раствора

$$\tilde{P}_i = \gamma_i x_i \tilde{P}_i^*, \quad P_i = \gamma_i x_i P_i^*, \quad \gamma_i = \frac{P_i}{P_i^* x_i}. \quad (8.52)$$

При коэффициентах активности, равных 1, выражения (8.52) переходят в закон Рауля.

2). При несимметричном способе выбора стандартного состояния для растворителя выполняются соотношения (8.52), а для растворенного вещества справедливо:

$$\gamma_2 \rightarrow 1 \text{ при } x_2 \rightarrow 0 \text{ (предельно разбавленный раствор),}$$

тогда

$$\begin{aligned} \tilde{P}_2 &= x_2 \exp\left(\frac{\mu_2^{*'}(P, T) - \mu_2^0(T)}{RT}\right), \\ P_2 &= x_2 \cdot P^0 \cdot \exp\left(\frac{\mu_2^{*'}(P, T) - \mu_2^0(T)}{RT}\right) = x_2 k_2, \\ \frac{k_2}{P^0} &= \exp\left(\frac{\mu_2^{*'}(P, T) - \mu_2^0(T)}{RT}\right). \end{aligned}$$

Следовательно, при любых составах раствора

$$\tilde{P}_2 = \frac{P_2}{P^0} = \gamma_2 x_2 \frac{k_2}{P^0}, \quad P_2 = \gamma_2 x_2 k_2, \quad \gamma_2 = \frac{P_2}{k_2 x_2}. \quad (8.53)$$

При коэффициенте активности растворенного вещества, равном 1, выражения (8.53) переходят в закон Генри.

8.11. Избыточные термодинамические функции.

Термодинамическая классификация растворов

В термодинамике реальных растворов важную роль играют избыточные термодинамические функции (смещения). *Избыточной функцией (смещения)* называется разность между функциями смещения данного реального раствора и идеального раствора той же концентрации:

$$\Delta_{\text{mix}} \Phi^E = \Delta_{\text{mix}} \Phi - \Delta_{\text{mix}} \Phi_{\text{ид}}. \quad (8.54)$$

(Избыточная термодинамическая функция – избыток функции реального раствора от функции идеального раствора).

Функции смешения идеальных жидких растворов такие же, как и для смесей идеальных газов (глава 7), и в расчете на 1 моль раствора определяются выражениями:

$$\Delta_{\text{mix}} V_{m, \text{ид}} = 0, \quad \Delta_{\text{mix}} H_{m, \text{ид}} = 0,$$

$$\Delta_{\text{mix}} S_{m, \text{ид}} = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i, \quad \Delta_{\text{mix}} G_{m, \text{ид}} = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i.$$

Следовательно, для молярных избыточных функций реальных растворов в общем случае справедливо:

$$\Delta_{\text{mix}} V_m^E = \Delta_{\text{mix}} V_m, \quad \Delta_{\text{mix}} H_m^E = \Delta_{\text{mix}} H_m,$$

$$\Delta_{\text{mix}} S_m^E = \Delta_{\text{mix}} S_m + R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i, \quad \Delta_{\text{mix}} G_m^E = \Delta_{\text{mix}} G_m - RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i.$$

Соотношения между функциями смешения и между избыточными функциями такие же, как и термодинамические соотношения для чистых компонентов.

Определим избыточные термодинамические функции через активности и коэффициенты активности компонентов раствора. Химические потенциалы i -го компонента в идеальном и реальном растворах в общем случае могут быть определены как

$$\mu_{i, \text{ид}} = \mu_i^*(P, T) + RT \ln x_i, \quad (8.55)$$

$$\mu_{i, \text{реал}} = \mu_i^*(P, T) + RT \ln a_i. \quad (8.56)$$

Тогда избыточный химический потенциал i -го компонента равен

$$\mu_i^E = \mu_{i, \text{реал}} - \mu_{i, \text{ид}} = RT \ln a_i - RT \ln x_i = RT \ln(\gamma_i x_i) - RT \ln x_i,$$

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i. \quad (8.57)$$

Молярная энергия Гиббса раствора (многокомпонентной системы) в изобарно-изотермических условиях равна

$$G_m = \sum_{i=1}^k \mu_i x_i, \quad (8.58)$$

следовательно, избыточная энергия Гиббса с учетом (8.57) определяется выражением

$$\Delta_{\text{mix}} G_m^E = \sum_{i=1}^k \mu_i^E x_i = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \gamma_i. \quad (8.59)$$

Выражение (8.59) можно получить и другим способом. Молярная энергия Гиббса реального раствора и его молярная энергия Гиббса смешения в соответствии с (8.56) и (8.58) равны

$$G_m = \sum_{i=1}^k x_i \mu_i^*(P, T) + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln a_i = \sum_{i=1}^k x_i G_{m,i}^* + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln a_i, \quad (8.60)$$

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = G_m - \sum_{i=1}^k x_i G_{m,i}^* = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln a_i. \quad (8.61)$$

Тогда избыточная энергия Гиббса раствора определяется уравнением

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G_m^E &= \Delta_{\text{mix}} G_m - \Delta_{\text{mix}} G_{m,\text{ид}} = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln a_i - RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i, \\ \Delta_{\text{mix}} G_m^E &= RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \gamma_i. \end{aligned}$$

Теперь найдем выражения для расчета избыточных энтропии и энтальпии реального раствора. Для чистых компонентов выполняются соотношения

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P, \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_P = - \frac{\Delta H}{T^2},$$

поэтому для раствора постоянного состава справедливо:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} S_m^E &= - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_m^E}{\partial T} \right)_{P, x_i} = - \frac{\partial}{\partial T} \left(RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \gamma_i \right)_{P, x_i}, \\ \Delta_{\text{mix}} S_m^E &= -R \left[\sum_{i=1}^k x_i \ln \gamma_i + T \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} \right]; \end{aligned} \quad (8.62)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_{\text{mix}} G_m^E}{T} \right)_P &= - \frac{\Delta_{\text{mix}} H_m^E}{T^2}, \\ \Delta_{\text{mix}} H_m^E &= -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_{\text{mix}} G_m^E}{T} \right)_{P, x_i} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \gamma_i \right)_{P, x_i}, \\ \Delta_{\text{mix}} H_m^E &= -RT^2 \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i}. \end{aligned} \quad (8.63)$$

Выражение (8.63) можно получить и на основе соотношения

$$\Delta_{\text{mix}} H_m^E = \Delta_{\text{mix}} G_m^E + T \Delta_{\text{mix}} S_m^E$$

с учетом уравнений (8.59) и (8.62). Таким образом, знание коэффициентов активности компонентов и их температурных зависимостей позволяет определить при заданной температуре избыточную энергию Гиббса, энтропию и энтальпию реального раствора и, следовательно, его термодинамические функции смешения. Если к тому же известны термодинамические функции чистых компонентов, то можно рассчитать интегральные термодинамические функции данного раствора. Например:

$$\Delta_{\text{mix}} S_m = \Delta_{\text{mix}} S_m^E - R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i,$$

$$S_m = \sum_{i=1}^k x_i S_{m,i}^* + \Delta_{\text{mix}} S_m = \sum_{i=1}^k x_i S_{m,i}^* + \Delta_{\text{mix}} S_m^E - R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i,$$

$$H_m = \sum_{i=1}^k x_i H_{m,i}^* + \Delta_{\text{mix}} H_m = \sum_{i=1}^k x_i H_{m,i}^* + \Delta_{\text{mix}} H_m^E.$$

Если известна зависимость коэффициентов активности компонентов от давления, то можно вычислить избыточный объем раствора:

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T,$$

$$\Delta_{\text{mix}} V_m^E = \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_m^E}{\partial P} \right)_{T, x_i} = \frac{\partial}{\partial P} \left(RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \gamma_i \right)_T = RT \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x_i}. \quad (8.64)$$

В настоящее время на основе представлений об избыточных термодинамических функциях общепринята следующая классификация растворов:

1) *Идеальные* растворы, для которых

$$\Delta_{\text{mix}} H_m^E = 0, \quad \Delta_{\text{mix}} S_m^E = 0, \quad \Delta_{\text{mix}} V_m^E = 0.$$

2) *Регулярные* растворы, для которых

$$\Delta_{\text{mix}} H_m^E \neq 0, \quad \Delta_{\text{mix}} S_m^E = 0, \quad \Delta_{\text{mix}} V_m^E = 0.$$

3) *Атермальные* растворы, для которых

$$\Delta_{\text{mix}} H_m^E = 0, \quad \Delta_{\text{mix}} S_m^E \neq 0, \quad \Delta_{\text{mix}} V_m^E \neq 0.$$

4) *Реальные* растворы, для которых

$$\Delta_{\text{mix}} H_m^E \neq 0, \quad \Delta_{\text{mix}} S_m^E \neq 0, \quad \Delta_{\text{mix}} V_m^E \neq 0.$$

Для *регулярных растворов*, следовательно, выполняются следующие соотношения:

$$\Delta_{\text{mix}} H_m \neq 0, \quad \Delta_{\text{mix}} S_m = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i, \quad \Delta_{\text{mix}} V_m = 0.$$

Энтальпия смешения таких растворов невелика, поэтому можно предположить, что энергии взаимодействия однородных и разнородных молекул в растворе примерно одинаковы и пространственное распределение молекул в растворе остается хаотическим. Небольшое различие в энергиях взаимодействия однородных и разнородных молекул не вызывает увеличения числа однородных (или разнородных) молекулярных пар по сравнению со средним статистическим. Энтропия смешения регулярных растворов приближенно равна энтропии смешения идеальных растворов. Регулярные растворы обычно образуются при взаиморастворении органических веществ, молекулы которых имеют близкие размеры.

Для атермальных растворов справедливо:

$$\Delta_{\text{mix}} H_m = 0, \quad \Delta_{\text{mix}} S_m \neq -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i, \quad \Delta_{\text{mix}} V_m \neq 0.$$

Атермальные растворы можно рассматривать как идеальные по своим энергетическим свойствам растворы, которые не подчиняются закону Рауля из-за существенного различия в размерах молекул компонентов (значительного различия в молекулярных объемах). Увеличение различия между молярными объемами приводит к отрицательным отклонениям от закона Рауля. Атермальные растворы являются предельным случаем, к которому близки растворы неполярных компонентов с сильно различающимися молекулярными объемами, например, растворы полимеров в своих мономерях.

8.12. Растворимость газов в жидкостях

Не существует принципиальной разницы между растворами газов в жидкостях и растворами жидкостей в жидкостях. Обычно растворение газов в жидкостях сопровождается уменьшением объема системы и выделением теплоты, близкой по величине к теплоте конденсации газа в жидкость. Водные растворы газов (H_2 , CO , N_2 , O_2 , CH_4) ведут себя как бесконечно разбавленные растворы, поскольку даже при очень высоких давлениях их растворимость мала. Закон Генри был установлен опытным путем именно при изучении растворимости газов в жидкостях: *растворимость газов в жидкости прямо пропорциональна их парциальным давлениям*:

$$P_2 = k x_2, \quad x_2 = P_2 / k. \quad (8.65)$$

Константа Генри зависит от природы растворителя, растворенного газа и температуры. Согласно (8.65), чем больше константа Генри k , тем меньше растворимость данного газа при данном давлении. В таблице приведены значения константы Генри k при растворении в воде некоторых газов при $T = 298,15 \text{ K}$ (парциальное давление газа выражено в атмосферах, концентрация газа – в молярных долях).

Таблица. Константы Генри для растворов газов в воде (*бензоле) при 298.15 К.

Газ	k , бар	Газ	k , атм
H_2	70658	CO_2	1645
N_2	85658	CH_4	41316
O_2	56579	CH_4^*	562
CO	57105		

Отметим, что кислород примерно в 1,5 раза больше растворим в воде, чем азот (при одинаковых парциальных давлениях).

Сопоставление растворимости различных газов в одинаковых условиях с образованием реальных растворов не обнаруживает простых закономерностей. Однако можно отметить, что:

- полярные газы легче растворяются в полярных растворителях, чем в неполярных, и наоборот («подобное растворяется в подобном»);
- чем выше критическая температура неполярных газов, тем больше их растворимость в неполярных жидкостях;
- газы с большей температурой кипения обладают и большей растворимостью (при одинаковых давлениях); газы с низкими температурами кипения (He, H₂, N₂, Ne) мало растворимы в жидкостях;
- растворимость газа, химически взаимодействующего с растворителем (например, в водных растворах H₂S, CO₂, HCl, NH₃), больше растворимости невзаимодействующих с растворителем газов (O₂, N₂);
- если в одном растворителе одновременно растворяются два газа, не взаимодействующие химически друг с другом и с растворителем, то они не оказывают влияние на растворимость друг друга.

При небольших давлениях растворимость газов в жидкостях обычно уменьшается с повышением температуры (константа Генри увеличивается с ростом температуры). При высоких давлениях растворимость газов в жидкости может и увеличиваться с ростом температуры (например, при растворении H₂, He, Ne в органических растворителях или H₂ в жидком аммиаке). В ряде случаев зависимость растворимости газа в жидкости от температуры проходит через минимум.

Количественно зависимость растворимости газа в жидкости от температуры можно описать уравнением:

$$\frac{d \ln x_2}{dT} = \frac{\Delta H_S}{RT^2}, \quad (8.66)$$

где ΔH_S – изменение энтальпии при переходе 1 моль газа из газообразного состояния в состояние насыщенного жидкого раствора (*последняя теплота растворения газа*).

При низких температурах обычно $\Delta H_S < 0$ и растворимость газа x_2 уменьшается с ростом температуры:

$$\frac{d \ln x_2}{dT} < 0.$$

При высоких температурах $\Delta H_S > 0$ и растворимость газа x_2 увеличивается с ростом температуры. Для температуры, при которой $\Delta H_S = 0$, растворимость данного газа в жидкости будет минимальной.

Растворимость газов в воде обычно уменьшается при добавлении других растворимых веществ, в частности, электролитов (так называемое «высаливание»). Влияние концентрации электролита в растворе на растворимость газов выражается следующим соотношением, предложенным Сеченовым:

$$\ln C = \ln C_0 - bC', \quad (8.67)$$

где C_0 – растворимость данного газа в чистой воде при заданной температуре; C – растворимость газа при той же температуре в растворе электролита; C' – концентрация раствора электролита; b – эмпирическая постоянная, зависящая от природы газа и электролита и температуры.

8.13. Равновесия «жидкость – жидкость» и «пар – жидкий раствор» в системах с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей

До сих пор рассматривались полностью (во всей области концентраций, при любых T и P) взаиморастворимые жидкости (*неограниченно смешивающиеся жидкости*). Однако на практике не менее часто приходится иметь дело с жидкостями, взаиморастворимыми в ограниченных пределах концентраций и температур (*ограниченно смешивающиеся жидкости*), или с жидкостями, практически полностью не растворимыми друг в друге (*практически несмешивающиеся жидкости*).

Для некоторых растворов жидкостей в жидкостях при определенных условиях положительное отклонение от закона Рауля превышает некоторую критическую величину, в результате чего гомогенный раствор распадается на две равновесные жидкие фазы разного состава. Это явление и называется ограниченной взаимной растворимостью жидкостей.

8.13.1. Равновесие «жидкость – жидкость» в системах с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей.

Если смешивать две жидкости с ограниченной растворимостью, то в некотором интервале температур и концентраций они будут неограниченно смешиваться друг с другом с образованием одной гомогенной фазы (раствора). В других интервалах температур и концентраций система будет распадаться на две гомогенные фазы, находящиеся в равновесии: раствор первого компонента во втором и второго компонента в первом. Система в целом гетерогенна, при неизменной температуре состав каждого из равновесных слоев остается постоянным.

Температура, выше или ниже которой имеет место неограниченная взаимная растворимость компонентов, называется *критической температурой растворения*. (Под критической температурой растворения по-

нимают ту температуру, при которой составы двух равновесных жидких фаз одинаковы).

Для изображения зависимости взаимной растворимости жидкостей от температуры при постоянном давлении строят диаграммы состояния в координатах «температура – состав» (*диаграммы растворимости*).

Существуют следующие виды систем с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей:

1). *Системы с верхней критической температурой растворения* (фенол – вода, анилин – вода); принципиальная диаграмма растворимости которых представлена на рис. 8.9.

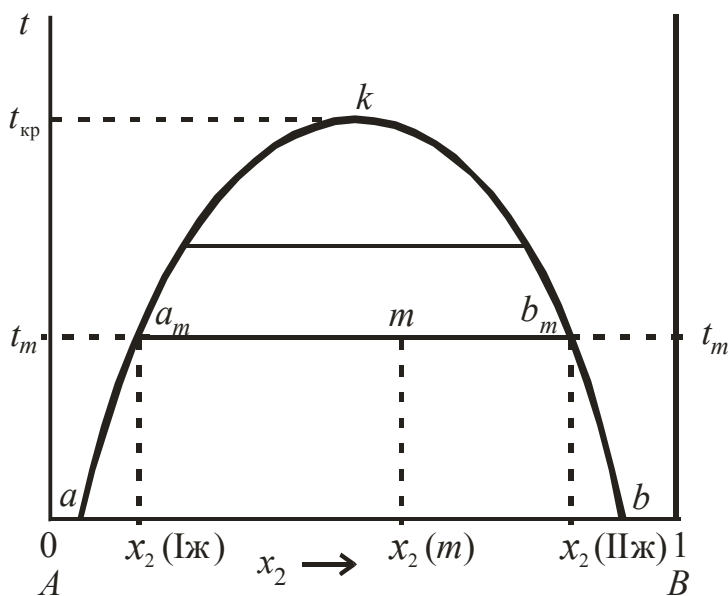


Рис. 8.9. Диаграмма состояния системы ограниченно смешивающихся жидкостей с верхней критической температурой растворения.

На рассматриваемой диаграмме кривая *akb*, называемая *кривой расслоения (ликвации)*, разделяет области существования гетерогенных (под кривой расслоения) и гомогенных (над кривой расслоения) систем. Составы равновесных жидких фаз находятся по правилу соединительной прямой: фигуративные точки, изображающие состав всей системы и составы отдельных равновесных фаз, лежат на одной прямой, называемой *нодой*. Так, например, система состава $x_2(m)$, изображенная на диаграмме точкой *m*, при температуре t_m распадается на две равновесные фазы a_m и b_m составов $x_2(Iж)$ и $x_2(IIж)$. Характерной особенностью расслаивающихся систем является то, что в гетерогенной области при заданной температуре с изменением состава всей системы составы отдельных фаз остаются постоянными, меняется только их количественное соотношение (определяется по правилу рычага).

Повышение температуры ведет к увеличению взаимной растворимости жидкостей (составы жидких фаз сближаются), так что при некоторой температуре достигается полная взаимная растворимость жидкостей: например при $t_{кр} = 168\text{ }^\circ\text{C}$ для системы вода – анилин и при $t_{кр} = 65,8\text{ }^\circ\text{C}$ для системы фенол – вода (критические температуры растворения).

2). Системы с нижней критической температурой растворения (триэтиламин – вода, 2,4,6-триметилпиридин – вода). Повышение температуры в таких системах приводит к уменьшению взаимной растворимости жидкостей. При температурах ниже критической температуры растворения наблюдается полная взаимная растворимость жидкостей, выше – система расслаивается.

3). Системы с верхней и нижней критическими температурами растворения (вода – никотин). Между двумя критическими температурами существует область, в которой система гетерогенна. Например, для системы никотин – вода критические температуры растворения равны $208\text{ }^\circ\text{C}$ и $61\text{ }^\circ\text{C}$.

8.13.2. Равновесие «пар – жидкий раствор» в системах с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей.

Если система образована из двух летучих ограниченно смешивающихся жидкостей, то пар над такой системой будет содержать оба компонента и находиться в равновесии либо с одной (гомогенная область), либо с каждой из жидких фаз (гетерогенная область). Однако если в гетерогенной системе две фазы порознь находятся в равновесии с третьей фазой, то они равновесны и между собой. Тогда

$$\mu_1(\text{Iж}) = \mu_1(\text{IIж}) = \mu_1(\text{пар}) = \mu_1^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_1, \quad (8.68)$$

$$\mu_2(\text{Iж}) = \mu_2(\text{IIж}) = \mu_2(\text{пар}) = \mu_2^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_2, \quad (8.69)$$

и при постоянной температуре парциальное давление одного и того же компонента над обеими равновесными жидкими фазами одинаково:

$$P_1(\text{Iж}) = P_1(\text{IIж}) \text{ и } P_2(\text{Iж}) = P_2(\text{IIж}).$$

Поскольку общее давление пара равно сумме парциальных давлений компонентов

$$P = P_1 + P_2,$$

то при равновесии над обеими жидкими фазами общее давление пара одинаково.

Так как в изотермических условиях для гетерогенной области с изменением состава расслаивающейся системы составы равновесных жидких фаз не изменяются (рис. 8.9), то при $T = \text{const}$ с изменением состава

расслаивающейся системы парциальные давления отдельных компонентов и общее давление пара остаются постоянными.

В качестве примера рассмотрим системы, компоненты которых обладают близкими значениями давления насыщенного пара и малой взаимной растворимостью жидкостей (анилин – вода, бензол – вода, бутиловый спирт – вода). Для таких систем при $T = \text{const}$ выполняется соотношение

$$P_1^* < P > P_2^* .$$

Диаграмма состояния указанной системы представлена на рис. 8.10.

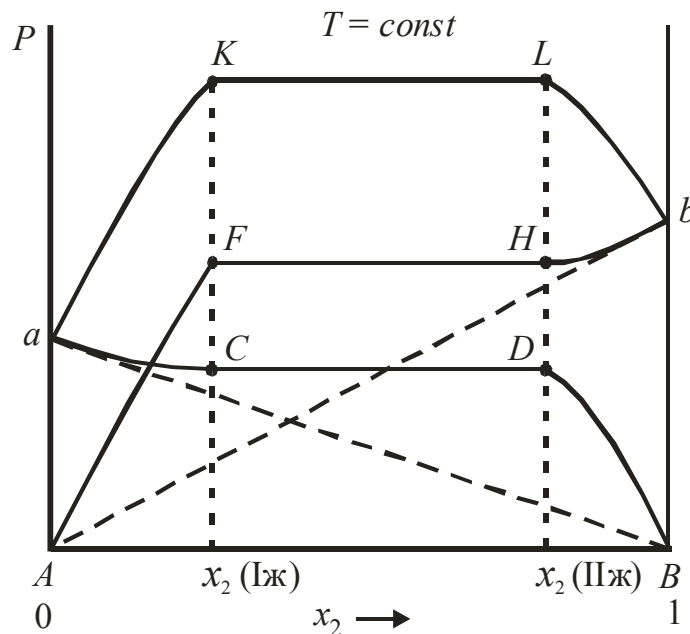


Рис. 8.10. Зависимость общего и парциальных давлений пара от состава системы в случае ограниченной взаимной растворимости жидкостей при $T = \text{const}$, если $P_1^* < P > P_2^*$:

область составов от $x_2(\text{Iж})$ до $x_2(\text{IIж})$ – область расслоения;
 кривая $aB - P_1 = f(x)$ по закону Рауля;
 кривая $Ab - P_2 = f(x)$ по закону Рауля;
 кривая $aCDB - P_1 = f(x)$ в системе; кривая $AFHb - P_2 = f(x)$ в системе;
 кривая $aKLb - P = f(x)$ – зависимость общего давления пара от состава.

Как видно из рис. 8.10, рассматриваемая система характеризуется большими положительными отклонениями от закона Рауля. Из соотношений для области расслоения

$$\begin{aligned} \mu_1(\text{Iж}) &= \mu_1(\text{IIж}) \text{ и } \mu_2(\text{Iж}) = \mu_2(\text{IIж}), \\ P_1(\text{Iж}) &= P_1(\text{IIж}) \text{ и } P_2(\text{Iж}) = P_2(\text{IIж}), \end{aligned}$$

следует, что активности каждого их компонентов в двух равновесных жидких растворах при постоянной температуре должны быть одинаковы:

$$a_1(\text{Iж}) = a_1(\text{IIж}) \text{ и } a_2(\text{Iж}) = a_2(\text{IIж}). \quad (8.70)$$

Например,

$$\begin{aligned} P_1(\text{Iж}) &= P_1(\text{IIж}), & P_1^* \cdot a_1(\text{Iж}) &= P_1^* \cdot a_1(\text{IIж}), \\ a_1(\text{Iж}) &= a_1(\text{IIж}); \\ \mu_2(\text{Iж}) &= \mu_2(\text{IIж}), & \mu_2^*(\text{ж}) + RT \ln a_2(\text{Iж}) &= \mu_2^*(\text{ж}) + RT \ln a_2(\text{IIж}), \\ a_2(\text{Iж}) &= a_2(\text{IIж}). \end{aligned}$$

Тогда, например, для второго компонента можно записать

$$\gamma_2(\text{Iж}) \cdot x_2(\text{Iж}) = \gamma_2(\text{IIж}) \cdot x_2(\text{IIж}), \quad \frac{\gamma_2(\text{Iж})}{\gamma_2(\text{IIж})} = \frac{x_2(\text{IIж})}{x_2(\text{Iж})}. \quad (8.71)$$

Коэффициенты активности данного компонента в равновесных жидких фазах обратно пропорциональны его мольным долям в этих фазах. (Чем меньше мольная доля компонента в жидкой фазе, тем больше его коэффициент активности.)

8.14. Равновесие «пар – жидкость»

в системах с взаимно нерастворимыми жидкостями

Совершенно несмешивающихся жидкостей не существует, так как любые жидкости в какой-то степени растворимы друг в друге. Однако если взаимная растворимость жидкостей ничтожно мала (например, растворимость воды в ртути составляет примерно 10^{-5} моль/л), то эти жидкости можно рассматривать как взаимно нерастворимые. В таких системах испарение каждой жидкости происходит независимо от присутствия другой и давление пара каждого компонента при заданной температуре постоянно при любых соотношениях количеств этих жидкостей.

Рассмотрим бинарную смесь взаимно нерастворимых жидкостей. Давление насыщенного пара над каждой жидкостью в этой системе зависит только от температуры:

$$P_1 = P_1^* = f(T) \text{ и } P_2 = P_2^* = f(T),$$

а общее давление пара равно

$$P = P_1 + P_2 = P_1^* + P_2^* \quad (8.72)$$

и превышает давление пара над любой отдельно взятой жидкостью. В результате давление пара над системой становится равным внешнему давлению при температуре, более низкой по сравнению с температурами кипения чистых жидкостей.

Следовательно, температура кипения смеси из двух взаимно не-растворимых жидкостей ниже температур кипения чистых компонентов. При этом состав пара не зависит от валового состава жидкой системы, поскольку мольные доли компонентов в паре (y_1 и y_2) определяются через постоянные при данной температуре величины:

$$y_1 = \frac{P_1^*}{P_1^* + P_2^*}, \quad y_2 = \frac{P_2^*}{P_1^* + P_2^*}. \quad (8.73)$$

Таким образом, малолетучая жидкость может быть переведена в пар при температуре более низкой, чем температура её кипения, путём совместного кипения с несмешивающейся и химически не взаимодействующей с ней более летучей жидкостью. На этом явлении основан метод перегонки с водяным паром: например, бензальдегид с нормальной температурой кипения 178°C перегоняется в смеси с водой при атмосферном давлении и температуре 98°C .

Массовое отношение компонентов в дистилляте можно рассчитать следующим образом:

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{m_1 M_2}{M_1 m_2} = \frac{P_1^*}{P_2^*},$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{P_1^* M_1}{P_2^* M_2}, \quad (8.74)$$

где n_1 и n_2 – количество (моль) компонентов в дистилляте; m_1 и m_2 – массы компонентов в дистилляте; M_1 и M_2 – молярные массы компонентов.

По уравнению (8.74) легко рассчитать количество воды (m_1), необходимое для проведения перегонки данного вещества с водяным паром, при этом отношение m_1/m_2 называют расходным коэффициентом воды.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие системы в термодинамике называют растворами?
2. Из каких агрегатных состояний могут образовываться растворы?
3. В чем отличие истинных растворов от коллоидных растворов и механических смесей?
4. Чем принципиально жидкие растворы отличаются от газообразных?
5. Как интерпретируют образование жидких растворов физическая и химическая теории растворов?
6. Какие растворы называются идеальными (совершенными) растворами?

7. Сформулируйте и запишите аналитически закон Рауля.
8. Докажите, используя закон Рауля, закон Генри.
9. Как изменяются химические потенциалы растворителя и растворенного вещества при образовании идеального раствора?
10. Какому закону подчиняется растворимость смеси газов?
11. Как изменяется растворимость газов в жидкостях с повышением температуры?
12. При добавлении поваренной соли в газированную воду происходит бурное выделение газов. Почему?
13. Существует ли связь температур кипения газов с их растворимостью в жидкости?
14. Совпадает ли состав насыщенного пара с составом идеального раствора?
15. Какой вид имеет диаграмма равновесия «жидкость-пар» идеального бинарного раствора?
16. Сформулируйте правило рычага. К каким гетерогенным равновесиям оно применимо?
17. В чем различие температур кипения растворов и индивидуальных жидкостей?
18. При каких условиях разделение жидкостей путем перегонки наиболее эффективно?
19. Какие факторы влияют на положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля?
20. Сформулируйте три закона Гиббса–Коновалова и докажите их на основе уравнения Гиббса–Дюгема–Маргулеса.
21. К каким растворам применимы первый и второй законы Гиббса–Коновалова?
22. Какие растворы называют азеотропными? В чем их особенность?
23. Чем азеотропный раствор отличается от химического соединения?
24. Запишите уравнения для химического потенциала компонента в идеальном, предельно разбавленном и реальном растворах.
25. Какие параметры раствора влияют на активность компонента?
26. В чем различие симметричной и несимметричной систем выбора стандартных состояний при определении активности?
27. Какие термодинамические функции называются избыточными?
28. Приведите термодинамическую классификацию растворов.
29. Чему равна избыточная энтропия образования строго регулярных растворов?

30. Какие компоненты могут образовывать атермические растворы?

31. Чем обусловлена ограниченная растворимость жидкостей?

32. Что понимают под верхней и нижней температурой растворимости?

33. Как изменяются парциальные давления насыщенного пара компонентов и общее давление в области ограниченной растворимости жидкостей?

34. При какой температуре кипят полностью несмешивающиеся жидкости?

35. Как соотносятся массы компонентов в насыщенном паре над несмешивающимися жидкостями?

36. На чем основана перегонка с водяным паром?

ГЛАВА 9

РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОСТЯХ. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

9.1. Растворимость твердых веществ в жидкостях

Под растворимостью обычно понимают способность вещества образовывать растворы с другими веществами. *Растворимость твердого вещества в данном растворителе определяется концентрацией его насыщенного раствора при определенных температуре и давлении.*

Насыщенный раствор – это раствор, находящийся в равновесии с кристаллами твердого вещества при заданных температуре и давлении. В насыщенном растворе химические потенциалы растворенного вещества в жидкой и твердой (кристаллической) фазах одинаковы:

$$\mu_2(\text{р-р}) = \mu_2(\text{кр}) = \mu_2^*(\text{кр}). \quad (9.1)$$

Если при растворении твердого вещества образуется идеальный раствор (идеальная растворимость твердых тел), то химический потенциал этого вещества в насыщенном растворе равен

$$\mu_2(\text{р-р}) = \mu_2^*(\text{ж}) + RT \ln x_2^{\text{нас}} = \mu_2^*(\text{кр}), \quad (9.2)$$

где $\mu_2^*(\text{ж})$ – химический потенциал чистого растворенного вещества в жидком состоянии.

Тогда

$$\mu_2^*(\text{ж}) - \mu_2^*(\text{кр}) = -RT \ln x_2^{\text{нас}}. \quad (9.3)$$

Левая часть уравнения (9.3) представляет собой разность химических потенциалов чистого вещества в жидком и твердом состоянии, равную изменению молярной энергии Гиббса при плавлении 1 моля растворенного вещества при температуре T (температуре растворения) и давлении P :

$$\mu_2^*(\text{ж}) - \mu_2^*(\text{кр}) = G_{m,2}^*(\text{ж}) - G_{m,2}^*(\text{кр}) = \Delta_{\text{fus}} G_{m,2} = -RT \ln x_2^{\text{нас}}. \quad (9.4)$$

По уравнению Гиббса-Гельмгольца для процесса плавления растворенного вещества при постоянном давлении справедливо:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_{\text{fus}} G_{m,2}}{T} \right)_P = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,2}}{T^2}. \quad (9.5)$$

Тогда с учетом уравнения (9.4) получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-RT \ln x_2^{\text{нас}}}{T} \right)_P &= -\frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,2}}{T^2}, \\ \left(\frac{\partial \ln x_2^{\text{нас}}}{\partial T} \right)_P &= \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,2}}{RT^2}. \end{aligned} \quad (9.6)$$

Уравнение (9.6) называют *уравнением идеальной растворимости* или *уравнением Шредера*. В нем отсутствуют величины, характеризующие индивидуальные свойства растворителя, поэтому *идеальная растворимость твердых тел не зависит от природы растворителя*.

Поскольку энтальпия плавления растворенного вещества – величина всегда положительная, то

$$\left(\frac{\partial \ln x_2^{\text{нас}}}{\partial T} \right)_P > 0 \quad (9.7)$$

и идеальная растворимость твердых тел всегда увеличивается с ростом температуры.

Разделим переменные в уравнении (9.7) и проинтегрируем его в пределах от температуры плавления $T_{\text{fus},2}$ чистого растворенного вещества до температуры растворения T :

$$\int_{x_2=1}^{x_2^{\text{нас}}} d \ln x_2^{\text{нас}} = \int_{T_{\text{fus},2}}^T \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,2}}{RT^2} dT. \quad (9.8)$$

Если принять, что в интервале от $T_{\text{fus},2}$ до T энтальпия плавления растворенного вещества не зависит от температуры, то

$$\ln x_2^{\text{нас}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,2}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{fus},2}} - \frac{1}{T} \right). \quad (9.9)$$

Мольная доля растворенного вещества в насыщенном растворе всегда меньше единицы, поэтому

$$\frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,2}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{fus},2}} - \frac{1}{T} \right) < 0.$$

И действительно, энтальпия плавления вещества – величина положительная, а растворение твердых веществ ведут при температурах ниже их температур плавления, то есть

$$\frac{1}{T_{\text{fus},2}} < \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{1}{T_{\text{fus},2}} - \frac{1}{T} \right) < 0.$$

Мольная доля растворенного вещества в насыщенном растворе будет тем больше, чем больше будет величина правой части уравнения (9.9): например,

$$\ln 0,5 = -0,693; \quad \ln 0,8 = -0,223.$$

Следовательно, чем больше температура плавления твердого вещества и чем больше его энтальпия плавления, тем меньше будет его идеальная растворимость.

Преобразуем уравнение (9.9):

$$\ln x_2^{\text{нас}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,2}}{RT_{\text{fus},2}} - \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,2}}{R} \cdot \frac{1}{T} = A - B \cdot \frac{1}{T}, \quad (9.10)$$

где коэффициенты A и B положительны. Таким образом, при образовании идеальных растворов логарифм растворимости твердого тела в жидкости, выраженной в мольных долях, линейно зависит от обратной величины абсолютной температуры.

Уравнение Шредера используется для оценки растворимости твердых органических веществ при оптимизации процессов их очистки методом перекристаллизации из растворов или для расчета необходимого количества растворителя для их полного растворения в заданных условиях.

Влияние давления на растворимость твердых тел в жидкостях менее существенно по сравнению с влиянием температуры и при постоянной температуре может быть оценено следующим образом:

$$\begin{aligned} RT \ln x_2^{\text{нас}} &= -\Delta_{\text{fus}} G_{m,2}, \\ \left(\frac{\partial}{\partial P} RT \ln x_2^{\text{нас}} \right)_T &= - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{fus}} G_{m,2}}{\partial P} \right)_T, \\ RT \left(\frac{\partial \ln x_2^{\text{нас}}}{\partial P} \right)_T &= -\Delta_{\text{fus}} V_{m,2} = -[V_{m,2}^*(\text{ж}) - V_{m,2}^*(\text{кр})], \\ \left(\frac{\partial \ln x_2^{\text{нас}}}{\partial P} \right)_T &= -\frac{\Delta_{\text{fus}} V_{m,2}}{RT} = \frac{V_{m,2}^*(\text{кр}) - V_{m,2}^*(\text{ж})}{RT}, \end{aligned} \quad (9.11)$$

где $V_{m,2}^*(\text{ж})$ – молярный объем растворенного вещества в расплавленном (жидком) переохлажденном состоянии при температуре растворения; $V_{m,2}^*(\text{кр})$ – молярный объем твердого растворенного вещества; $\Delta_{\text{fus}} V_{m,2}$ – изменение объема при плавлении 1 моля растворенного вещества при температуре растворения.

Выражение (9.11) называют *уравнением Ван-Лаара*. Поскольку для большинства веществ

$$V_{m,2}^*(\text{ж}) > V_{m,2}^*(\text{кр}) \text{ и } \Delta_{\text{fus}} V_{m,2} > 0,$$

то с увеличением давления при постоянной температуре идеальная растворимость твердых тел уменьшается.

Уравнение Шредера в форме (9.6) в большинстве случаев можно использовать и для неидеальных растворов, если заменить мольную долю на активность:

$$\left(\frac{\partial \ln a_2^{\text{нас}}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,2}}{RT^2}. \quad (9.12)$$

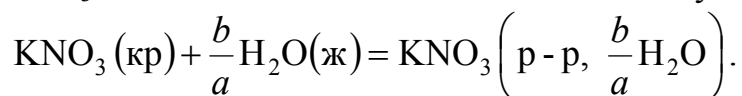
В этом случае за стандартное состояние растворенного вещества принимается чистая переохлажденная жидкость, а твердая фаза в насыщенном растворе должна состоять только из кристаллов растворенного вещества.

В термодинамике растворов важную роль играют *теплоты* или *энтальпии растворения* – изменения энтальпии при переходе жидкого, твердого или газообразного вещества в состояние раствора. Различают *интегральные* и *дифференциальные* теплоты растворения.

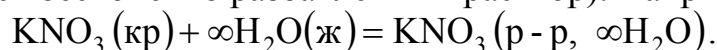
Интегральной теплотой или *энтальпией растворения*

$$\Delta_{\text{sol}} H$$

называют изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в некотором количестве чистого растворителя. Концентрацию раствора при этом обычно выражают *величиной разбавления* – числом молей растворителя в расчете на 1 моль растворенного вещества. Процесс растворения представляют термохимическим уравнением, например, процесс растворения a моль KNO_3 в b моль воды можно записать в следующем виде:



Интегральные теплоты растворения зависят не только от температуры, но и от концентрации полученного раствора, поэтому их число для данного сочетания растворитель – растворенное вещество может быть сколь угодно большим. Из всей этой совокупности величин выделяют *первую* и *полную* теплоты растворения. *Первой интегральной энтальпией растворения* называется изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в бесконечно большом количестве чистого растворителя (при этом образуется бесконечно разбавленный раствор). Например,



Полной интегральной энтальпией растворения называется изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в таком количестве чистого растворителя, которое необходимо для образования насыщенного раствора (при данной температуре).

Дифференциальной (или парциальной) теплотой растворения

$$\Delta_{\text{sol}} \bar{H}_2$$

называется изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в бесконечно большом количестве раствора заданной концентрации. При этом концентрация раствора остается неизменной или, точнее, возрастает на

на бесконечно малую величину, которой можно пренебречь. Дифференциальная теплота растворения зависит от температуры и концентрации. Дифференциальная теплота растворения 1 моль вещества в бесконечно большом количестве бесконечно разбавленного раствора совпадает с первой интегральной теплотой растворения. Дифференциальная теплота растворения 1 моль вещества в бесконечно большом количестве насыщенного раствора называется *последней теплотой растворения*.

На практике именно величину последней теплоты растворения используют для характеристики растворимости твердых веществ в жидкостях при образовании реальных растворов, при этом уравнение растворимости принимает вид

$$\left(\frac{\partial \ln a_2^{\text{нас}}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_{\text{sol}} \bar{H}_2^{\text{нас}}}{RT^2}. \quad (9.13)$$

Величина последней теплоты растворения зависит не только от природы растворяемого вещества, но и от природы растворителя и присутствия в растворе посторонних веществ, поэтому она может быть как больше, так и меньше нуля. Значит, неидеальная растворимость твердых веществ может как увеличиваться, так и уменьшаться с ростом температуры.

Следует отметить, что сам процесс растворения 1 моль твердого вещества в бесконечно большом количестве насыщенного раствора можно представить в виде суммы двух процессов: плавления 1 моль твердого вещества и смешения полученной жидкости с исходным жидким раствором, то есть

$$\Delta_{\text{sol}} \bar{H}_2^{\text{нас}} = \Delta_{\text{fus}} H_{m,2} + \Delta_{\text{mix}} H. \quad (9.14)$$

При образовании идеального раствора энтальпия смешения равна нулю и

$$\Delta_{\text{sol}} \bar{H}_2^{\text{нас}} = \Delta_{\text{fus}} H_{m,2},$$

активность растворенного вещества равна его мольной доле

$$a_2^{\text{нас}} = x_2^{\text{нас}},$$

поэтому уравнение (9.13) преобразуется в уравнение Шредера вида (9.6).

Разделим переменные в уравнении (9.13) и затем проинтегрируем полученное выражение в пределах от T_1 до T_2 , в результате получим

$$\int_{a_2^{\text{нас}}(T_1)}^{a_2^{\text{нас}}(T_2)} d \ln a_2^{\text{нас}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{\text{sol}} \bar{H}_2^{\text{нас}}}{RT^2} dT, \quad (9.15)$$

$$\ln \frac{a_2^{\text{нас}}(T_2)}{a_2^{\text{нас}}(T_1)} = \frac{\Delta_{\text{sol}} \bar{H}_2^{\text{нас}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Левая часть уравнения (9.15) представляет собой логарифм отношения растворимостей вещества при двух температурах. Насыщенные растворы труднорастворимых солей являются очень разбавленными и для них отношение активностей в первом приближении можно заменить отношением концентраций, тогда

$$\ln \frac{C_2^{\text{нас}}(T_2)}{C_2^{\text{нас}}(T_1)} = \frac{\Delta_{\text{sol}} \bar{H}_2^{\text{нас}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Зная температурную зависимость концентрации насыщенного раствора труднорастворимой соли, можно определить ее последнюю (дифференциальную) теплоту растворения.

В заключение следует отметить, что растворы заданной концентрации можно получить, растворяя жидкие, твердые или газообразные вещества в растворителе или разбавляя концентрированный раствор. Тепловой эффект взаимодействия раствора данной концентрации с чистым растворителем называется *энтальпией разбавления (разведения)* и обозначается символом

$$\Delta_{\text{dil}} H.$$

Если раствор, содержащий 1 моль растворенного вещества, разбавляется от данной исходной до бесконечно малой концентрации (с образованием бесконечно разбавленного раствора), то энтальпия разбавления называется *интегральной*. Если к бесконечно большому количеству раствора добавляется 1 моль чистого растворителя, то тепловой эффект процесса называется *дифференциальной теплотой разбавления*.

9.2. Коллигативные свойства растворов

Физические и химические свойства жидких растворов разнообразны. Они отличаются по цвету, удельному весу, удельной электропроводности, показателю преломления, температуре кипения и замерзания. В отдельную группу из всего многообразия свойств растворов выделяют такие свойства, которые прямо пропорционально зависят от концентрации растворенного вещества, точнее, от количества частиц растворенного вещества, но не от его природы. Эти свойства растворов называют *коллигативными* (зависящими от числа молекул). Обычно выделяют четыре коллигативные свойства растворов: понижение давления пара растворителя, понижение температуры замерзания, повышение точки кипения и осмотическое давление. Основным коллигативным свойством раствора является понижение давления пара растворителя над раствором, а остальные являются следствием из него.

При изучении коллигативных свойств растворов обычно принимают два ограничения. Во-первых, растворенное вещество является нелетучим и, следовательно, в паре присутствует только растворитель. Во-вторых, растворенное вещество не образует с растворителем твердых растворов (не растворимо в твердом растворителе). С термодинамической точки зрения уменьшение давления насыщенного пара растворителя над раствором обусловлено уменьшением химического потенциала растворителя в присутствии растворенного вещества (иначе раствор не образовывался бы). Уменьшение химического потенциала растворителя приводит к понижению температуры замерзания и повышению температуры кипения растворов, а также возникновению осмотического давления. Найдем количественную связь между указанными свойствами.

9.3. Понижение температуры замерзания растворов. Криоскопия

Жидкость начинает замерзать, когда химические потенциалы компонента в жидкой и твердой фазах становятся одинаковыми. Поэтому под температурой замерзания раствора понимается температура, при которой устанавливается равновесие между кристаллами растворителя и раствором, фактически при этой температуре раствор становится насыщенным относительно растворителя. Из равенства химических потенциалов растворителя в твердой фазе и жидком растворе в точке замерзания следует, что при температуре замерзания давление пара растворителя над раствором и над кристаллами одинаково.

Итак, если твердая фаза представлена только кристаллами чистого растворителя, то при температуре замерзания раствора

$$\mu_1(p-p) = \mu_1^*(кр). \quad (9.16)$$

Если к тому же раствор достаточно разбавлен или идеален, то парциальное давление пара растворителя подчиняется закону Рауля и

$$\mu_1^*(кр) = \mu_1(p-p) = \mu_1^*(ж) + RT \ln x_1. \quad (9.17)$$

Произведем преобразования уравнения (9.17), аналогичные представленным в разделе 9.1 при выводе уравнения идеальной растворимости твердых тел, в результате получим:

$$\begin{aligned} \mu_1^*(ж) - \mu_1^*(кр) &= -RT \ln x_1, \\ \mu_1^*(ж) - \mu_1^*(кр) &= G_{m,1}^*(ж) - G_{m,1}^*(кр) = \Delta_{fus} G_{m,1} = -RT \ln x_1, \\ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_{fus} G_{m,1}}{T} \right)_P &= -\frac{\Delta_{fus} H_{m,1}}{T^2}, \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-RT \ln x_1}{T} \right)_P = -\frac{\Delta_{fus} H_{m,1}}{T^2} \\ \left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_P &= \frac{\Delta_{fus} H_{m,1}}{RT^2}, \end{aligned} \quad (9.18)$$

$$\int_{x_1=1}^{x_1} d \ln x_1 = \int_{T_{f,1}^*}^{T_f} \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}{RT^2} dT,$$

$$\ln x_1 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}{R} \left(\frac{1}{T_{f,1}^*} - \frac{1}{T_f} \right), \quad (9.19)$$

где $T_{f,1}^*$ и T_f – температуры замерзания чистого растворителя и раствора соответственно (нижний индекс f от англ. «freezing»).

Поскольку для растворов $\ln x_1 < 0$, а $\Delta_{\text{fus}} H_{m,1} > 0$, то

$$\left(\frac{1}{T_{f,1}^*} - \frac{1}{T_f} \right) < 0 \text{ и } T_{f,1}^* > T_f.$$

Температура замерзания чистого растворителя всегда выше, чем температура замерзания раствора. При этом в рамках принятых допущений температура замерзания раствора зависит от его концентрации (мольной доли растворителя) и от свойств растворителя (температуры замерзания и энтальпии плавления).

Для бинарных растворов уравнение (9.19) можно записать в следующем виде:

$$\ln(1 - x_2) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1} (T_f - T_{f,1}^*)}{RT_{f,1}^* T_f} = - \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1} (T_{f,1}^* - T_f)}{RT_{f,1}^* T_f},$$

$$T_{f,1}^* - T_f = \Delta T_f = -\ln(1 - x_2) \frac{RT_{f,1}^* T_f}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}, \quad (9.20)$$

где ΔT_f – понижение температуры замерзания раствора. В разбавленных растворах $x_1 \gg x_2$, x_2 и ΔT_f – малые величины, поэтому

$$-\ln(1 - x_2) = x_2 + \frac{x_2^2}{2!} + \frac{x_2^3}{3!} + \dots \cong x_2, \quad T_{f,1}^* T_f \cong (T_{f,1}^*)^2,$$

и уравнение (9.20) принимает вид

$$\Delta T_f = \frac{R(T_{f,1}^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}} x_2. \quad (9.21)$$

В разбавленных растворах мольная доля растворенного вещества и его моляльность (m_2 , моль·кг⁻¹) связаны соотношением

$$x_2 = \frac{m_2}{m_2 + 1000 / M_1} \cong \frac{m_2 M_1}{1000},$$

где M_1 – молярная масса растворителя. Поэтому

$$\Delta T_f = \left[\frac{R(T_{f,1}^*)^2 M_1}{1000 \cdot \Delta_{\text{fus}} H_{m,1}} \right] m_2 = K m_2, \quad (9.22)$$

где

$$K = \frac{R(T_{f,1}^*)^2 M_1}{1000 \cdot \Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}.$$

Величину K называют *криоскопической постоянной растворителя* или *моляльным понижением температуры замерзания раствора* (если $m_2 = 1$, то $\Delta T_f = K$). Например, криоскопическая постоянная воды равна 1.86, бензола – 5.12, циклогексана – 20.0.

В случае бинарного раствора по уравнению (9.22) можно определить молярную массу растворенного вещества M_2 . Обозначим через g_1 и g_2 массы (г) растворителя и растворенного вещества. Тогда g_2/M_2 молей растворенного вещества содержатся в g_1 г растворителя; а m_2 молей растворенного вещества содержатся в 1000 граммах растворителя. Следовательно,

$$\frac{g_2}{M_2} 1000 = m_2 g_1, \quad M_2 = \frac{1000 g_2}{m_2 g_1}.$$

Поскольку

$$m_2 = \Delta T_f / K,$$

то

$$M_2 = \frac{1000 K g_2}{g_1 \Delta T_f}. \quad (9.23)$$

Метод определения молярной массы растворенного вещества, основанный на явлении понижения температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем, называется *криоскопическим* или просто *криоскопией*. Надежные результаты по этому методу получаются, если, во-первых, при растворении исследуемого вещества не происходит диссоциация или ассоциация его молекул и, во-вторых, используются растворители с высокими значениями криоскопических постоянных.

В растворах электролитов диссоциация растворенного вещества приводит к увеличению числа частиц в растворе по сравнению с их исходным количеством, поэтому уравнение (9.22) принимает вид

$$\Delta T_f = i K m_2, \quad (9.24)$$

где i – *изотонический коэффициент Вант-Гоффа*, показывающий, во сколько раз увеличилось число частиц в растворе вследствие диссоциации. Уравнение (9.24) позволяет определить экспериментальное значение изотонического коэффициента раствора электролита известной мо-

ляльности на основе опытной величины понижения его температуры заморзания. Теоретическое значение изотонического коэффициента Вант-Гоффа может быть рассчитано по формуле:

$$i = 1 + \alpha(v - 1), \quad (9.25)$$

где α – степень диссоциации; v – число ионов, на которые распадается исходная частица. Отличия опытных значений изотонического коэффициента от теоретических обусловлены электростатическим взаимодействием ионов в растворах электролитов. Так, например, для растворов сильных электролитов $\alpha = 1$ и согласно уравнению (9.25) i должен быть равен v , а на практике i всегда меньше v .

Уравнения (9.18) и (9.19), справедливые для предельно разбавленных и идеальных растворов, могут быть формально использованы и для реальных растворов при замене мольной доли растворителя на его активность. Соответствующие уравнения имеют вид

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}{RT^2}, \quad (9.26)$$

$$\ln a_1 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}{R} \left(\frac{1}{T_{f,1}^*} - \frac{1}{T_f} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1} (T_f - T_{f,1}^*)}{RT_{f,1}^* T_f}, \quad (9.27)$$

$$-\ln a_1 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1} \Delta T_f}{RT_{f,1}^* T_f} \cong \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}{R(T_{f,1}^*)^2} \Delta T_f. \quad (9.28)$$

Уравнения (9.27) и (9.28) могут быть использованы для определения активности растворителя.

9.4. Повышение температуры кипения растворов нелетучих веществ. Эбулиоскопия

Раствор, как и любая жидкость, кипит, когда давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению. Поскольку растворенное вещество нелетуче, пар над раствором содержит только растворитель. Давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда меньше давления насыщенного пара над чистым растворителем при той же температуре, поэтому раствор кипит при более высокой температуре по сравнению с чистым растворителем.

В случае идеальных и предельно разбавленных растворов для растворителя выполняется закон Рауля, поэтому в точке кипения раствора

$$P_{\text{вн}} = P_1 = P_1^* x_1, \quad (9.29)$$

где $P_{\text{вн}}$ – внешнее давление. Проведем логарифмирование (9.29) и затем дифференцирование полученного выражения по температуре:

$$d \ln P_1^* + d \ln x_1 = d \ln P_{\text{BH}}, \quad \frac{d \ln P_1^*}{dT} + \frac{d \ln x_1}{dT} = \frac{d \ln P_{\text{BH}}}{dT}.$$

Поскольку внешнее давление не зависит от температуры, то

$$\begin{aligned} \frac{d \ln P_{\text{BH}}}{dT} &= 0, \\ \frac{d \ln x_1}{dT} &= - \frac{d \ln P_1^*}{dT}. \end{aligned} \quad (9.30)$$

По уравнению Клапейрона – Клаузиуса

$$\frac{d \ln P_1^*}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}}{RT^2}, \quad (9.31)$$

тогда

$$\frac{d \ln x_1}{dT} = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}}{RT^2}. \quad (9.32)$$

Разделим переменные и проинтегрируем выражение (9.32) при условии, что энтальпия испарения не зависит от температуры:

$$\begin{aligned} \int_{x_1=1}^{x_2} d \ln x_1 &= - \int_{T_{b,1}}^{T_b} \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}}{RT^2} dT, \\ \ln x_1 &= \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_{b,1}^*} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1} (T_{b,1}^* - T_b)}{R T_b T_{b,1}^*}, \end{aligned} \quad (9.33)$$

$$-\ln(1 - x_2) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1} \cdot (T_b - T_{b,1}^*)}{R T_b T_{b,1}^*} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}}{R T_b T_{b,1}^*} \Delta T_b, \quad (9.34)$$

где $T_{b,1}^*$ и T_b – температуры кипения чистого растворителя и раствора; $\Delta T_b = (T_b - T_{b,1}^*)$ – повышение температуры кипения раствора.

Для разбавленных растворов можно принять (см. раздел 9.3), что

$$-\ln(1 - x_2) \cong x_2, \quad T_b T_{b,1}^* \cong (T_{b,1}^*)^2, \quad x_2 \cong \frac{m_2 M_1}{1000},$$

тогда

$$\Delta T_b = \frac{R (T_{b,1}^*)^2}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}} x_2, \quad (9.35)$$

$$\Delta T_b = \left[\frac{R (T_{b,1}^*)^2 M_1}{1000 \cdot \Delta_{\text{vap}} H_{m,1}} \right] m_2 = E m_2, \quad (9.36)$$

где

$$E = \frac{R(T_{b,1}^*)^2 M_1}{1000 \cdot \Delta_{\text{vap}} H_{m,1}}.$$

Величину E называют *эбулиоскопической постоянной растворителя* или *моляльным повышением температуры кипения раствора* (если $m_2 = 1$, то $\Delta T_b = E$). Значение E определяется только свойствами растворителя.

Метод определения молярной массы растворенного вещества, основанный на явлении повышения температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем, называется *эбулиоскопическим* или просто *эбулиоскопией*. Формула для расчета молярной массы аналогична выражению (9.23):

$$M_2 = \frac{1000 E g_2}{g_1 \Delta T_b}. \quad (9.37)$$

Результаты эбулиоскопических определений, как правило, менее точны по сравнению с криоскопическими измерениями, поскольку эбулиоскопические постоянные меньше криоскопических (например, для воды они равны 0.52 и 1.86 соответственно).

Для растворов электролитов по повышению температуры кипения раствора можно определить изотонический коэффициент и далее оценить степень диссоциации, поскольку

$$\Delta T_b = i E m_2, \quad i = 1 + \alpha(v - 1). \quad (9.38)$$

Для реальных растворов уравнения (9.32) и (9.33), справедливые для предельно разбавленных и идеальных растворов, принимают вид:

$$\frac{d \ln a_1}{dT} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}}{RT^2}, \quad (9.39)$$

$$\ln a_1 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_{b,1}^*} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1} (T_{b,1}^* - T_b)}{R T_b T_{b,1}^*}, \quad (9.40)$$

$$-\ln a_1 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}}{R T_{b,1}^* T_b} \Delta T_b \cong \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}}{R (T_{b,1}^*)^2} \Delta T_b. \quad (9.41)$$

Уравнение (9.41) позволяет рассчитать активность растворителя на основе опытной величины повышения температуры кипения раствора.

Уменьшение давления насыщенного пара растворителя над раствором обусловлено уменьшением химического потенциала растворителя в присутствии растворенного вещества. На рис. 9.1 представлена температурная зависимость давления насыщенного пара над чистым твердым и жидким растворителем (кривые DO и OA) и его парциального давления пара над растворами разных составов (кривые $O'B$ и $O''C$). Точки

A , B и C являются нормальными точками кипения чистого растворителя и растворов, а соответствующие им температуры – нормальными температурами кипения. Из рис. 9.1 видно, что температуры кипения растворов T_b' и T_b'' выше температуры кипения чистого растворителя T_b .

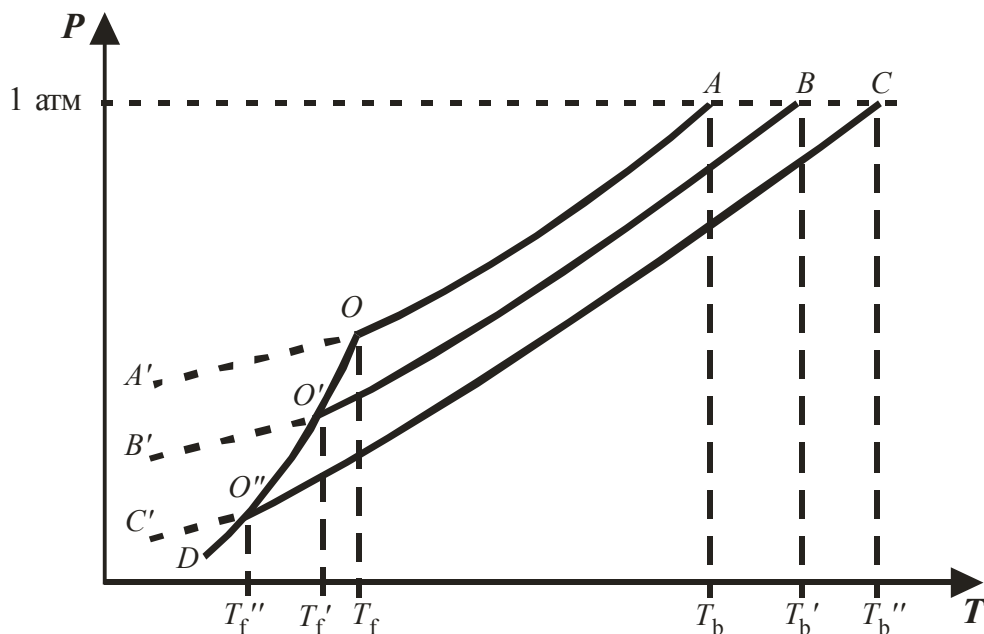


Рис. 9.1. Зависимости давления насыщенного пара растворителя над чистым веществом и растворами от температуры.

Точка O соответствует равновесию между кристаллической и жидкой фазами чистого растворителя (фактически это температура замерзания чистого растворителя). Температурная зависимость давления пара над чистым переохлажденным жидким растворителем представлена кривой $A'O$, а над переохлажденными растворами – кривыми $B'O'$ и $C'O''$.

Кристаллы растворителя будут находиться в равновесии с раствором тогда, когда давления пара растворителя над твердой и жидкой фазами будут равны. Это условие выполняется в точках O' и O'' – точках пересечения кривой DO и кривых $B'B$ и $C'C$. Температуры T_f' и T_f'' , соответствующие этим точкам, являются температурами замерзания растворов и, как видно из рис. 9.1, они меньше температуры замерзания T_f для чистого растворителя.

9.5. Термодинамика осмотического давления

Если растворитель и раствор разделены полупроницаемой (т. е. проницаемой только для молекул растворителя) мембраной, то в силу различия химических потенциалов растворителя в растворе и чистого растворителя

$$\mu_1(p-p) < \mu_1^*(ж)$$

через мембрану будет наблюдаться массоперенос (диффузия) растворителя в раствор. Например, если трубку, заполненную раствором сахара, отделить от воды полупроницаемой мембраной (которая пропускает только молекулы воды, но не сахара), то начнется диффузия молекул воды в раствор и уровень жидкости в трубке станет подниматься. Это поднятие уровня жидкости приведет к увеличению давления в нижней части раствора и, следовательно, увеличению химического потенциала растворителя. При некоторой высоте столба раствора в трубке химические потенциалы чистой воды и воды в нижней части раствора станут равны, скорости диффузии воды из наружного сосуда во внутренний и обратно сравняются и подъём жидкости в трубке прекратится (система придёт в равновесие).

Явление самопроизвольного перехода растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой мембраной, называется **осмосом**. Сила, действующая на единицу площади мембраны и заставляющая переходить растворитель в раствор, находящийся при том же внешнем давлении, что и растворитель, называется **осмотическим давлением** и обозначается π . Другими словами, осмотическое давление – это дополнительное избыточное давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы предотвратить поступление в него (или удаление из него) растворителя через полупроницаемую мембрану. Это давление равно по величине осмотическому давлению и отличается от него только знаком.

Вант-Гофф (1885), основываясь на опытах Пфёффера по исследованию осмотического давления растворов сахара в воде, показал, что в разбавленных растворах зависимость осмотического давления от концентрации для разбавленных растворов описывается уравнением

$$\pi = C_2 RT \text{ или } \pi = \frac{n_2}{V} RT, \quad (9.42)$$

где C_2 – молярная концентрация растворенного вещества (моль·м⁻³); n_2 – химическое количество (моль) растворенного вещества; V – объем раствора (м³). Осмотическое давление в разбавленных растворах численно равно тому давлению, которое производило бы то же число молекул растворенного вещества, если бы оно в виде идеального газа занимало при данной температуре объем, равный объему раствора. (Кстати, первая Нобелевская премия по химии в 1901 году была присуждена именно Якобу Хенрику Вант-Гоффу за открытие законов химической динамики и осмотического давления в растворах).

Следует отметить, что аналогия между уравнением Вант-Гоффа и уравнением состояния идеального газа случайна и не имеет существенного значения. Осмотическое давление является тем добавочным давлением, которое увеличивает химический потенциал растворителя в растворе и этим компенсирует уменьшение химического потенциала растворителя, вызванное растворением второго компонента. Такая компенсация создает возможность равновесия раствора с чистым растворителем в особых условиях наличия полупроницаемой перегородки. Без этой перегородки осмотическое давление отсутствует.

Итак, по условию равновесия при постоянной температуре в рассматриваемой системе

$$\mu_1^*(P_{\text{вн}}) = \mu_1(x_1, P_2) \text{ и } d\mu_1^*(P_{\text{вн}}) = d\mu_1(x_1, P_2),$$

где $\mu_1^*(P_{\text{вн}})$ – химический потенциал чистого растворителя при данной температуре и внешнем давлении $P_{\text{вн}}$; $\mu_1(P_2)$ – химический потенциал растворителя в растворе, зависящий от состава раствора (x_1) и давления P_2 , равного сумме внешнего и осмотического давлений:

$$P_2 = P_{\text{вн}} + \pi.$$

Найдем зависимость осмотического давления от состава раствора (x_1) при постоянном внешнем давлении ($P_{\text{вн}} = \text{const}$) и заданной температуре ($T = \text{const}$). При указанных условиях химический потенциал чистого растворителя остается постоянным, следовательно

$$d\mu_1^*(P_{\text{вн}}) = d\mu_1(x_1, P_2) = 0$$

или просто

$$d\mu_1^* = d\mu_1 = 0.$$

Химический потенциал растворителя в растворе зависит от x_1 и давления P_2 , поэтому

$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{P_2, T} dx_1 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P_2} \right)_{x_1, T} dP_2 = 0. \quad (9.43)$$

Определим, чему равны частные производные в (9.43). Поскольку

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P, T} \text{ и } \left(\frac{\partial G}{\partial P_2} \right)_T = V,$$

то

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P_2} \right)_{x_1, T} = \frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \partial P_2} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{P_2, T} = \bar{V}_1. \quad (9.44)$$

Далее, в реальном жидком растворе

$$\mu_1 = \mu_1^*(ж) + RT \ln a_1,$$

поэтому

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{P_2, T} = RT \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right)_{P_2, T}. \quad (9.45)$$

При подстановке полученных выражений (9.44) и (9.45) в уравнение (9.43) получаем:

$$RT \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right)_{P_2, T} dx_1 + \bar{V}_1 dP_2 = 0,$$

$$dP_2 = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right)_{P_2, T} dx_1 = -\frac{RT}{\bar{V}_1} d \ln a_1. \quad (9.46)$$

При интегрировании выражения (9.46) от $P_2 = P_{\text{вн}}$ и $a_1 = 1$ ($x_1 = 1$) до $P_2 = (P_{\text{вн}} + \pi)$ и a_1 в предположении, что парциальный молярный объем растворителя остается постоянным, получаем:

$$\int_{P_{\text{вн}}}^{P_{\text{вн}} + \pi} dP_2 = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \int_{a_1=1}^{a_1} d \ln a_1,$$

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \ln a_1. \quad (9.47)$$

Поскольку для реальных растворов

$$a_1 = \frac{P_1}{P_1^*},$$

то уравнение осмотического давления принимает вид

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \ln \frac{P_1}{P_1^*}. \quad (9.48)$$

В случае идеальных и предельно разбавленных растворов для растворителя выполняется закон Рауля

$$x_1 = P_1 / P_1^*,$$

поэтому

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \ln x_1. \quad (9.49)$$

Значит, осмотические давления реального ($\pi_{\text{реал}}$) и идеального ($\pi_{\text{ид}}$) растворов с одной и той же концентрацией растворенного вещества не равны между собой. Указанное различие характеризуется *осмотическим коэффициентом*, равным

$$g = \pi_{\text{реал}} / \pi_{\text{ид}}. \quad (9.50)$$

Найдем связь между коэффициентом активности растворителя и осмотическим коэффициентом раствора:

$$\begin{aligned} \pi_{\text{реал}} &= g \pi_{\text{ид}}, \\ -\frac{RT}{V_1} \ln a_1 &= -g \frac{RT}{V_1} \ln x_1, \\ -\ln a_1 &= -\ln x_1 - \ln \gamma_1 = -g \ln x_1, \quad -\ln \gamma_1 = (1-g) \ln x_1, \\ \ln \gamma_1 &= (g-1) \ln x_1. \end{aligned} \quad (9.51)$$

Для разбавленных бинарных растворов, в которых растворитель подчиняется закону Рауля, справедливо, что

$$P_1 / P_1^* = x_1 = (1 - x_2),$$

и поэтому уравнение (9.48) принимает вид

$$\pi = -\frac{RT}{V_1} \ln x_1 = -\frac{RT}{V_1} \ln (1 - x_2). \quad (9.52)$$

С учетом того, что для разбавленных растворов

$$-\ln(1 - x_2) \cong x_2 \quad \text{и} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \frac{n_2}{n_1},$$

и объем раствора приближенно равен объему растворителя

$$V \cong n_1 \bar{V}_1,$$

уравнение (9.52) преобразуется в уравнение Вант-Гоффа:

$$\pi \cong \frac{RT}{V_1} x_2 \cong \frac{RT}{V_1} \frac{n_2}{n_1} \cong \frac{n_2}{V} RT = C_2 RT. \quad (9.53)$$

Отметим, что осмотическое давление 1 молярного раствора равно примерно 25 атм. Осмотические эффекты чрезвычайно важны в биологических системах, поскольку большинство биологических мембран – стенки кишечника, стенки клеток – полупроницаемы. Слишком большой градиент концентрации приводит к разрыву или высушиванию клетки. Очень эффективным осмотическим устройством является человеческая почка. В почке кровь и моча движутся навстречу друг другу с противоположных сторон ряда полупроницаемых мембран, которые позволяют ненужным ионам и низкомолекулярным продуктам обмена веществ перейти из крови в мочу, а другим, нужным ионам (например, Na^+ и Cl^-) перейти обратно из мочи в кровь.

Измерение осмотического давления растворов полимеров очень удобно для определения их средней молярной массы, поскольку из уравнения Вант-Гоффа следует, что

$$\overline{M}_2 = \frac{g_2 RT}{\pi V}, \quad (9.54)$$

где g_2 – навеска полимера, V – объем растворителя.

Растворы с одинаковыми значениями осмотического давления называются *изотоническими*.

9.6. Коллигативные свойства разбавленных растворов

Зависимость коллигативных свойств разбавленных растворов от концентрации выражается простыми линейными уравнениями. Остановимся на каждом из них подробнее.

1. *Понижение давления пара растворителя над раствором.* Закон Рауля, которому подчиняется растворитель в разбавленных растворах, можно представить в следующем виде:

$$P_1 = P_1^* x_1 = P_1^* (1 - x_2) = P_1^* - P_1^* x_2, \quad x_2 \cong \frac{m_2 M_1}{1000},$$

$$P_1^* - P_1 = \Delta P_1 = P_1^* x_2 \cong \left[\frac{P_1^* M_1}{1000} \right] m_2 = K_V m_2, \quad (9.55)$$

где постоянная K_V определяется только свойствами растворителя и температуры.

2. *Понижение температуры замерзания раствора.* Для разбавленных растворов

$$\Delta T_f = T_{f,1}^* - T_f = \left[\frac{R(T_{f,1}^*)^2 M_1}{1000 \cdot \Delta_{\text{fus}} H_{m,1}} \right] m_2 = K m_2,$$

где криоскопическая постоянная K определяется только свойствами растворителя.

3. *Повышение температуры кипения раствора нелетучего вещества.* Для разбавленных растворов

$$\Delta T_b = T_b - T_{b,1}^* = \left[\frac{R(T_{b,1}^*)^2 M_1}{1000 \cdot \Delta_{\text{vap}} H_{m,1}} \right] m_2 = E m_2,$$

где эбулиоскопическая постоянная E определяется только свойствами растворителя.

4. *Осмотическое давление раствора.* Для разбавленных растворов можно принять, что объем раствора равен объему растворителя, тогда

$$C_2 = \frac{m_2}{V} \cong \frac{m_2}{\frac{1000}{M_1} \cdot V_{m,1}^*} = \frac{M_1}{1000 V_{m,1}^*} m_2,$$

где $V_{m,1}^*$ – молярный объем растворителя.

Следовательно, уравнение Вант-Гоффа для осмотического давления разбавленных растворов можно записать следующим образом:

$$\pi = C_2 RT \cong \left[\frac{RTM_1}{1000 V_{m,1}^*} \right] m_2 = K_{\text{осм}} m_2, \quad (9.56)$$

где постоянная $K_{\text{осм}}$ определяется только свойствами растворителя и температуры.

Рассмотренные свойства (понижение давления пара растворителя, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения раствора нелетучих веществ и осмотическое давление) целиком определяются для разбавленных растворов свойствами растворителя и температуры и линейно зависят только от количества молей растворенного вещества, но не от его природы. Именно такие свойства, линейно зависящие от моляльности, и называются коллигативными.

Следует отметить, что если растворенное вещество диссоциирует (растворы электролитов) или ассоциирует (водные растворы органических кислот) в растворе, то в вышеприведенные формулы вводится изотонический коэффициент:

$$\Delta P_1 = iK_v m_2, \quad \Delta T_f = iK m_2, \quad \Delta T_b = iE m_2, \quad \pi = iK_{\text{осм}} m_2.$$

9.7. Методы определения активности растворителя в бинарных растворах

В бинарных растворах активность растворителя можно определить следующими, обоснованными в разделах 8.10 и 9.3 – 9.5, основными методами:

1. по измерению давления пара растворителя над раствором:

$$a_1 = \frac{P_1}{P_1^*};$$

2. по измерению температуры замерзания раствора:

$$\ln a_1 = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}{R(T_{f,1}^*)^2} \Delta T_f = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,1}}{R(T_{f,1}^*)^2} (T_{f,1}^* - T_f);$$

3. по измерению температуры кипения раствора:

$$\ln a_1 = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}}{R(T_{b,1}^*)^2} \Delta T_b = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}}{R(T_{b,1}^*)^2} (T_b - T_{b,1}^*);$$

4. по измерению осмотического давления раствора:

$$\ln a_1 = -\frac{\pi \bar{V}_1}{RT};$$

Наиболее чувствительным из представленных методов является способ определения активности растворителя по осмотическому давлению. Так, например, коллигативные свойства разбавленного бинарного водного раствора с моляльностью $m_2 = 0,001$ моль·кг⁻¹ равны:

$$\Delta P_1 = K_v m_2 = \left[\frac{P_1^* M_1}{1000} \right] m_2 = \left[\frac{2337 \cdot 18.02}{1000} \right] \cdot 10^{-3} \cong 0.042 \text{ Па (при } 20 \text{ }^\circ\text{C)},$$

$$\Delta T_f = K m_2 = 1.86 \cdot 10^{-3} \cong 0.0019 \text{ К};$$

$$\Delta T_b = E m_2 = 0.52 \cdot 10^{-3} \cong 0.0005 \text{ К};$$

$$\pi = K_{\text{осм}} m_2 = \left[\frac{RT M_1}{1000 V_{m,1}^*} \right] m_2 = \left[\frac{8.314 \cdot 293.15 \cdot 18.02}{1000 \cdot 18.05 \cdot 10^{-6}} \right] \cdot 10^{-3} = 2433 \text{ Па}.$$

Вопросы для самоконтроля

1. Какие растворы называют насыщенными? Зависит ли идеальная растворимость твердых веществ от природы растворителя?

2. Как влияют температура и давление на идеальную растворимость твердых тел в жидкостях?

3. Как влияют температура и теплота плавления вещества на его растворимость в жидкостях?

4. Какие ограничения принимают при описании коллигативных свойств растворов? Какие коллигативные свойства растворов Вам известны?

5. Запишите уравнения для расчета понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения растворов.

6. Какие величины определяют значения криоскопической и эбуллиоскопической постоянной вещества?

7. При каких условиях можно определять молекулярную массу вещества по криоскопическим уравнениям?

8. Какие факторы влияют на величину изотонического коэффициента Вант-Гоффа?

9. Какие явления называют осмотическими? Чем они обусловлены?

10. Для каких растворов выполняется уравнение осмотического давления Вант-Гоффа?

11. Какие методы определения активности растворителя и растворенного вещества Вам известны?

ГЛАВА 10

ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ БЕЗ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

10.1. Правило фаз Гиббса

Если гомогенная однокомпонентная система находится в равновесии, то ее состояние определяется значениями двух независимых переменных (параметров), так как величина третьей переменной определяется по уравнению состояния

$$\varphi(P, V, T) = 0.$$

Если в однокомпонентной системе находятся в равновесии две фазы, то ее состояние уже определяется только одной независимой переменной, поскольку появляется еще одно уравнение связи (уравнение Клапейрона – Клаузиуса, связывающее температуру и давление)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}.$$

В точке пересечения кривых, построенных по уравнению Клапейрона – Клаузиуса для равновесия двух фаз с третьей (например, жидкость – пар и кристалл – пар), все три фазы находятся в равновесии. Эта точка жестко фиксирована и в ней нет ни одной независимой переменной. Точку равновесия трех фаз в однокомпонентной системе называют *тройной точкой*.

Определим **число степеней свободы** (ν) одно- и многокомпонентных гетерогенных систем как *число независимых термодинамических параметров, определяющих состояние системы, изменение которых в определенных пределах не вызывает исчезновения одних и образование других фаз*. Для однокомпонентной равновесной системы число степеней свободы в зависимости от числа фаз определяется исходя из уравнений связи, для многокомпонентных систем необходимо найти общее решение проблемы, а именно установить связь между числом компонентов в системе (K), числом равновесных фаз (Φ) и числом степеней свободы системы (ν).

Рассмотрим систему, содержащую K компонентов и состоящую из Φ фаз, находящихся в равновесии между собой. Состав каждой из фаз определяется концентрациями $(K - 1)$ компонентов, а так как число всех фаз равно Φ , то состав всей системы определяется $\Phi(K - 1)$ концентрациями всех компонентов. Для полного описания состояния системы необходимо учесть ещё и внешние параметры (температура и давление). Таким образом, общее число переменных равно $\Phi(K - 1) + 2$.

$$\Phi_{\max} = K + 2, \quad (10.5)$$

т. е. *максимальное число фаз в гетерогенной системе при равновесии равно числу компонентов плюс два*. Таким образом, в однокомпонентной системе максимально могут находиться в равновесии три фазы, в двухкомпонентной – четыре и т. д.

Следует отметить, что если значение одного из внешних параметров фиксируется ($P = \text{const}$ или $T = \text{const}$), то число степеней свободы системы уменьшается на единицу и правило фаз Гиббса записывается следующим образом:

$$\nu = K + 1 - \Phi. \quad (10.6)$$

Если в гетерогенной системе две фазы совпадают по составу, то для концентраций компонентов появляются дополнительные уравнения связи типа

$$x_2^I = x_2^{II}.$$

В общем случае число таких уравнений связи равно $(K - 1)$ и число степеней свободы определяется выражением

$$\nu = K + 2 - \Phi - (K - 1) = 1 + 2 - \Phi = 3 - \Phi. \quad (10.7)$$

Таким образом, система, в которой две фазы совпадают по составу (например, азеотроп), будет вести себя как однокомпонентная независимо от числа компонентов.

Если в системе совпадают по составу три фазы, то

$$\nu = K + 2 - \Phi - 2(K - 1) = 4 - K - \Phi. \quad (10.8)$$

Для нульвариантной (инвариантной) системы $\nu = 0$, поэтому

$$\Phi_{\max} = 4 - K.$$

Если система однокомпонентная ($K = 1$), то $\Phi_{\max} = 3$. Если система двухкомпонентная, то $\Phi_{\max} = 2$, однако это противоречит условию поставленной задачи: $\Phi = 3$. Поэтому *три фазы, совпадающие по составу, могут существовать только в однокомпонентной системе* (тройная точка).

10.2. Диаграммы равновесия однокомпонентных систем

Для описания состояния закрытой однокомпонентной системы достаточно трех переменных: температуры, давления и молярного объема (или обратной ему величины – молярности). Поэтому диаграмма состояния такой системы представляет собой *пространственную диаграмму*, построенную в прямоугольных осях координат: по одной оси откладываются значения температуры, по другой – значения давления, по третьей – молярный объем. Если система гомогенна, то с помощью одной выбранной фигуративной точки фазы задаются как условия сущест-

воования системы (температура и давление), так и отвечающий этим условиям молярный объем системы. Если система гетерогенна (распадается на несколько фаз), то фигуративная точка системы описывает лишь усредненный молярный объем вещества во всей системе. Каждой фазе в этом случае соответствует своя особая фигуративная точка и состояние всей системы описывается совокупностью нескольких фигуративных точек отдельных фаз. Фигуративные точки, охватывающие все возможные сочетания P , V и T вещества в данной фазе, образуют некоторую поверхность, называемую *полем существования данной фазы*. Сочетания подобных полей и образуют объемную диаграмму состояния.

Объемная диаграмма состояния слишком громоздка и недостаточно удобна в работе, поэтому на практике вместо полной объемной диаграммы пользуются ее проекциями на одну из трех плоскостей, проходящих через оси координат. Чаще всего пользуются проекцией, построенной в координатах давление – температура. Данная проекция позволяет ответить на вопрос, в каком состоянии находится вещество при заданных условиях (T и P). Молярные объемы фаз на этой проекции никак не отражаются, они должны быть рассчитаны (при необходимости) из термического уравнения состояния.

По правилу фаз Гиббса для однокомпонентной системы ($K = 1$):

1. Если $\Phi = 1$, то $\nu = 2$ и давление и температуру можно изменять произвольным образом.

2. Если $\Phi = 2$, то $\nu = 1$, следовательно, давление может изменяться независимо, а температура – нет, она становится функцией давления (зависимым параметром): $T = f(P)$.

3. Если $\Phi = 3$, то $\nu = 0$ и температура и давление строго определены. Малейшее изменение любой из этих величин приведёт к исчезновению одной или двух фаз.

На рис. 10.1 приведена диаграмма состояния воды (проекция давление – температура) в области низких и средних давлений и температур, на которой выделяются три области существования льда, жидкости и пара. Рассмотрим эту диаграмму более подробно.

1. Однофазным системам на плоской диаграмме состояния отвечают области (поля) диаграммы, заключенные между двумя кривыми двухфазных систем. В таких системах можно изменять одновременно и независимо друг от друга температуру и давление, не изменяя числа и вида фаз в системе ($\nu = 2$ при $\Phi = 1$).

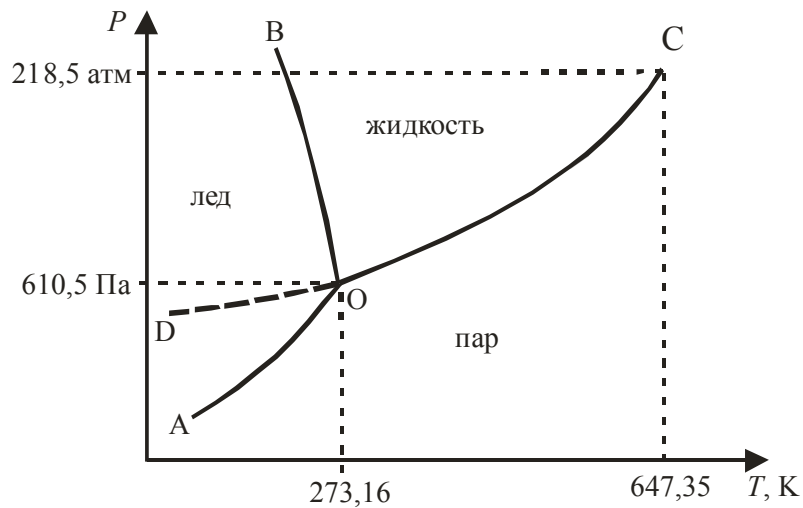


Рис. 10.1. Диаграмма состояния воды при невысоких давлениях (схема).

2. Двухфазные системы представлены на плоскости линиями, разграничивающими поля диаграммы состояния. Так, кривая ОС (*линия испарения*) отвечает равновесным системам, состоящим из жидкости и пара; кривая ОА (*линия сублимации*, или *возгонки*) – равновесным системам, состоящим из пара и льда; и кривая ОВ (*линия плавления*) – равновесным системам, состоящим из льда и жидкой воды. Число степеней свободы в таких системах равно

$$\nu = 1 + 2 - 2 = 1,$$

т. е. можно изменять одну из переменных величин (P или T), не изменяя числа и вида фаз в системе. Такие системы называются двухфазными одновариантными (моновариантными).

Кривые ОС и ОА представляют собой зависимость давления насыщенного пара над жидкой водой и льдом, соответственно, а линия ОВ – зависимость температуры плавления льда от давления. Для воды (как и для галлия, висмута и некоторых других веществ) характерен наклон линии ОВ влево, что отвечает понижению температуры плавления льда (модификация I) при повышении давления.

Кривая OD является продолжением кривой ОС и определяет давление пара над переохлажденной жидкой водой. На участке OD вода и пар находятся в «чуждой» им области – метастабильном состоянии (состоянии, отвечающем неустойчивому равновесию). Химический потенциал переохлажденной жидкой воды больше, чем для льда при той же температуре, поэтому она самопроизвольно переходит в более стабильное состояние – кристаллическое.

Линия испарения ОС заканчивается *критической точкой* С, соответствующей состоянию равновесной двухфазной системы, где все тер-

модинамические свойства жидкости и пара тождественны (исчезают различия между жидкостью и паром). Выше критической температуры (температура критической точки С) вода не может быть жидкой ни при каких давлениях.

3. Трехфазная система представлена точкой сосуществования льда, жидкости и пара – тройной точкой О с координатами $T = 273,16$ К и $P = 610,5$ Па. Для этой точки $\Phi = 3$ и $\nu = 0$. Значения P и T строго определены, система нонвариантна. Повышение температуры при постоянном давлении или понижение давления при постоянной температуре переводит систему в состояние пара. Повышение давления при постоянной температуре переводит систему в состояние жидкой воды, а понижение температуры при постоянном давлении – в состояние льда.

Следует отметить, что при высоких давлениях для воды установлено существование еще 12 кристаллических модификаций (льда), из которых четыре могут находиться в устойчивом равновесии с жидкой водой. Интересно, что температуры плавления модификаций льда III, V, VI и VII повышаются с увеличением давления, поскольку для них

$$V_m(\text{ж}) > V_m(\text{кр}), \quad \Delta_{\text{fus}} V_m > 0, \quad \frac{dT_{\text{fus}}}{dP} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{T_{\text{fus}} \Delta_{\text{fus}} V_m} > 0.$$

Рассмотрим в качестве примера и диаграмму состояния углекислого газа (рис. 10.2), которую анализируют тем же образом, что и диаграмму состояния воды. На указанной диаграмме:

АО – линия возгонки, соответствующая процессу $\text{CO}_2(\text{тв}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{г})$;

ОВ – линия плавления, соответствующая процессу $\text{CO}_2(\text{тв}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{ж})$;

ОС – линия испарения, соответствующая процессу $\text{CO}_2(\text{ж}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{г})$;

О – тройная точка, отвечающая равновесию между тремя фазами. Координаты тройной точки диоксида углерода: $T = 216,55$ К, $P = 5,11$ атм.

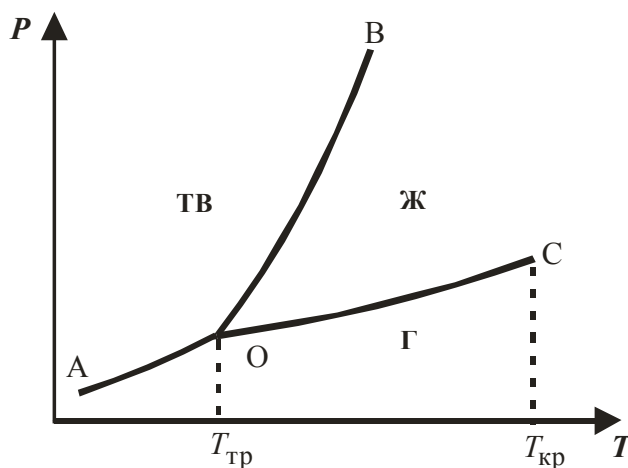


Рис. 10.2. Диаграмма состояния диоксида углерода (схема).

Важным отличием диаграммы состояния углекислого газа от диаграммы состояния воды является наклон кривой плавления (ОВ). В отличие от кривой плавления воды (которая наклонена влево), кривая плавления углекислого газа имеет наклон *вправо*. При увеличении внешнего давления температура плавления углекислого газа увеличивается.

Несколько более сложные диаграммы состояния имеют вещества, образующие несколько кристаллических модификаций: например, сера, фазовая диаграмма которой представлена на рис. 10.3. Для таких веществ характерно наличие метастабильных двухфазных и трехфазных равновесий (метастабильные системы – системы, находящиеся в состоянии относительной устойчивости). Например, быстрый нагрев ромбической серы приводит к тому, что при температуре твердофазного перехода она переходит в перегретое метастабильное состояние, а не превращается в моноклинную модификацию. Если же моноклинная сера нагревается до температуры плавления, то ее перегрев невозможен – дальнейшее подведение теплоты приводит к немедленному разрушению кристаллической решетки.

На диаграмме состояния серы (см. рис. 10.3):

1. Стабильным однофазным системам соответствуют четыре области: выше и левее кривой ABDE (ромбическая сера $S_{\text{ромб}}$), BDCB (моноклинная сера $S_{\text{мон}}$), правее и выше кривой EDCK (жидкая сера $S_{\text{ж}}$) и ниже кривой ABCK (газообразная сера $S_{\text{г}}$).

2. Двухфазным стабильным системам соответствуют кривые AB ($S_{\text{ромб}} \leftrightarrow S_{\text{г}}$), BC ($S_{\text{мон}} \leftrightarrow S_{\text{г}}$), CK ($S_{\text{ж}} \leftrightarrow S_{\text{г}}$), BD ($S_{\text{ромб}} \leftrightarrow S_{\text{мон}}$), CD ($S_{\text{мон}} \leftrightarrow S_{\text{ж}}$) и DE ($S_{\text{ромб}} \leftrightarrow S_{\text{ж}}$).

3. Трехфазным стабильным системам соответствуют три тройные точки: B ($S_{\text{ромб}} \leftrightarrow S_{\text{мон}} \leftrightarrow S_{\text{г}}$), C ($S_{\text{мон}} \leftrightarrow S_{\text{ж}} \leftrightarrow S_{\text{г}}$), D ($S_{\text{ромб}} \leftrightarrow S_{\text{мон}} \leftrightarrow S_{\text{ж}}$).

4. Двухфазным метастабильным системам соответствуют следующие пунктирные кривые: BO, отвечающая равновесию $S_{\text{ромб}}$ (перегретая) $\leftrightarrow S_{\text{г}}$ (пересыщенная относительно $S_{\text{мон}}$), OC – для равновесия $S_{\text{ж}}$ (переохлажденная) $\leftrightarrow S_{\text{г}}$ (пересыщенная относительно $S_{\text{мон}}$) и OD – для системы $S_{\text{ромб}}$ (перегретая) $\leftrightarrow S_{\text{ж}}$ (переохлажденная).

5. Тройная точка O соответствует метастабильной трехфазной системе $S_{\text{ромб}}$ (перегретая) $\leftrightarrow S_{\text{ж}}$ (переохлажденная) $\leftrightarrow S_{\text{г}}$ (пересыщенная относительно $S_{\text{мон}}$). В указанной точке химические потенциалы всех трех неустойчивых фаз равны и превышают химический потенциал наиболее устойчивой для этой области модификации – моноклинной серы.

6. Однофазным метастабильным бивариантным системам соответствуют поля BOD (перегретая $S_{\text{ромб}}$), COD (переохлажденная $S_{\text{ж}}$) и BOC – (пересыщенная относительно $S_{\text{мон}}$ газообразная сера $S_{\text{г}}$).

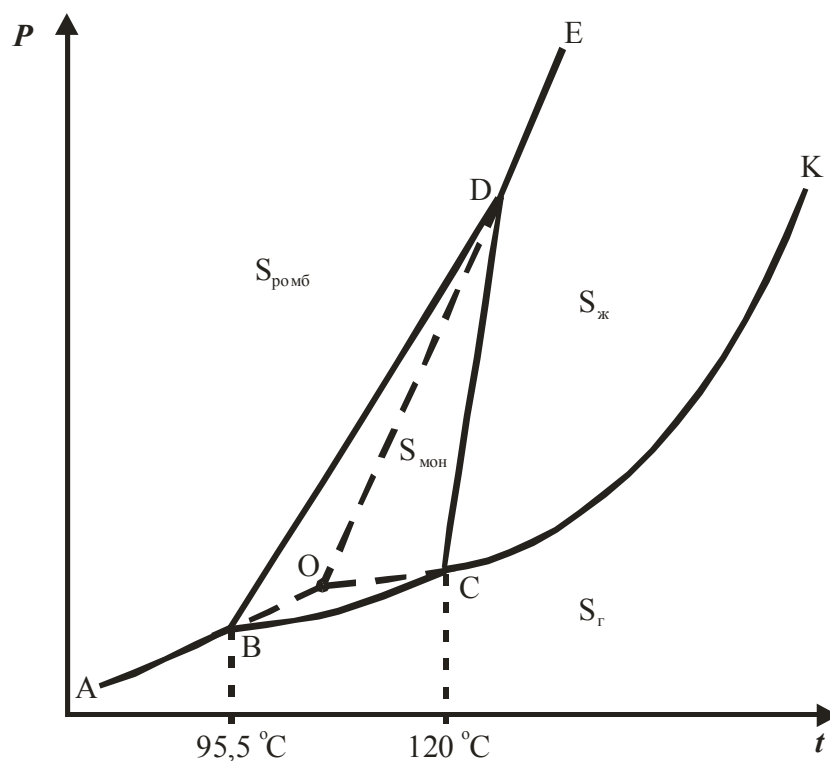


Рис. 10.3. Диаграмма состояния серы (схема).

Энантиотропные и монокотропные превращения. Когда вещество может существовать в нескольких (двух и более) кристаллических формах, то имеется температура перехода, выше которой устойчивой является одна из модификаций, а ниже – вторая. Если при температуре перехода превращение одной твердой модификации в другую может самопроизвольно протекать как в прямом, так и в обратном направлениях, то переход называется *энантиотропным*. Энантиотропные превращения наблюдаются только в таких системах, для которых температура взаимного перехода модификаций меньше температур плавления этих кристаллических форм. Пример энантиотропного превращения – переход ромбическая сера ($S_{\text{ромб}}$) \leftrightarrow моноклинная сера ($S_{\text{мон}}$) при $T_{\text{тр}} = 95,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Гораздо реже встречаются системы, где самопроизвольные превращения одной кристаллической модификации в другую при любых условиях идут только в одном направлении (односторонние превращения). Превращения такого типа называются *монокотропными*. В таких системах переход от высокотемпературной к низкотемпературной модификации напрямую не происходит, тогда как обратный переход осуществляется и протекает тем быстрее, чем выше температура. Примером такого превращения может служить переход белый фосфор ($P_{\text{бел}}$) \leftrightarrow красный фосфор ($P_{\text{красн}}$) при $T_{\text{тр}} = 44 \text{ }^\circ\text{C}$.

10.3. Диаграммы плавкости (растворимости) двухкомпонентных систем

Для двухкомпонентных гомогенных систем ($\Phi = 1$) по правилу фаз Гиббса получаем

$$\nu = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 1 = 3. \quad (10.9)$$

Для описания фазового состояния таких систем достаточно трёх независимых переменных: давления, температуры и концентрации (мольной доли одного из компонентов), и в общем случае надо использовать объёмную диаграмму. Чтобы свести её к плоской, необходимо сократить число переменных, т. е. зафиксировать один из параметров – либо температуру, либо давление. При этом вместо полной трехмерной диаграммы равновесия будет рассматриваться только ее сечение плоскостью $T = \text{const}$, или $P = \text{const}$. При изучении равновесия в бинарных конденсированных системах (равновесия жидкой фазы с твердыми фазами) чаще всего строят диаграммы «температура кристаллизации (плавления) – состав» при постоянном давлении (обычно $P = 1$ атм). Такие фазовые диаграммы описывают зависимости температуры начала кристаллизации расплава от его состава и называются *диаграммами растворимости*, или *плавкости*. Правило фаз Гиббса для двухкомпонентных систем при $P = \text{const}$ записывается в виде

$$\nu = K + 1 - \Phi = 3 - \Phi. \quad (10.10)$$

Рассмотрим наиболее распространенные типы диаграмм плавкости.

10.3.1. Диаграмма состояния (плавкости) двухкомпонентных систем с одной фазой переменного состава

Подобные диаграммы состояния характерны для систем, компоненты которых неограниченно растворимы в жидком состоянии (при смешении жидких компонентов образуются гомогенные растворы во всей области концентраций), но полностью нерастворимы в твердом состоянии (не образуют твердых растворов и химических соединений). Примерами таких систем являются $\text{Cd} - \text{Bi}$, $\text{KCl} - \text{LiCl}$. На рис. 10.4 представлена принципиальная схема диаграммы плавкости описанной системы, которую часто называют *диаграммой состояния с простой эвтектикой*. В случае, когда компоненты не образуют химических соединений и твердых растворов, добавки одного из компонентов всегда понижают температуру кристаллизации другого компонента, т. е. если к жидкому компоненту А добавить растворимый в нем компонент В, то температура начала кристаллизации такого расплава будет ниже температуры плавления чистого компонента А (явление понижения температуры замерзания растворов).

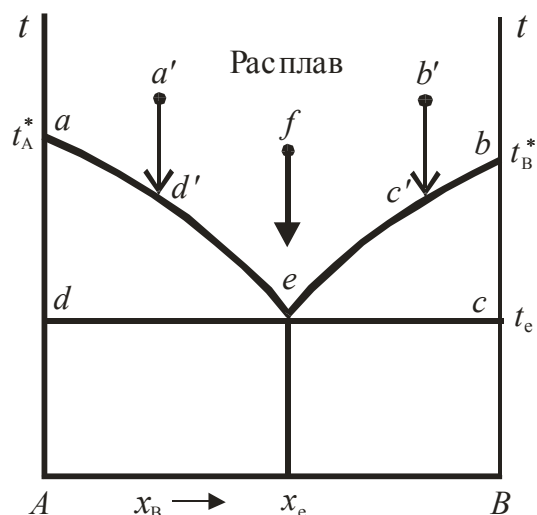


Рис. 10.4. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с простой эвтектикой.

На диаграмме 10.4 это понижение проявляется на кривых ae и be – кривых ликвидуса, показывающих зависимости температуры начала кристаллизации смесей от состава. Выше линий ae и be система может находиться только в расплавленном состоянии. Кривые ликвидуса для идеальных жидких растворов рассчитываются по уравнению Шредера

$$\left(\frac{\partial \ln x_2^{\text{нас}}}{\partial T} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,2}}{RT^2}.$$

Точка e , являющаяся точкой пересечения кривых ликвидуса, называется *эвтектической точкой*, ей соответствует самая низкая температура кристаллизации смеси (*эвтектическая температура t_e*).

В эвтектической точке сосуществуют три фазы (чистые кристаллы А и В и расплав состава x_e), поэтому в ней система инвариантна:

$$\nu = 2 + 1 - 3 = 0.$$

Затвердевшая смесь, соответствующая составу x_e , называется *эвтектической смесью* или *эвтектикой*. При постоянном давлении температура и состав эвтектики постоянны и определяются только природой системы. При этом следует помнить, что эвтектика – не твердый раствор, а микрогетерогенная смесь кристаллов. Эвтектические смеси льда и неорганических солей называют криогидратами.

Линия, отвечающая температурам конца кристаллизации расплавов, называется *линией (кривой) солидуса*. На рис. 10.4 она представлена изотермой dec . Области диаграммы aed и bec – гетерогенны. Если фигуративная точка находится в одной из этих областей, то система моновариантна и представлена двумя равновесными фазами: кристаллами одно-

го из компонентов и жидким расплавом определенного состава. В гетерогенной области состав расплава зависит от температуры системы (уравнением связи между ними является уравнение Шредера или аналогичное ему уравнение для реальных растворов). Так, если охлаждать расплав, соответствующий точке a' (см. рис. 10.4), то вплоть до точки d' система будет оставаться гомогенной. В точке d' расплав становится насыщенным относительно компонента А и в системе появляются первые кристаллы твердой фазы (кристаллы А). При дальнейшем понижении температуры система остается гетерогенной, при этом состав расплава меняется с температурой по кривой ae . В точке e расплав становится насыщенным и относительно компонента В, поэтому при эвтектической температуре система трехфазна и инварианта. При последующем понижении температуры кристаллизуется эвтектическая смесь. При охлаждении расплава состава x_e от температуры, соответствующей точке f , система вплоть до точки e остается однофазной. Если же исходить из точки b' , то в точке c' в системе появляются кристаллы В, а при дальнейшем понижении температуры состав равновесного с кристаллами В расплава изменяется по кривой be . Таким образом, поле диаграммы $Adex_e$ представляет собой область существования системы в виде твердых смесей кристаллов А и эвтектики, а поле $x_e e c В$ – в виде твердых смесей кристаллов В и эвтектики.

10.3.2. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях

Принципиальная диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях представлена на рис. 10.5. Такие диаграммы состояния характерны для систем, компоненты которых могут образовывать не только жидкие, но и твердые растворы во всей области концентраций. На приведенной диаграмме верхняя кривая (кривая ликвидуса) описывает зависимость температуры кристаллизации от состава расплава, нижняя кривая (кривая солидуса) — зависимость температуры плавления от состава твердого раствора. Если исходить из точки a' (расплав состава n_a) и понижать температуру, то в точке a расплав будет предельно насыщен относительно твердого раствора состава n_b , соответствующего точке b .

В случае неидеальности жидкого раствора, образуемого компонентами, на диаграмме состояния могут появляться экстремумы: например, на диаграммах состояния систем Cu – Au и Co – Cr есть минимумы температуры плавления.

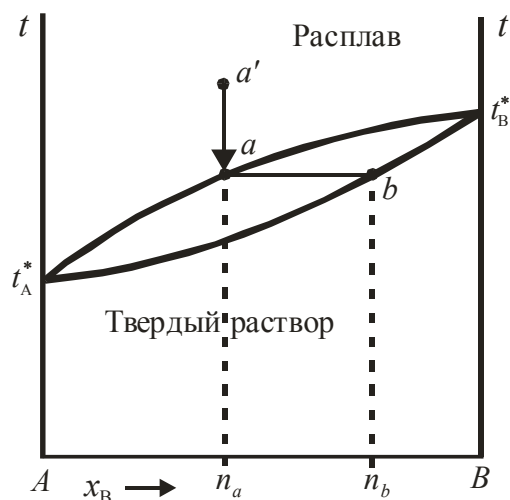


Рис. 10.5. Диаграмма плавкости бинарной системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях

Твердые растворы образуются при кристаллизации жидких расплавов или при растворении газов в твердых веществах. Наиболее распространены твердые растворы замещения и внедрения, различающиеся по расположению растворенного вещества в кристаллической решетке растворителя.

При образовании *твердых растворов замещения* сохраняется структура кристаллической решетки растворителя, при этом атомы, молекулы или ионы в ее узлах замещаются частицами другого вещества. Существование таких растворов возможно, если оба вещества имеют не только близкие по структуре кристаллические решетки, но и близкие валентности, электроотрицательности и размеры частиц. По приближенному правилу В. Юм-Розери твердые растворы замещения образуются в тех случаях, когда размеры частиц двух веществ отличаются не более чем на 15 %. Компоненты, образующие такие растворы, часто неограниченно растворимы друг в друге (т. е. образуют непрерывный ряд твердых растворов). Тип решетки и число частиц в кристаллической решетке остаются неизменными, но изменяются ее объем и плотность. Примерами систем с непрерывным рядом твердых растворов замещения являются Ag – Au, Au – Cu, KCl – KBr.

Твердые растворы внедрения получают путем внедрения частиц растворенного вещества в междоузлия кристаллической решетки растворителя и образуются в тех случаях, когда размеры частиц внедряемого вещества В меньше размеров частиц растворителя А. Обычно выполняется следующее соотношение:

$$r_B \leq 0,6 r_A .$$

Подобные растворы возникают при растворении неметаллов (углерода, кислорода, бора, кремния и т.д.) в металлах. Поскольку внедрение новых частиц в промежутки между атомами металла сопровождается деформацией кристаллической решетки, то область существования твердых растворов внедрения ограничена (компоненты образуют прерывный ряд твердых растворов) и, как правило, невелика. Число частиц в элементарной кристаллической ячейке и ее объем при образовании таких растворов увеличиваются.

10.3.3. Диаграммы плавкости бинарных систем с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и ограниченной растворимостью в твердом состоянии

Среди бинарных систем, в которых возможно образование твердых растворов, преобладают системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Принципиальная диаграмма состояния подобных систем приведена на рис. 10.6.

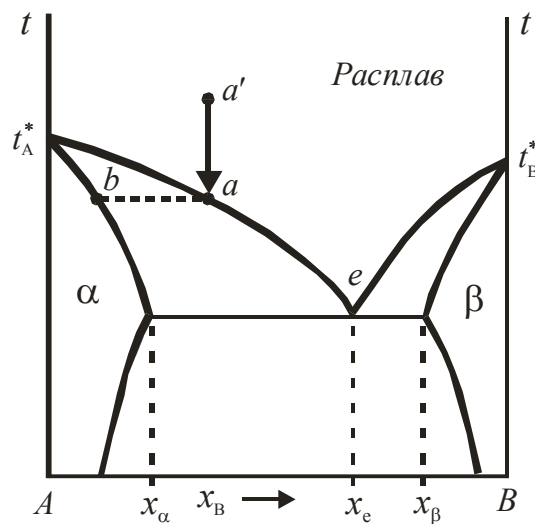


Рис. 10.6. Диаграмма состояния бинарной системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

На представленной диаграмме области α и β соответствуют областям существования гомогенных твердых растворов В в А (α) и А в В (β), соответственно, состав которых зависит от температуры. При охлаждении системы по пути $a' \rightarrow a$ в точке a расплав становится насыщенным относительно твердого раствора α , который и выделяется при дальнейшей потере системой теплоты. Поскольку твердый раствор α богаче компонентом А, то расплав (точка a) и равновесный с ним твердый раствор (точка b) по мере понижения температуры обогащается компонентом В.

В точке эвтектики e расплав находится в равновесии с двумя твёрдыми растворами состава x_α и x_β . В этой точке в равновесии находится три фазы, система инвариантна, состав эвтектического расплава x_e и равновесных с ним твердых растворов поддерживается постоянным в течение всего процесса кристаллизации.

Диаграммы состояния типа 10.6 имеют многие металлические и солевые системы, например, Cu – Ag, Pb – Sn, NaNO₃ – KNO₃.

10.3.4. Диаграммы плавкости бинарных систем с образованием химического соединения, плавящегося конгруэнтно

Диаграммы состояния такого типа характерны для систем, в которых исходные компоненты А и В образуют одно прочное химическое соединение A_mB_n , плавящееся без разложения (конгруэнтно) и не растворимое в компонентах А и В в твердом состоянии.

Во многих случаях кривая ликвидуса двухкомпонентных систем, в отличие от диаграмм 10.4 – 10.6, имеет один (рис. 10.7) или даже несколько максимумов. Поскольку температура затвердевания любого вещества понижается при добавлении к нему других компонентов, то форму таких кривых можно объяснить лишь тем, что в точке максимума образуется химическое соединение. Температура плавления такого соединения понижается при добавлении к нему как компонента А, так и компонента В. Если образовавшееся химическое соединение A_mB_n устойчиво как в твердом, так и в жидком состояниях (например, для систем H₂O и FeCl₃, уксусная кислота и мочевины), т. е. обладает определенной температурой плавления, то точку максимума называют *конгруэнтной*. Иными словами, плавление химических соединений, при котором состав твёрдой фазы одинаков с составом расплава, называется *конгруэнтным*. Примерами систем с одним конгруэнтно плавящимся соединением являются Sn – Mg, Mg – Si и CaCl₂ – KCl.

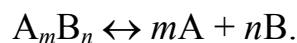
Конгруэнтной точкой на диаграмме 10.7 является фигуративная точка c . В ней система условно инвариантна, так как составы жидкой и твердой фаз совпадают:

$$v = K + 1 - \Phi = 1 + 1 - 2 = 0.$$

Фигуративные точки, лежащие на линии cd , соответствуют твердому химическому соединению при различных температурах:

$$v = K + 1 - \Phi = 1 + 1 - 1 = 1.$$

В различных системах вид максимума на кривой ликвидуса имеет разную форму и зависит от степени диссоциации соединения при температуре плавления по схеме



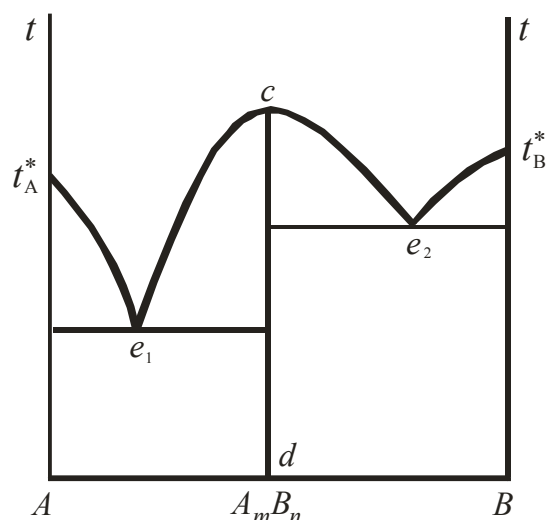


Рис. 10.7. Диаграмма плавкости бинарной системы с конгруэнтной точкой плавления

Чем больше степень диссоциации химического соединения, тем более пологим будет максимум на кривой ликвидуса (соответственно, чем меньше степень диссоциации, тем острее максимум). Радиус кривизны максимума r и степень диссоциации химического соединения α связаны между собой следующим приближенным соотношением:

$$r = \frac{\alpha \Delta_{\text{fus}} S(A_m B_n)}{8RT_{\text{fus}}},$$

где $\Delta_{\text{fus}} S(A_m B_n)$ и T_{fus} – энтропия и температура плавления соединения.

Результатом частичной диссоциации химического соединения (см. рис. 10.7) является то, что в расплаве левее линии cd присутствуют некоторые количества компонента В, а правее – некоторые количества компонента А.

Если степень диссоциации химического соединения равна нулю, то на кривой ликвидуса наблюдается острый максимум. Фигуративная точка c , отвечающая недиссоциированному химическому соединению, называется сингулярной или дальтоновской точкой, а само соединение – *дальтонидом*. Характерным признаком образования дальтони́дов является то, что их состав не зависит от внешних условий, определяющих равновесие (температура или давление). Примерами систем с образованием дальтони́дов являются Mg – Ag, Mg – Au, Au – Zn.

Если на кривой ликвидуса имеется пологий максимум, не соответствующий простому стехиометрическому соотношению исходных компонентов и смещающийся при изменении внешних параметров (например, давления), то твердое соединение в таких системах называется *бертоллидом*. Бертоллиды – твердые фазы переменного состава, стоящие на

границе между химическими соединениями и твердыми растворами. Примерами систем с образованием бертоллидов являются Pb – Na, Al – Fe и Fe – Sb.

Итак, если соединение A_mB_n имеет определенную точку плавления и ведет себя как индивидуальное химическое соединение, то общая диаграмма состояния (см. рис. 10.7) как бы разделяется на две диаграммы: первая диаграмма – левее линии cd , относящаяся к системе А и A_mB_n (эвтектическая точка e_1); вторая диаграмма – правее линии cd , относящаяся к системе В и A_mB_n (эвтектическая точка e_2).

Если исходные компоненты А и В образуют несколько химических соединений, плавящихся конгруэнтно, на диаграмме плавкости каждому из них соответствует свой максимум. Примерами таких систем являются Ag – Ca, Cu – Mg и Al_2O_3 – CaO.

10.3.5. Диаграммы плавкости бинарных систем с образованием химического соединения, плавящегося инконгруэнтно

Часто химическое соединение, образованное компонентами А и В, распадается до того, как будет достигнута его точка плавления. Плавление, при котором состав кристаллической фазы не совпадает с составом расплава, называется *инконгруэнтным*. В этом случае химическое соединение может существовать только в соприкосновении с расплавом, содержащим избыток одного из компонентов. На кривой ликвидуса вместо максимума появляется точка перегиба. Диаграммы состояния подобного типа называют диаграммами состояния со скрытым максимумом.

Рассмотрим диаграмму состояния системы с инконгруэнтной точкой плавления (рис. 10.8). Линия dD отвечает составу образовавшегося химического соединения D. Участок пунктирной кривой cdl практически неосуществим, так как при температуре выше t_c химическое соединение неустойчиво и распадается на две фазы: расплав состава x_c ($x_c < x_d$) и кристаллы В. Точка c не является точкой плавления: в ней состав расплава (x_c) отличен от состава твердой фазы (x_d). Поэтому ее называют точкой превращения или *перитектической точкой*. В точке c система условно инвариантна

$$\nu = K + 1 - \Phi = 2 + 1 - 3 = 0,$$

так как в ней сосуществуют три фазы (расплав, кристаллы D и В).

Из всех исходных расплавов, точки составов которых располагаются на кривой от точки e (эвтектики) до точки c (перитектической), кристаллизуется химическое соединение D. Если состав системы x_i , то процесс выделения кристаллов В по линии bc будет завершаться при t_c с образованием химического соединения D и исчезновением кристаллов В.

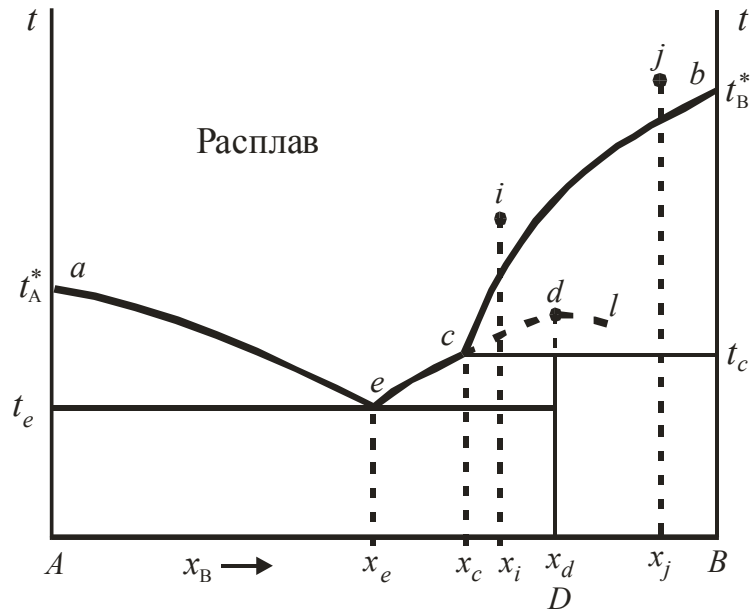


Рис. 10.8. Диаграмма плавкости бинарной системы с образованием химического соединения D, плавящегося конгруэнтно

Дальнейшее охлаждение системы состава x_i до температуры t_e приводит к кристаллизации тонкой эвтектической смеси из A и D наряду с образовавшимися ранее крупными кристаллами D. Если же охлаждается расплав состава x_j , то образование D при t_c будет сопровождаться уменьшением числа образовавшихся при $t > t_c$ кристаллов B за счёт перехода некоторой их части в расплав. При охлаждении системы исходного состава x_j выше t_c в равновесии находятся расплав и кристаллы B, а при температурах ниже t_c в системе присутствуют только кристаллы B и D.

Примерами систем с одним инконгруэнтно плавящимся соединением являются системы K – Na, Au – Sb и $C_6H_5I - SbCl_3$.

Относительные количества кристаллизующихся веществ при рассмотрении различных диаграмм плавкости вычисляются по правилу рычага. Диаграмма равновесия позволяет определять не только число фаз и степеней свободы в некоторой фигуративной точке, но и состав системы, т. е. относительные количества фаз, сосуществующих в гетерогенной системе при равновесии. Так, например, система, представленная точкой h на рис. 10.9 и имеющая валовый состав x_h , состоит из двух равновесных фаз: расплава состава x_r и кристаллов чистого компонента A. Согласно правилу рычага массы (химические количества) расплава $n_{ж}$ и твёрдой фазы $n_{ТВ}$ относятся как длины противоположных плеч рычага:

$$\frac{n_{ж}}{n_{ТВ}} = \frac{x_h}{x_r - x_h}.$$

Для случая, представленного на рис. 10.9, масса расплава больше массы кристаллов компонента А.

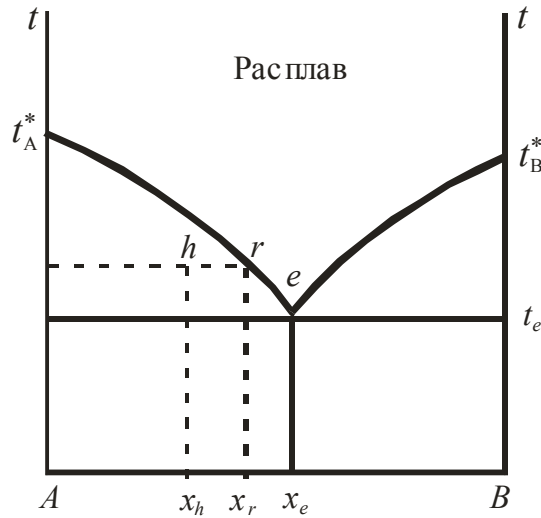


Рис. 10.9. Применение правила рычага к диаграммам состояния двухкомпонентных систем.

10.4. Понятие о диаграммах состояния трехкомпонентных систем

Для трехкомпонентной системы, на равновесие которой из внешних параметров влияют давление и температура, по правилу фаз Гиббса

$$\nu = K + 2 - \Phi = 3 + 2 - \Phi = 5 - \Phi.$$

Максимальное число фаз в тройной системе равно $\Phi_{\max} = 5$ (при $\nu = 0$), а максимальное число степеней свободы равно $\nu_{\max} = 4$ (при $\Phi = 1$). Следовательно, независимыми переменными могут быть температура, давление и мольные доли двух из трех компонентов. При выбранных параметрах (P, T, x_1, x_2) полная диаграмма состояния должна быть четырехмерной. Поэтому состояние тройной системы обычно рассматривается при постоянном давлении, что позволяет построить трехмерную пространственную диаграмму состояния в виде трехгранной призмы. Основанием этой призмы служит треугольник состава, а по высоте откладывается температура. При $P = \text{const}$ для трехкомпонентной системы

$$\nu_{\text{усл}} = K + 1 - \Phi = 4 - \Phi.$$

Наиболее часто при изучении равновесия в тройных системах фиксируется не только давление, но и температура. В этом случае плоская диаграмма состояния будет представлять собой сечение трехгранной призмы, параллельное основанию (диаграмме состава). При постоянных давлении и температуре для тройной системы

$$\nu_{\text{усл}} = K + 0 - \Phi = 3 - \Phi.$$

Для графического изображения состава трехкомпонентных систем при постоянных P и T чаще всего применяются треугольные диаграммы, построенные по методу Гиббса и по методу Розебума и обычно называемые *треугольниками Гиббса и Розебума* (рис. 10.10). В обоих методах используются свойства равностороннего треугольника. С помощью треугольных диаграмм Гиббса и Розебума исследуют диаграммы состояния солевых и минеральных систем, жидких систем (включая расплавы), состоящих из частично смешивающихся компонентов.

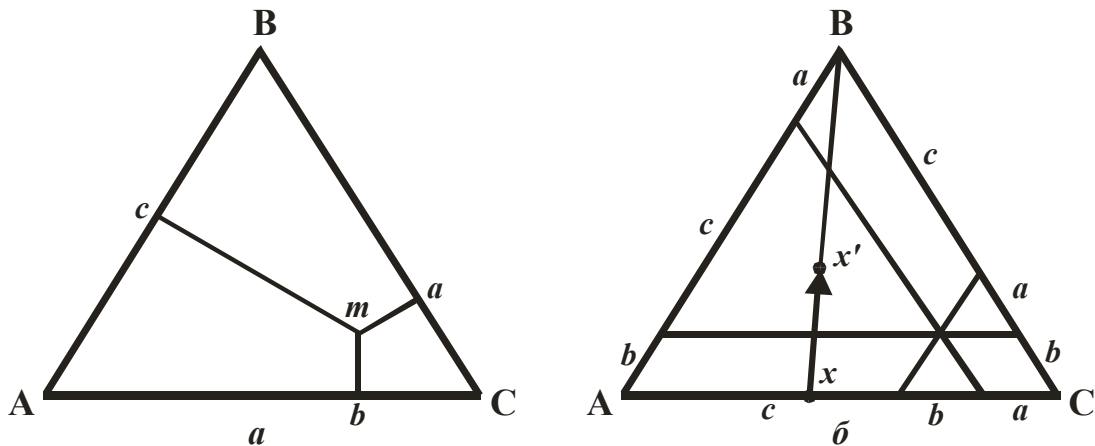


Рис. 10.10. Треугольные диаграммы состояния тройной системы по Гиббсу (а) и Розебуму (б).

При изображении трехкомпонентной системы с помощью треугольника Гиббса (рис. 10.10, а) за единицу (100 %) принята высота, при этом используется следующее свойство равностороннего треугольника: сумма перпендикуляров, опущенных из данной точки на стороны треугольника, равна его высоте.

Содержание данного компонента в точке m (например, A) определяется отрезком перпендикуляра ma , опущенного на сторону, противоположную вершине A ($B - mB, C - mC$). При этом $ma + mb + mc = 100\%$.

При изображении трехкомпонентной системы с помощью треугольника Розебума (рис. 10.10, б) за единицу (100 %) принимается сторона треугольника. При этом используется следующее свойство равностороннего треугольника: если через данную точку внутри треугольника провести линии, параллельные сторонам, то сумма отрезков, отсчитываемых от исходной точки до точек пересечения со сторонами, равна стороне треугольника.

По Розебуму, состав отсчитывают по длине отрезков a , b и c на любой из сторон. Вершины соответствуют чистым компонентам смеси (A, B, C). Точки на сторонах треугольника выражают состав бинарных

смесей, а точки внутри – состав тройной системы. Следует отметить, что прямая линия, проведенная из вершины до пересечения с противоположной стороной, отвечает системам с неизменным отношением двух компонентов: если к бинарной смеси А и С состава x добавить компонент В, то фигуративная точка переместится в x' , однако отношение масс компонентов А и С не изменится.

10.5. Термический анализ

Для определения температур, при которых устанавливается равновесие между кристаллическими и жидкими фазами, обычно применяется *метод термического анализа*. Исследуемая система в данном методе равномерно охлаждается или нагревается, при этом:

1. Для прозрачных систем (и компонентов) при умеренных температурах используется визуальное наблюдение за раствором с целью нахождения температуры, при которой появляются первые кристаллы (или исчезают последние кристаллы) твердой фазы.

2. Для систем, содержащих вещества непрозрачные или плавящиеся при высоких температурах, исследуется зависимость температуры системы от времени. Температура измеряется с помощью термопар, термометров сопротивления и кварцевых термометров.

Например, если измерять температуру бинарного расплава при его равномерном охлаждении через одинаковые промежутки времени и результаты наносить на график «температура – время», то получаются «кривые охлаждения», представленные на рис. 10.11. При охлаждении расплава чистого вещества на кривой понижения температуры (кривая *a*) появляется «площадка», обусловленная выделением теплоты при кристаллизации жидкого вещества в точке затвердевания. При наличии одной эвтектики и при условии, что компоненты не образуют твердых растворов, кривые охлаждения смеси имеют иной вид. Для расплава состава x_1 кривая охлаждения (1) прежде всего имеет излом, обусловленный началом кристаллизации компонента А. Видно, что по мере кристаллизации А скорость охлаждения системы меняется. При достижении эвтектической точки (t_e) температура на некоторое время остается постоянной, что соответствует процессу затвердевания эвтектики. Дальнейший участок кривой характеризует скорость охлаждения твердой фазы. Аналогичным образом интерпретируются и другие кривые охлаждения. Найденные температуры начала и конца кристаллизации используются для построения диаграммы плавкости (например, так, как это представлено на рис. 10.11).

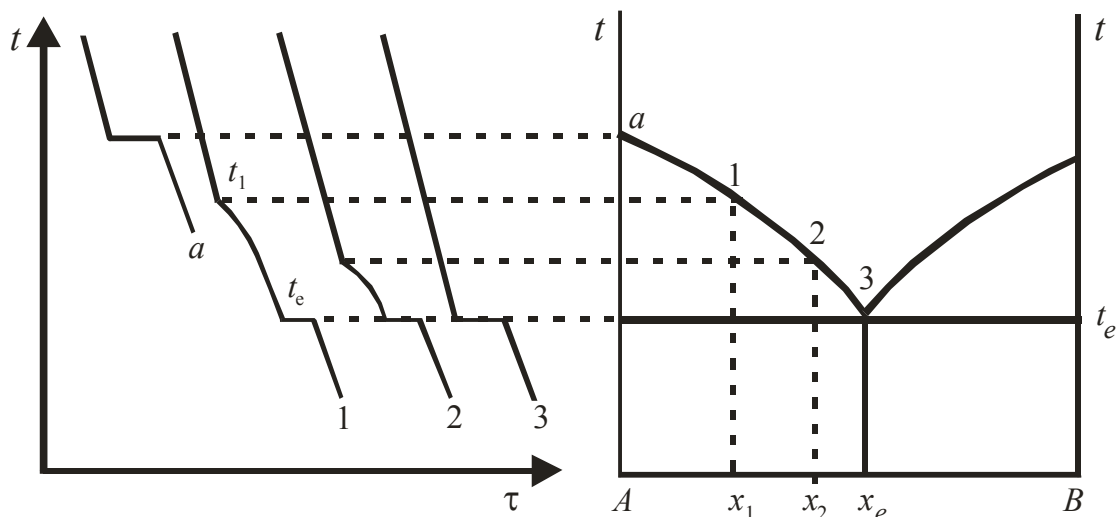


Рис. 10.11. Построение диаграммы плавкости бинарной системы с простой эвтектикой методом термического анализа

Диаграммы плавкости позволяют судить о внутренней структуре сплавов и образовании соединений между компонентами, используются для определения рациональных способов выделения из смесей отдельных компонентов, их химических соединений и твердых растворов.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие растворы называют насыщенными? Зависит ли идеальная растворимость твердых веществ от природы растворителя?
2. Сколько фаз может образовывать индивидуальное вещество?
3. Чем определяется максимальное число фаз, которые могут находиться в равновесии в гетерогенной системе?
4. Как записывается правило фаз для многокомпонентной системы, если составы фаз совпадают?
5. Какие системы называются невариантными? Приведите примеры таких систем.
6. Дайте определение кривых ликвидуса, солидуса.
7. Как записывают эвтектические и перитектические реакции?
8. Что представляет собой твердая эвтектика?
9. Сколько фаз находится в равновесии в перитектической точке двухкомпонентной системы?
10. Каким уравнением описывается линия ликвидуса двухкомпонентной системы с одной фазой переменного состава?

11. Как определяются координаты эвтектической точки в двухкомпонентной системе, если полагать, что расплав – идеальный раствор?
12. При каких условиях образуются области неограниченных твердых растворов?
13. Чем твердая эвтектика отличается от твердых растворов и химических соединений?
14. Какова особенность интерметаллических соединений? Чем бертоллиды отличаются от дальтонилов?
15. Какие точки на диаграммах состояния называются сингулярными?
16. Как изображают состав при построении диаграмм состояния трехкомпонентной системы?
17. Каковы свойства линий, параллельных одной из сторон треугольника состава, и линий, проведенных из вершин треугольника состава до пересечения с противоположной стороной?

ГЛАВА 11

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ (ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ С ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ)

11.1. Общие положения и понятия

Первым идею обратимости химических реакций сформулировал Бертолле (1799), который показал в своем докладе об исследовании законов сродства, что на направление протекания химических процессов влияет соотношение масс реагирующих веществ. Позже Бекетов (1865) доказал, что взаимодействие уксусной кислоты с карбонатом кальция протекает обратимо, причем равновесие данной реакции определяется давлением углекислого газа в системе. В это же время Гульдберг (1864) и Гааге (1867) сформулировали закон действующих масс (кинетический вывод) и показали, что в химической системе возможно установление равновесия, достижимое с обеих сторон. В 1877 г. Вант-Гофф доказал закон действующих масс на основе положений термодинамики, используя метод цикла.

Под химическим сродством понимают способность веществ вступать в химическое взаимодействие. Предложения использовать в качестве величины, определяющей химическое сродство, скорость химической реакции (Венцель, 1877 г.) и количество выделившейся теплоты (Томсен и Бертло, 1854 г.) оказались неудачными по целому ряду объективных причин, например: скорость реакции зависит не только от природы реагентов, но и от внешних факторов и концентрации веществ; возможны не только экзотермические, но и эндотермические реакции и т. д.

В настоящее время за меру химического сродства принимают критерии самопроизвольности протекания процессов – изменения характеристических функций (термодинамических потенциалов). Если изменение характеристической функции меньше нуля, то реакция протекает в прямом направлении. Если ее изменение становится равным нулю, то в системе наступает равновесие. Так, например, в изобарно-изотермической системе критерием самопроизвольности протекания процесса будет $dG < 0$, в изохорно-изотермической системе – $dA < 0$ и т. д. Следует отметить, что в заданных условиях убыли указанных функций равны максимальной полезной работе системы:

$$-(\Delta G)_{P,T} = W_{\max}^*, \quad -(\Delta A)_{V,T} = W_{\max}^* .$$

Следовательно, за меру химического сродства может быть принята и величина совершенной системой работы.

В современной физической химии химическое сродство W' определяют взятой с обратным знаком частной производной от характеристической функции по химической переменной ξ при постоянстве соответствующих естественных переменных:

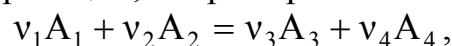
$$W' = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = -\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{V,T} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V}.$$

Химическую переменную ξ иначе называют *числом пробегов реакции* или *степенью полноты реакции*. Величина ξ количественно характеризует превращение реагирующих веществ в продукты реакции к данному моменту времени. Если $W' > 0$, то химическая реакция протекает слева направо (в прямом направлении); если $W' < 0$, то химическая реакция протекает справа налево (в обратном направлении). Если в системе протекает химическая реакция и $W' = 0$, то наступает химическое равновесие: скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, а число частиц в системе остается постоянным (до тех пор, пока не изменились внешние условия).

Химическое равновесие динамично и подвижно. С изменением внешних параметров равновесие сдвигается в определенном направлении и возвращается в исходное состояние, если параметры принимают исходные значения. С термодинамической точки зрения реакции могут протекать как обычные термодинамические равновесные процессы, поэтому к описанию химического равновесия можно применять общие условия равновесия в закрытых системах.

11.2. Общие условия химического равновесия

Состав закрытой системы может изменяться только при протекании в ней химической реакции, например



или в общем виде

$$\sum_{i=1}^k \nu_i A_i = 0, \quad (11.1)$$

где стехиометрические коэффициенты для продуктов реакции берутся со знаком «плюс», а для исходных веществ – со знаком «минус».

Полный дифференциал энергии Гиббса такой системы (системы с химической реакцией) равен (см. раздел 6.1)

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (11.2)$$

Поскольку в системе протекает реакция, то изменение чисел молей компонентов (участников реакции) dn_i будет пропорционально стехиометрическим коэффициентам. При этом очевидно, что отношение изменения числа молей данного компонента к его стехиометрическому коэффициенту для всех участников реакции будет одинаковым:

$$-\frac{dn_1}{\nu_1} = -\frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} = d\xi, \quad (11.3)$$

или в общем виде

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}, \quad dn_i = \nu_i d\xi \quad (11.4)$$

В данных условиях химическую переменную ξ принимают равной нулю в начальный момент реакции и равной единице, когда в реакцию вступило число молей веществ, равное стехиометрическим коэффициентам (иными словами, реакция совершила один пробег). Изменение термодинамических функций в реакциях вычисляют всегда для $\xi = 1$.

После подстановки выражения (11.4) в уравнение (11.2) получаем:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi. \quad (11.5)$$

Следовательно, энергия Гиббса становится функцией уже только трех переменных:

$$G = f(T, P, \xi).$$

Введение химической переменной позволило уменьшить число независимых переменных благодаря тому, что массы реагентов изменяются не произвольным образом, а в соответствии с соотношением (11.3). Полный дифференциал энергии Гиббса как функции трех переменных равен

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} d\xi. \quad (11.6)$$

Сопоставление выражений (11.5) и (11.6) приводит к следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \xi} &= -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \xi} = V, \\ \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} &= \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i. \end{aligned} \quad (11.7)$$

Выражение (11.7) определяет направление химической реакции в изобарно-изотермической системе. Если реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении, то $dG < 0$ и

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i < 0.$$

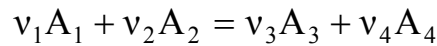
Если в системе устанавливается равновесие, то энергия Гиббса системы принимает минимальное значение, $dG = 0$ и

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = 0.$$

Равенство

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = 0 \quad (11.8)$$

выражает *общее условие химического равновесия*, поскольку при его выводе не имело значения, какова природа участников реакции. Например, для реакции



условие химического равновесия принимает вид

$$\nu_3 \mu_3 + \nu_4 \mu_4 - \nu_1 \mu_1 - \nu_2 \mu_2 = 0.$$

11.3. Химическое равновесие в смесях идеальных газов. Константа равновесия

Пусть в изобарно-изотермической системе протекает обратимая химическая реакция

$$\sum_{i=1}^k \nu_i A_i = 0,$$

при этом все ее участники являются идеальными газами. При установлении равновесия

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = 0.$$

Химический потенциал i -го компонента в смеси идеальных газов определяется выражением

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_i,$$

где \tilde{P}_i – относительное равновесное парциальное давление i -го газа. Следовательно,

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_{i=1}^k \nu_i \ln \tilde{P}_i = 0. \quad (11.9)$$

После преобразований получаем

$$\sum_{i=1}^k v_i \ln \tilde{P}_i = \sum_{i=1}^k \ln \tilde{P}_i^{v_i} = \ln \prod_i \tilde{P}_i^{v_i} = -\frac{\sum_{i=1}^k v_i \mu_i^\circ(T)}{RT} = f(T),$$

$$\prod_i \tilde{P}_i^{v_i} = \exp\left(-\frac{\sum_{i=1}^k v_i \mu_i^\circ(T)}{RT}\right) = f(T). \quad (11.10)$$

Итак, произведение относительных парциальных давлений участников реакции, возведенных в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам, в равновесной идеальной газовой системе зависит только от температуры. Это произведение при $T = \text{const}$ является постоянной величиной и называется *термодинамической (стандартной) константой равновесия* K° :

$$\prod_i \tilde{P}_i^{v_i} = K^\circ = f(T). \quad (11.11)$$

С учетом выражения (11.10) можно записать, что

$$\sum_{i=1}^k v_i \mu_i^\circ(T) = -RT \ln K^\circ. \quad (11.12)$$

Для реакции с идеальными газами



стандартная константа равновесия запишется следующим образом

$$K^\circ = \prod_i \tilde{P}_i^{v_i} = \frac{\tilde{P}_3^{v_3} \cdot \tilde{P}_4^{v_4}}{\tilde{P}_1^{v_1} \cdot \tilde{P}_2^{v_2}}. \quad (11.14)$$

Выражение вида (11.13) называется *законом действующих масс*.

Термодинамическая константа равновесия – безразмерная величина, которая для реакций с идеальными газами зависит только от температуры и не зависит от общего давления в системе и соотношения масс компонентов в исходной смеси. В некоторых учебниках и справочниках она обозначается как K_a , т. е. формально как константа, выраженная через активности (a) веществ.

Кроме термодинамической константы равновесия на практике часто используют другие эмпирические константы равновесия, являющиеся уже размерными величинами. Рассмотрим наиболее важные из них.

Константа равновесия K_p выражается через равновесные парциальные давления веществ и для реакции (11.3) равна

$$K_P = \prod_i P_i^{v_i} = \frac{P_3^{v_3} \cdot P_4^{v_4}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}}. \quad (11.15)$$

Поскольку

$$\tilde{P}_i = \frac{P_i}{P^\circ},$$

то

$$K^\circ = \prod_i \tilde{P}_i^{v_i} = \frac{K_P}{(P^\circ)^{\Delta v}} = K_P (P^\circ)^{-\Delta v}, \quad (11.16)$$

или

$$K_P = K^\circ (P^\circ)^{\Delta v}, \quad (11.17)$$

где

$$\Delta v = \sum_{i=1}^k v_i$$

представляет собой изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции. Численное значение K_P при постоянной температуре в общем случае зависит от выбора величины стандартного давления.

Для смеси идеальных газов по закону Дальтона

$$P_i = y_i P,$$

где P – общее давление (газов) в системе; y_i – мольная доля i -го компонента в смеси газов. Тогда

$$K_P = \prod_i P_i^{v_i} = \prod_i (y_i P)^{v_i} = \prod_i y_i^{v_i} \cdot \prod_i P^{v_i} = K_y P^{\Delta v}, \quad (11.18)$$

где величина K_y является константой равновесия, выраженной через мольные доли. Для реакции (11.3) эта константа равна:

$$K_y = \prod_i y_i^{v_i} = \frac{y_3^{v_3} \cdot y_4^{v_4}}{y_1^{v_1} \cdot y_2^{v_2}}.$$

Константа равновесия K_y зависит от температуры и в общем случае от общего давления в системе. Связь K_y и стандартной константы равновесия определяется следующим выражением:

$$K_y = \frac{K_P}{P^{\Delta v}} = \frac{K^\circ (P^\circ)^{\Delta v}}{P^{\Delta v}} = K^\circ \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{-\Delta v} = K^\circ (\tilde{P})^{-\Delta v} = \frac{K^\circ}{(\tilde{P})^{\Delta v}}, \quad (11.19)$$

или

$$K^\circ = K_y (\tilde{P})^{\Delta v}. \quad (11.20)$$

Для идеально-газовой смеси также справедливо, что

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

Тогда

$$K_P = \prod_i P_i^{v_i} = \prod_i (C_i RT)^{v_i} = \prod_i C_i^{v_i} \cdot \prod_i (RT)^{v_i} = K_C (RT)^{\Delta v}, \quad (11.21)$$

где величина K_C – константа равновесия, выраженная через молярные концентрации участников реакции. Эта константа для реакций с идеальными газами является функцией только температуры. Связь K_C и термодинамической константы равновесия определяется соотношением

$$K_C = \frac{K_P}{(RT)^{\Delta v}} = \frac{K^\circ (P^\circ)^{\Delta v}}{(RT)^{\Delta v}} = K^\circ \left(\frac{P^\circ}{RT} \right)^{\Delta v}, \quad (11.22)$$

или

$$K^\circ = K_C (RT / P^\circ)^{\Delta v}. \quad (11.23)$$

Следует отметить, что если идеально-газовая реакция протекает без изменения числа молей веществ ($\Delta v = 0$), то все рассмотренные константы равновесия оказываются численно равными между собой:

$$K^\circ = K_P = K_x = K_C.$$

При записи закона действующих масс и константы равновесия следует помнить, что их вид зависит от того, как записано стехиометрическое уравнение реакции. Например, синтез аммиака можно представить уравнениями:

$$3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3 \text{ (I)}, \quad K_P^{\text{I}} = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{N}_2}};$$

$$\frac{3}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 = \text{NH}_3 \text{ (II)}, \quad K_P^{\text{II}} = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{3/2} \cdot P_{\text{N}_2}^{1/2}};$$

$$2\text{NH}_3 = 3\text{H}_2 + \text{N}_2 \text{ (III)}, \quad K_P^{\text{III}} = \frac{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{N}_2}}{P_{\text{NH}_3}^2}.$$

Очевидно, что

$$K_P^{\text{I}} = (K_P^{\text{II}})^2 = 1 / K_P^{\text{III}}.$$

Именно поэтому в справочниках приводят значения констант равновесия вместе с записью уравнений реакций.

11.4. Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса) химической реакции. Уравнение изотермы химической реакции

Если в системе реально (необратимо) протекает реакция типа

$$\sum_{i=1}^k \nu_i A_i = 0,$$

то энергия Гиббса системы изменяется, причем согласно (11.5)

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k v_i \mu_i d\xi.$$

Для изобарно-изотермической системы изменение энергии Гиббса равно

$$dG = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i d\xi. \quad (11.24)$$

Проинтегрируем выражение (11.24) для одного пробега реакции (химическая переменная меняется от 0 до 1), считая все $\mu_i = \text{const}$:

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_0^1 \sum_{i=1}^k v_i \mu_i d\xi,$$

$$G_2 - G_1 = \Delta_r G = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i. \quad (11.25)$$

В уравнении (11.25) $\Delta_r G$ – изменение энергии Гиббса системы при протекании в ней реакции 1 раз, т. е. при условии, что в реакцию вступило число молей реагирующих веществ, равное стехиометрическим коэффициентам. То, что химические потенциалы компонентов, зависящие от состава, были приняты постоянными, означает, что система содержит достаточно большое количество реагентов (такое, что изменение числа молей реагирующих веществ практически не меняет состава системы).

Если все участники реакции – идеальные газы, то

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_{i(0)}, \quad (11.26)$$

где $\tilde{P}_{i(0)}$ – относительное исходное (неравновесное) парциальное давление i -го газа, т. е. то давление, с которым i -й компонент вступает в реакцию. С учетом выражения (11.26) уравнение (11.25) запишется следующим образом:

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_{i=1}^k v_i \ln \tilde{P}_{i(0)} = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_{i=1}^k \ln \tilde{P}_{i(0)}^{v_i},$$

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i^\circ(T) + RT \ln \prod_i \tilde{P}_{i(0)}^{v_i}. \quad (11.27)$$

Поскольку согласно (11.12)

$$\sum_{i=1}^k v_i \mu_i^\circ(T) = -RT \ln K^\circ,$$

то

$$\Delta_r G = -RT \ln K^\circ + RT \ln \prod_i \tilde{P}_{i(0)}^{v_i}. \quad (11.28)$$

Уравнение (11.28) называют **уравнением изотермы химической реакции**. Для того, чтобы определить, в каком направлении будет протекать реакция, необходимо знать не только константу равновесия, но и состав исходной реакционной смеси. Реакция самопроизвольно будет протекать в прямом направлении (слева направо), если

$$K^\circ = \prod_i \tilde{P}_i^{v_i} > \prod_i \tilde{P}_{i(0)}^{v_i} \text{ и } \Delta_r G < 0.$$

Реакция самопроизвольно будет протекать в обратном направлении (справа налево), если

$$K^\circ = \prod_i \tilde{P}_i^{v_i} < \prod_i \tilde{P}_{i(0)}^{v_i} \text{ и } \Delta_r G > 0.$$

Для равновесной системы

$$K^\circ = \prod_i \tilde{P}_i^{v_i} = \prod_i \tilde{P}_{i(0)}^{v_i} \text{ и } \Delta_r G = 0.$$

Если в химическую реакцию вступают компоненты с относительным парциальным давлением, равным единице (т. е. все вещества вступают в реакцию в стандартном состоянии), то уравнение (11.28) принимает вид

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ. \quad (11.29)$$

Величину $\Delta_r G^\circ$ называют **стандартной энергией Гиббса реакции** или **стандартным изобарным потенциалом реакции**. Очевидно, что $\Delta_r G^\circ$ определяет направление протекания реакции в стандартных условиях.

Уравнения (11.28) и (11.29) являются фундаментальными уравнениями химической термодинамики, позволяющими определять направление реакции в заданных условиях, рассчитывать константы равновесия реакций (не проводя эксперименты), вычислять выходы продуктов различных реакций и т. п.

Если химическая реакция протекает в изохорно-изотермической системе, то

$$\Delta_r A = -RT \ln K_C^\circ + RT \ln \prod_i \tilde{C}_{i(0)}^{v_i}, \quad (11.30)$$

$$\Delta_r A^\circ = -RT \ln K_C^\circ, \quad (11.31)$$

где

$$\tilde{C}_i = \frac{C_i}{C^\circ}, \quad K_C^\circ = \prod_i \tilde{C}_i^{v_i}.$$

Стандартную концентрацию C° обычно принимают равной $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Уравнение (11.30) называют **уравнением изотермо-изохоры реакции**, а величину $\Delta_r A^\circ$ – **стандартной энергией Гельмгольца (стандартным изохорным потенциалом) реакции**.

11.5. Химические равновесия в растворах

Условие химического равновесия в виде

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = 0$$

применимо к любым изобарно-изотермическим системам, в том числе и к растворам. Химические потенциалы компонентов в идеальных жидких и твердых растворах определяются выражением

$$\mu_i = \mu_i^*(\text{ж}) + RT \ln x_i,$$

а в реальных растворах – выражением

$$\mu_i = \mu_i^*(\text{ж}) + RT \ln a_i.$$

Следует отметить, что химические потенциалы чистых жидких веществ зависят от температуры в заметно большей степени, чем от давления.

Для идеальных растворов по условию химического равновесия

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^*(\text{ж}) + RT \sum_{i=1}^k \nu_i \ln x_i = 0,$$
$$\ln \prod_i x_i^{\nu_i} = - \frac{\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^*(\text{ж})}{RT} = f(T, P).$$

Для идеальных растворов константу равновесия обычно выражают через равновесные мольные доли компонентов

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = K_x = \exp \left(- \left[\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^*(\text{ж}) \right] / RT \right) = f(T, P). \quad (11.32)$$

Равновесие в реальных жидких и твердых растворах характеризуется константой равновесия, выраженной через активности реагентов:

$$\prod_i a_i^{\nu_i} = K_a = \exp \left(- \left[\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^*(\text{ж}) \right] / RT \right) = f(T, P). \quad (11.33)$$

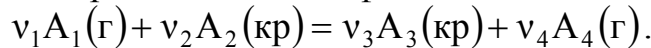
Для реальных растворов вид функции зависимости константы равновесия K_a от температуры и давления определяется также и выбором стандартного состояния участников реакции (симметричный и несимметричный способ). Расчет выхода продуктов реакции по известной величине K_a возможен только тогда, когда определены коэффициенты активности всех веществ, участвующих в реакции.

11.6. Гетерогенные химические равновесия

Равновесия в системах, в которых протекают реакции с веществами, находящимися в разных фазах, называются гетерогенными химическими равновесиями.

Гетерогенные химические реакции могут включать газовую фазу и конденсированные фазы – твердые или жидкие. Наиболее простым (однако часто встречающимся) случаем является равновесие между газовой фазой (г.ф.) и конденсированными фазами постоянного состава (к.ф.п.с.). В этом случае твердые или жидкие вещества не образуют растворов, т. е. не растворимы друг в друге. Химический потенциал конденсированной фазы постоянного состава (обычно чистые твердые и жидкие вещества) равен ее молярной энергии Гиббса и при постоянном давлении является функцией только температуры.

Пусть в системе протекает гетерогенная реакция с участием газообразных веществ и кристаллических фаз постоянного состава



При установлении равновесия

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = 0. \quad (11.34)$$

Химические потенциалы кристаллических фаз при постоянном давлении зависят только от температуры:

$$\mu_2(\text{кр}) = \mu_2^*(\text{кр}) = f(T), \quad \mu_3(\text{кр}) = \mu_3^*(\text{кр}) = f(T). \quad (11.35)$$

Если газовая фаза идеальна, то химические потенциалы газообразных участников определяются следующими выражениями:

$$\mu_1 = \mu_1^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_1, \quad \mu_4 = \mu_4^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_4. \quad (11.36)$$

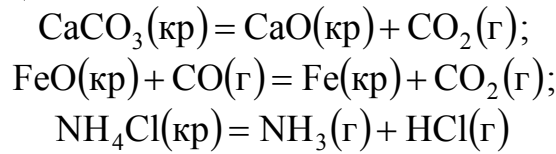
После подстановки выражений (11.35) и (11.36) в уравнение (11.34) и некоторых преобразований получаем:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i &= -\nu_1 \mu_1 - \nu_2 \mu_2 + \nu_3 \mu_3 + \nu_4 \mu_4 = 0, \\ -\nu_1 \mu_1^\circ(T) - \nu_1 RT \ln \tilde{P}_1 - \nu_2 \mu_2^*(\text{кр}) + \nu_3 \mu_3^*(\text{кр}) + \nu_4 \mu_4^\circ(T) + \nu_4 RT \ln \tilde{P}_4 &= 0, \\ \frac{\tilde{P}_4^{\nu_4}}{\tilde{P}_1^{\nu_1}} &= \exp\left(-\frac{\nu_4 \mu_4^\circ(T) - \nu_1 \mu_1^\circ(T) + \nu_3 \mu_3^*(\text{кр}) - \nu_2 \mu_2^*(\text{кр})}{RT}\right) = f(T), \\ \frac{\tilde{P}_4^{\nu_4}}{\tilde{P}_1^{\nu_1}} &= \prod_{\text{г.ф.}} \tilde{P}_i^{\nu_i} = K^\circ = f(T). \end{aligned} \quad (11.37)$$

Таким образом, в выражение для стандартной константы равновесия гетерогенной реакции входят только относительные парциальные давления газообразных реагентов. Аналогичным образом записывается и энергия Гиббса подобной реакции:

$$\Delta_r G = -RT \ln K^\circ + RT \ln \prod_{\text{г.ф.}} \tilde{P}_{i(0)}^{\nu_i}. \quad (11.38)$$

Например, для реакций



константы равновесия равны соответственно

$$\begin{aligned}K^\circ &= \tilde{P}_{\text{CO}_2}, \quad K_P = P_{\text{CO}_2}; \\ K^\circ &= \tilde{P}_{\text{CO}_2} / \tilde{P}_{\text{CO}}, \quad K_P = P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}; \\ K^\circ &= \tilde{P}_{\text{NH}_3} \cdot \tilde{P}_{\text{HCl}}, \quad K_P = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}}.\end{aligned}$$

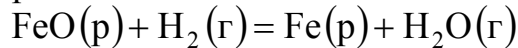
Если в гетерогенных реакциях принимают участие конденсированные фазы *переменного состава* (жидкие и твердые растворы), то закон действующих масс выражается через относительные парциальные давления газообразных веществ и активности (или мольные доли, если растворы идеальные) компонентов конденсированных фаз. Это связано с тем, что химические потенциалы газообразных участников реакции определяются выражением

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_i,$$

а компонентов жидких и твердых реальных растворов – выражением

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i.$$

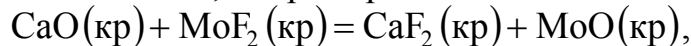
Например, для реакции



стандартная константа равновесия равна

$$K^\circ = \frac{a_{\text{Fe}(\text{р})} \cdot \tilde{P}_{\text{H}_2\text{O}(\text{г})}}{a_{\text{FeO}(\text{р})} \cdot \tilde{P}_{\text{H}_2(\text{г})}}.$$

Если химическая реакция протекает между конденсированными фазами постоянного состава, например



то при постоянных давлении и температуре

$$\begin{aligned}dG &= \sum_{i=1}^k v_i \mu_i^* d\xi, \quad \int_1^2 dG = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i^* \int_0^1 d\xi \\ \Delta_r G &= \sum_{i=1}^k v_i \mu_i^* = \text{const}.\end{aligned}$$

Следовательно, реакция будет протекать до конца только в одном направлении – в сторону уменьшения энергии Гиббса.

11.7. Смещение равновесия. Принцип Ле-Шателье – Брауна

Химические равновесия являются динамичными и подвижными. При изменении внешних условий равновесие смещается в сторону прямой или обратной реакций. Если после этого внешние параметры возвращаются к исходным значениям, то и равновесие приходит в исходное состояние. Впервые (1885) принцип смещения равновесия сформулировал Ле-Шателье: *равновесная система реагирует на внешнее воздействие таким образом, чтобы уменьшить это воздействие*. Теоретически этот принцип был обоснован Ф. Брауном (1887).

Математически принцип Ле-Шателье – Брауна может быть представлен в виде следующего неравенства:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial X_i} \right)_{X_{j \neq i}} \begin{matrix} \geq 0, & \text{если } \Delta y_i \geq 0, \\ < 0, & \text{если } \Delta y_i < 0, \end{matrix} \quad (11.39)$$

где X_i – обобщенная сила, y_i – сопряженная данной силе обобщенная координата.

Неравенство (11.39) имеет следующий смысл: изменение обобщенной силы X_i (интенсивный параметр) при постоянстве всех остальных сил (X_j) смещает химическое равновесие в таком направлении, при котором изменение сопряженной обобщенной координаты Δy_i препятствует изменению обобщенной силы.

Если рассматривать влияние на химическое равновесие температуры (при постоянстве остальных интенсивных параметров), то в качестве сопряженной координаты используют тепловой эффект реакции:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_{P, X_i} \begin{matrix} \geq 0, & \text{если } \Delta_r H \geq 0, \\ < 0, & \text{если } \Delta_r H < 0, \end{matrix} \quad (11.40)$$

Повышение (понижение) температуры системы смещает равновесие в том направлении, в котором поглощается (выделяется) теплота.

При изменении давления (обобщенной силы) сопряженной координатой будет объем (взятый с обратным знаком). Давление и объем изменяются антибатно, поэтому

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_{T, X_i} \begin{matrix} \geq 0, & \text{если } \Delta_r V \leq 0, \\ < 0, & \text{если } \Delta_r V > 0. \end{matrix} \quad (11.41)$$

Повышение (понижение) давления смещает равновесие в сторону реакции, протекающей с уменьшением (увеличением) объема.

11.8. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры Вант-Гоффа

Качественно зависимость константы равновесия от температуры определяется принципом Ле-Шателье – Брауна. Найдем количественную зависимость константы равновесия от температуры. Стандартная энергия Гиббса реакции равна

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ,$$

поэтому

$$\frac{\Delta_r G^\circ}{T} = -R \ln K^\circ. \quad (11.42)$$

После подстановки соотношения (11.42) в уравнение Гиббса – Гельмгольца и преобразований полученного выражения получаем:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right)_P = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}, \quad (11.43)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} (-R \ln K^\circ)_P = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2},$$

$$\left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}. \quad (11.44)$$

Уравнение (11.44), справедливое для реакций, протекающих при постоянном давлении, называют *уравнением изобары Вант-Гоффа* или *уравнением изобары химической реакции*. Знак производной в уравнении (11.44) определяется знаком теплового эффекта реакции:

если $\Delta_r H^\circ > 0$, то $(\partial \ln K^\circ / \partial T)_P > 0$,

значит, с повышением температуры константа равновесия увеличивается и химическое равновесие смещается в сторону образования продуктов;

если $\Delta_r H^\circ < 0$, то $(\partial \ln K^\circ / \partial T)_P < 0$,

следовательно, с ростом температуры константа равновесия уменьшается и равновесие смещается в сторону образования исходных веществ;

если $\Delta_r H^\circ = 0$, то константа равновесия не зависит от температуры.

Зависимость стандартной константы равновесия от температуры при постоянном давлении представлена на рис. 11.1.

По аналогии можно получить уравнение

$$\left(\frac{\partial \ln K_C^\circ}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta_r U^\circ}{RT^2}, \quad (11.45)$$

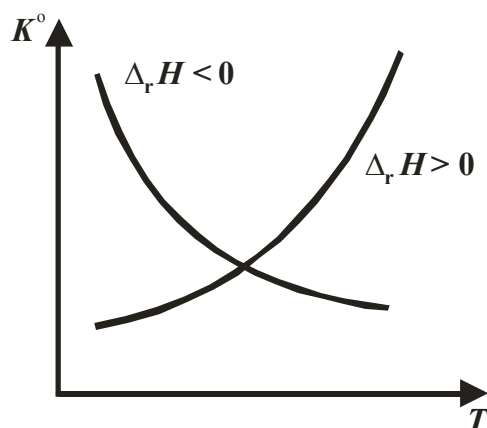


Рис. 11.1. Зависимость константы равновесия от температуры

которое называют *уравнением изохоры Вант-Гоффа* или *уравнением изохоры химической реакции* (справедливо для реакций, протекающих при постоянном объеме).

Разделим переменные и проинтегрируем уравнение изобары Вант-Гоффа (11.44). Для небольшого интервала температур можно принять, что энтальпия реакции не зависит от температуры, тогда

$$\int_1^2 d \ln K^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2},$$

$$\ln \frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)} = \ln \frac{K_2^\circ}{K_1^\circ} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}. \quad (11.46)$$

По уравнению (11.46) можно определить тепловой эффект реакции на основании двух значений констант равновесия при различных температурах, хотя чаще по этому уравнению определяют константу равновесия при заданной температуре.

При неопределенном интегрировании уравнения (11.44) получаем линейное уравнение

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + A = A + \frac{B}{T}, \quad (11.47)$$

где A – константа интегрирования, $B = -\Delta_r H^\circ / R$.

Линейная зависимость логарифма константы равновесия от обратной температуры (рис. 11. 2) служит подтверждением независимости теплового эффекта реакции от температуры в данном температурном интервале. Таким образом, энтальпия реакции может быть определена по уравнению изобары Вант-Гоффа без калориметрических измерений.

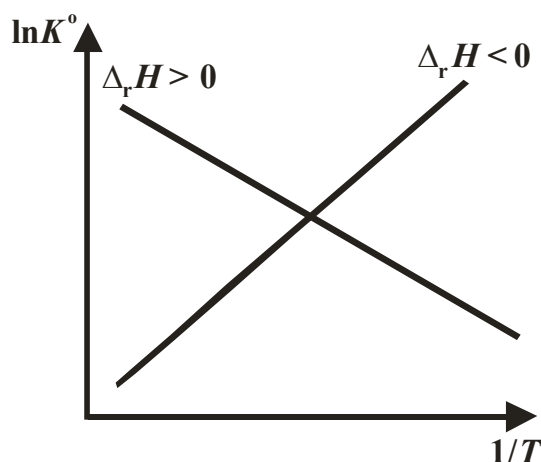


Рис. 11.2. Зависимость $\ln K^\circ$ от обратной температуры.

Более сложная зависимость константы равновесия от температуры получается при учете температурной зависимости теплового эффекта реакции и определяется уравнением Кирхгофа.

11.9. Влияние давления на химическое равновесие

Для реакций с идеальными газами стандартная константа равновесия является функцией только температуры и не зависит от давления:

$$\left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial P} \right)_T = 0. \quad (11.48)$$

Однако это не означает, что при изменении общего давления количество веществ, находящихся в равновесии, обязательно не изменится. Найдем аналитическую зависимость константы равновесия K_y от давления. Согласно уравнению (11.20)

$$K^\circ = K_y (\tilde{P})^{\Delta v} = K_y \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{\Delta v}.$$

Преобразуем это выражение:

$$\ln K^\circ = \ln K_y + \Delta v \ln P + \Delta v \ln P^\circ,$$

$$\left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial P} \right)_T = 0 = \left(\frac{\partial \ln K_y}{\partial P} \right)_T + \Delta v \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P} \right)_T + \Delta v \left(\frac{\partial \ln P^\circ}{\partial P} \right)_T.$$

Поскольку стандартное давление не зависит от давления в системе, то

$$\Delta v \left(\frac{\partial \ln P^\circ}{\partial P} \right)_T = 0.$$

Следовательно,

$$0 = \left(\frac{\partial \ln K_y}{\partial P} \right)_T + \Delta v \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_y}{\partial P} \right)_T + \Delta v \frac{1}{P},$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_y}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta v}{P} \quad (11.49)$$

Полученное уравнение называют *уравнением Планка – Ван-Лаара*.

Общее давление в системе всегда положительно, поэтому

$$\left(\frac{\partial \ln K_y}{\partial P} \right)_T > 0, \text{ если } \Delta v < 0,$$

т. е. константа равновесия K_y и выход продуктов реакции будут увеличиваться с ростом давления для реакций, протекающих с уменьшением числа молей газообразных веществ, и наоборот.

Для реакций с идеальными газами при постоянных давлении и температуре

$$P\Delta_r V = \Delta v RT,$$

тогда

$$\left(\frac{\partial \ln K_y}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta v}{P} = -\frac{P\Delta_r V}{RTP} = -\frac{\Delta_r V}{RT}. \quad (11.50)$$

где $\Delta_r V$ – изменение объема системы при протекании реакции. Итак,

$$\left(\frac{\partial \ln K_y}{\partial P} \right)_T > 0, \text{ если } \Delta_r V < 0.$$

Выход продуктов увеличивается с повышением давления для реакций, при протекании которых объем системы уменьшается.

Согласно уравнениям (11.49) и (11.50) для идеально-газовой реакции, в ходе которой число молей веществ не изменяется ($\Delta v = 0$), давление не влияет на состав равновесной смеси.

Рассмотрим вопрос о том, как влияет введение инертного идеального газа в систему на состав равновесной смеси при постоянной температуре. Если инертный газ вводится при постоянном объеме, то состав равновесной смеси не изменится, так как останутся постоянными равновесные парциальные давления участников реакции.

Если инертный газ вводится при постоянном давлении, то общее давление газов, участвующих в реакции, уменьшится. Тогда, согласно уравнению Планка – Ван-Лаара, если реакция протекает с увеличением числа молей, то константа равновесия и выход продуктов реакции увеличиваются:

если $\Delta v > 0$, то $\frac{d \ln K_y}{dP} < 0$; тогда $d \ln K_y > 0$ при $dP < 0$.

И наоборот:

если $\Delta v < 0$, то $\frac{d \ln K_y}{dP} > 0$; тогда $d \ln K_y < 0$ при $dP < 0$.

Наконец, если число молей газов в ходе реакции не изменяется, то введение инертного газа не оказывает влияния на состав равновесной смеси.

Для реакций с веществами в конденсированном состоянии изменение объема незначительно и давление, как правило, мало влияет на состояние химического равновесия.

11.10. Вычисление стандартной энергии Гиббса и констант равновесия химических реакций по таблицам термодинамических величин

Для определения направления химического процесса в системе данного состава необходимо знать величину константы равновесия при заданной температуре. Методы ее расчета основаны на следующем фундаментальном уравнении термодинамики:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ, \quad K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right). \quad (11.51)$$

По сути дела вычисление константы равновесия сводится к определению стандартной энергии Гиббса реакции при выбранной температуре.

Стандартные энтальпия и энтропия реакции при 298,15 К рассчитываются через стандартные энтальпии образования и абсолютные энтропии участников реакции по соотношениям

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_f H_{298,i}^\circ, \quad \Delta_r S_{298}^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i S_{298,i}^\circ. \quad (11.52)$$

Стандартная энергия Гиббса реакции при 298,15 К равна

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - 298,15 \Delta_r S_{298}^\circ. \quad (11.53)$$

В расчетах при 298,15 К можно воспользоваться величинами стандартных энергий Гиббса образования химических соединений:

$$\Delta_f G_{298}^\circ = \Delta_f H_{298}^\circ - 298,15 \Delta_f S_{298}^\circ. \quad (11.54)$$

Энергия Гиббса – функция состояния, поэтому ее изменение не зависит от пути протекания реакции, а определяется только природой и состоянием продуктов реакции и исходных веществ. Следовательно, стандартная энергия Гиббса реакции может быть вычислена (как и тепловой эффект) по закону Гесса:

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_f G_{298,i}^\circ. \quad (11.55)$$

Значения стандартной энергии Гиббса образования веществ при 298,15 К табулированы в справочниках термодинамических и физико-химических свойств (например, табл. 44, стр. 72 [9]).

Вычисление константы равновесия реакции при температурах, отличных от 298,15 К, возможно на основе *констант равновесия реакций образования* веществ, участвующих в реакции. Константа равновесия реакции образования и стандартная энергия Гиббса образования i -го участника реакции связаны соотношением

$$\Delta_f G_{T,i}^\circ = -RT \ln K_{f,i}^\circ(T). \quad (11.56)$$

Стандартная энергия Гиббса реакции при заданной температуре T вычисляется по уравнению, аналогичному (11.55):

$$\Delta_r G_T^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_f G_{T,i}^\circ. \quad (11.57)$$

С другой стороны,

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_T^\circ.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} -RT \ln K_T^\circ &= -RT \sum_{i=1}^k \nu_i \ln K_{f,i}^\circ(T), \\ \ln K_T^\circ &= \sum_{i=1}^k \nu_i \ln K_{f,i}^\circ(T). \end{aligned} \quad (11.58)$$

В справочниках физико-химических величин (напр., табл. 49, стр. 97 [9]) обычно приводятся значения десятичных логарифмов констант равновесия реакций образования, относящихся к образованию соединений из простых веществ, устойчивых при 1 атм и 298,15 К. Поэтому на практике используется уравнение

$$\lg K_T^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i \lg K_{f,i}^\circ(T). \quad (11.58)$$

Стандартные энергии Гиббса образования *простых веществ* и логарифмы констант равновесия реакций их образования равны нулю:

$$\Delta_f G_{T,i}^\circ = 0, \quad \ln K_{f,i}^\circ(T) = 0.$$

Наиболее часто для вычисления констант равновесия реакций при температурах, отличных от 298,15 К, применяют *энтропийные методы*, основанные на использовании следующего соотношения:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ = -RT \ln K_T^\circ. \quad (11.59)$$

Энтальпия и энтропия реакции при заданной температуре вычисляются по уравнениям

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_P dT, \quad (11.60)$$

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P}{T} dT. \quad (11.61)$$

Если известны температурные зависимости теплоемкости всех участников реакции, то уравнения (11.59) и (11.60) принимают следующий вид:

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c' T^{-2}) dT, \quad (11.62)$$

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c' T^{-2}) d \ln T. \quad (11.63)$$

При отсутствии данных по теплоемкостям веществ и (или) их температурным зависимостям используют приближенные методы расчета. В самом грубом приближении принимают, что

$$\Delta_r C_P = 0.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ, \quad \Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ, \\ \Delta_r G_T^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ. \end{aligned} \quad (11.64)$$

Погрешность подобных расчетов может достигать 100 %, что приводит к ошибке на порядок в вычислении константы равновесия.

Второе приближение используют, если известны теплоемкости веществ при 298,15 К, но отсутствуют данные по их температурным зависимостям. Принимают, что

$$\Delta_r C_P = \Delta_r C_{P, 298} = \text{const}.$$

Следовательно,

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r C_P (T - 298,15);$$

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \Delta_r C_P \ln \frac{T}{298,15};$$

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

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r C_P (T - 298,15) - T \Delta_r S_{298}^\circ - T \Delta_r C_P \ln \frac{T}{298,15};$$

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ - T \Delta_r C_P \left(\ln \frac{T}{298,15} + \frac{298,15}{T} - 1 \right);$$

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ - T \Delta_r C_P M_0. \quad (11.65)$$

Значения величины

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,15} + \frac{298,15}{T} - 1$$

при различных температурах приводятся в справочниках (напр., табл. 45, стр. 92 [9]).

Число операций, необходимое для расчета стандартной энергии Гиббса реакции на основе уравнений (11.62) и (11.63), значительно сокращается при использовании метода Темкина – Шварцмана.

11.11. Вычисление стандартной энергии Гиббса и константы равновесия химической реакции по методу Темкина – Шварцмана

Для вычисления энергии Гиббса реакции используется уравнение Гиббса-Гельмгольца в виде

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right)_P = - \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}. \quad (11.66)$$

Разделим переменные в уравнении (11.66) и проинтегрируем полученное выражение в интервале от 298,15 К до T , в результате получим:

$$\int_{298}^T d \frac{\Delta_r G^\circ}{T} = - \int_{298}^T \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} dT; \quad (11.67)$$

$$\frac{\Delta_r G_T^\circ}{T} - \frac{\Delta_r G_{298}^\circ}{298,15} = - \int_{298}^T \frac{\Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_P^\circ dT}{T^2} dT =$$

$$= - \int_{298}^T \frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{T^2} dT - \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta_r C_P^\circ dT;$$

$$\frac{\Delta_r G_T^\circ}{T} = \frac{\Delta_r G_{298}^\circ}{298,15} + \frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{T} - \frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{298,15} - \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta_r C_P^\circ dT;$$

$$\Delta_r G_T^\circ = \left(\Delta_r G_{298}^\circ - \Delta_r H_{298}^\circ \right) \frac{T}{298,15} + \Delta_r H_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta_r C_P^\circ dT. \quad (11.68)$$

Учтем, что

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{298}^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ - 298,15 \cdot \Delta_r S_{298}^\circ, \\ -\Delta_r S_{298}^\circ &= \frac{(\Delta_r G_{298}^\circ - \Delta_r H_{298}^\circ)}{298,15},\end{aligned}\quad (11.69)$$

$$\begin{aligned}\int_{298}^T \Delta_r C_p^\circ dT &= \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2})dT, \\ \int_{298}^T \Delta_r C_p^\circ dT &= \left[\Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{3}T^3 - \frac{\Delta c'}{T} \right]_{298}^T.\end{aligned}\quad (11.70)$$

Подставим выражения (11.69) и (11.70) в уравнение (11.68):

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \left[\Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{3}T^3 - \frac{\Delta c'}{T} \right]_{298}^T. \quad (11.71)$$

Значения Δa , Δb , Δc и $\Delta c'$ не зависят от температуры, поэтому после интегрирования получаем

$$\begin{aligned}\Delta_r G_T^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ - T \left[\Delta a \left(\ln \frac{T}{298,15} + \frac{298,15}{T} - 1 \right) + \right. \\ &\left. \Delta b \left(\frac{(T - 298,15)^2}{2T} \right) + \Delta c \left(\frac{T^2}{6} + \frac{8834500}{T} - 44450 \right) + \Delta c' \left(\frac{(T - 298,15)^2}{177800T^2} \right) \right].\end{aligned}$$

Выражения, стоящие при Δa , Δb , Δc и $\Delta c'$, зависят только от температуры, обозначаются M_0 , M_1 , M_2 и M_{-2} соответственно и могут быть вычислены заранее, что и сделали Темкин и Шварцман. Значения этих коэффициентов при различных температурах приводятся в справочниках физико-химических величин (напр., табл. 45, стр. 92 [9]). Окончательное выражение для расчетов имеет вид:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta c'M_{-2}). \quad (11.72)$$

11.12. Вычисление стандартной энергии Гиббса и константы равновесия химической реакции с помощью функции приведенной энергии Гиббса

Стандартной приведенной энергией Гиббса (стандартным приведенным термодинамическим потенциалом) называется функция

$$\Phi_T^\circ = -\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \quad \text{или} \quad \Phi_T^{\circ'} = -\frac{G_T^\circ - H_{298}^\circ}{T}, \quad (11.73)$$

где G_T° – стандартное значение энергии Гиббса при температуре T ;

H_T° и H_{298}° – стандартные значения энтальпии при 0 К и 298,15 К соответственно.

Из соотношения

$$G_T^\circ = H_T^\circ - TS_T^\circ$$

следует, что при $T = 0$ К

$$G_0^\circ = H_0^\circ.$$

Числовые значения стандартных энергий Гиббса и энтальпии при 0 К неизвестны, поэтому на практике обычно используют разности

$$G_T^\circ - G_0^\circ = G_T^\circ - H_0^\circ,$$

которые могут быть определены экспериментальным или расчетным путем. Для газов значения приведенной энергии Гиббса вычисляются на основе молекулярных данных методом статистической термодинамики. Для кристаллических веществ расчет этих величин основан на использовании данных по теплоемкости от самых низких температур (порядка 4 – 5 К) до заданной температуры T . Стандартный приведенный термодинамический потенциал рассчитывается по уравнению

$$\Phi_T^\circ = -\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} = -\frac{H_T^\circ - TS_T^\circ - H_0^\circ}{T} = -\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T} + S_T^\circ, \quad (11.74)$$

где

$$H_T^\circ - H_0^\circ = \int_0^T C_P^\circ dT, \quad S_T^\circ = \int_0^T C_P^\circ d \ln T.$$

Вычисленные значения приведенной энергии Гиббса приводятся в справочниках (напр., табл. 50, стр. 102 – 107 [9]).

Связь между стандартной энергией Гиббса реакции и изменением приведенного термодинамического потенциала реагентов определяется следующим выражением:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^\circ &= \Delta_r G_T^\circ - \Delta_r H_0^\circ + \Delta_r H_0^\circ = T \Delta_r \frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} + \Delta_r H_0^\circ, \\ \Delta_r G_T^\circ &= \Delta_r H_0^\circ - T \Delta_r \Phi_T^\circ, \end{aligned} \quad (11.74)$$

где $\Delta_r H_0^\circ$ – стандартная энтальпия реакции при 0 К, равная

$$\Delta_r H_0^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_f H_{0,i}^\circ.$$

Стандартные энтальпии образования веществ при 0 К также приводятся в справочниках (обычно в тех же таблицах, что и приведенные стандартные энергии Гиббса).

С учетом того, что

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K^\circ,$$

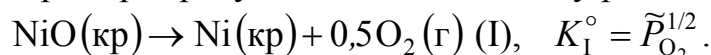
получаем выражение для расчета стандартной константы равновесия

$$\begin{aligned} -RT \ln K^\circ &= \Delta_r H_0^\circ - T \Delta_r \Phi_T^\circ, \\ \ln K^\circ &= -\frac{\Delta_r H_0^\circ - T \Delta_r \Phi_T^\circ}{RT} = -\frac{1}{R} \left(\frac{\Delta_r H_0^\circ}{T} - \Delta_r \Phi_T^\circ \right). \end{aligned} \quad (11.75)$$

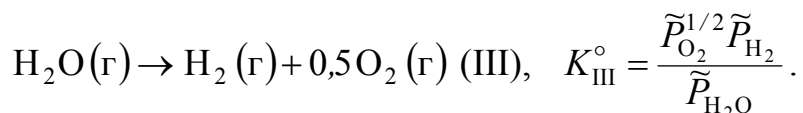
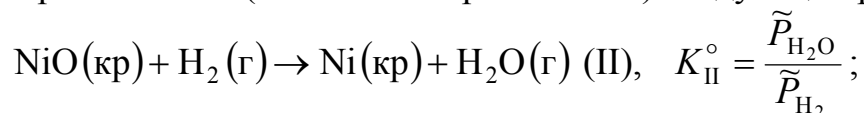
11.13. Расчет константы равновесия методом комбинирования реакций

В данном методе используются свойства функций состояния – их изменение не зависит от промежуточных стадий (реакций), а определяется только конечным и начальным состоянием системы. Следовательно, для нахождения неизвестной стандартной энергии Гиббса данной реакции можно комбинировать другие реакции с известными стандартными энергиями Гиббса так, чтобы в сумме получалась исследуемая реакция.

Разберем пример. Требуется найти константу равновесия реакции



Экспериментальным путем определить константу равновесия данной реакции трудно, поскольку давление кислорода над оксидом никеля при невысоких температурах очень мало. С другой стороны, известны стандартные энергии Гиббса (и константы равновесия) следующих реакций:



Суммируя реакции (II) и (III), получим реакцию (I). Поэтому

$$\Delta_r G_I^\circ = \Delta_r G_{II}^\circ + \Delta_r G_{III}^\circ, \quad (11.76)$$

или

$$\begin{aligned} -RT \ln K_I^\circ &= -RT \ln K_{II}^\circ - RT \ln K_{III}^\circ, \\ \ln K_I^\circ &= \ln K_{II}^\circ + \ln K_{III}^\circ, \\ K_I^\circ &= K_{II}^\circ \cdot K_{III}^\circ. \end{aligned} \quad (11.77)$$

Термодинамические константы равновесия реакций приводятся в справочниках (напр., табл. 41, стр. 63-65 [9]).

11.14. Вычисление равновесного состава реакций, протекающих в идеально-газовой системе

Рассмотрим реакцию



в которой все участники реакции – идеальные газы. Требуется рассчитать равновесный выход продукта реакции при заданных температуре T и давлении P , если исходные вещества взяты в стехиометрическом соотношении (в этих условиях достигается максимальный выход продукта).

Если обозначить число молей C в состоянии равновесия через x , то соответствующие равновесные количества веществ A и B равны $(2 - 2x)$ и $(1 - x)$ соответственно. Суммарное число молей реагентов при равновесии равно

$$(2 - 2x) + (1 - x) + x = 3 - 2x.$$

Тогда равновесные мольные доли веществ определяются выражениями

$$y_A = \frac{2(1-x)}{3-2x}, \quad y_B = \frac{1-x}{3-2x}, \quad y_C = \frac{x}{3-2x},$$

а константа равновесия K_y равна

$$K_y = \frac{y_C}{y_A^2 \cdot y_B} = \frac{x(3-2x)^2}{4(1-x)^3}.$$

С другой стороны, величина этой константы может быть найдена по следующему уравнению:

$$K_y = \frac{K^\circ}{(\tilde{P})^{\Delta\nu}} = K^\circ (\tilde{P})^2. \quad (11.78)$$

Значение стандартной константы равновесия рассчитывается по справочным данным, а давление задается. Таким образом,

$$K_y = K^\circ (\tilde{P})^2 = \frac{x(3-2x)^2}{4(1-x)^3}. \quad (11.79)$$

Остается решить уравнение (11.79) и определить x , а затем и равновесную мольную долю вещества C .

Для практических расчетов рекомендуется использовать таблицу с решениями уравнения закона действующих масс различных типов реакций, приведенную в книге Казанской и Скоблы «Расчеты химических равновесий». По таблице вначале определяем тип исследуемой реакции – в нашем случае это тип XII. Для искомой реакции в таблице приведены следующие уравнения:

$$K = \frac{x(3-2x)^2}{4(1-x)^3 p^2}, \quad \lg K + 2 \lg p = \lg M.$$

С учетом выражения (11.79) очевидно, что

$$K^\circ = K, \quad \tilde{P} = p, \quad K_y = M.$$

По значению

$$\lg M = \lg K_y$$

определяем по таблице величину x для данного типа реакции.

11.15. Химическое равновесие и тепловой закон Нернста

Найдем выражение для зависимости стандартной энергии Гиббса реакции от температуры без привлечения данных по энтропии веществ. В соответствии с уравнением Гиббса-Гельмгольца

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G_T^\circ}{T} \right)_P = - \frac{\Delta_r H_T^\circ}{T^2}, \quad (11.80)$$

а согласно уравнению Кирхгофа

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_0^\circ + \int_0^T C_P^\circ dT. \quad (11.81)$$

Следовательно,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G_T^\circ}{T} \right)_P = - \frac{\Delta_r H_0^\circ + \int_0^T C_P^\circ dT}{T^2}. \quad (11.82)$$

При интегрировании уравнения (11.82) получаем

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_0^\circ - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P^\circ dT + IT. \quad (11.83)$$

Из уравнений (11.81) и (11.83) следует, что для определения стандартных энтальпии и энергии Гиббса реакции при заданной температуре T необходимы следующие данные:

- 1) изменение теплоемкости в ходе реакции в интервале от 0 К до T ;
- 2) тепловой эффект реакции при 0 К;
- 3) постоянная интегрирования I .

Первые два параметра определяются по термохимическим данным для реагирующих веществ. Константу I можно рассчитать на основе определенной опытным путем стандартной константы равновесия исследуемой реакции хотя бы при одной температуре (что, как правило, сопряжено с большими экспериментальными трудностями), поскольку

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K^\circ = \Delta_r H_0^\circ - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P^\circ dT + IT.$$

Если значение стандартной энергии Гиббса реакции неизвестно ни при одной температуре, то постоянная I остается неопределенной. Проблема определения константы I , минуя экспериментальное исследование химического равновесия, решается с помощью **теплового закона Нернста**: *кривые зависимостей стандартных энергии Гиббса и энтальпии реакции от температуры для любого химического процесса в конденсированных системах вблизи абсолютного нуля асимптотически приближаются друг к другу, т. е. имеют общую касательную*:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta_r G_T^\circ}{\partial T} \right)_P = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta_r H_T^\circ}{\partial T} \right)_P.$$

Тепловой закон (постулат, или теорема) Нернста и вытекающие из него следствия справедливы только для систем, состоящих из кристаллических, полностью равновесных веществ. Согласно уравнению (11.83) при абсолютном нуле

$$\Delta_r G_0^\circ = \Delta_r H_0^\circ, \quad (11.84)$$

поэтому общая касательная к кривым

$$\Delta_r G_T^\circ = f(T) \text{ и } \Delta_r H_T^\circ = f(T)$$

при $T = 0$ К проходит горизонтально (параллельно оси температур). Следовательно,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta_r G_T^\circ}{\partial T} \right)_P = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta_r H_T^\circ}{\partial T} \right)_P = 0.$$

Поскольку

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G_T^\circ}{\partial T} \right)_P = -\Delta_r S_T^\circ \text{ и } \left(\frac{\partial \Delta_r H_T^\circ}{\partial T} \right)_P = -\Delta_r C_P^\circ,$$

то

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta_r S_T^\circ) = \Delta_r S_0^\circ = -\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta_r G_T^\circ}{\partial T} \right)_P = 0, \quad (11.85)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta_r C_P^\circ) = \Delta_r C_P^\circ(0 \text{ К}) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta_r H_T^\circ}{\partial T} \right)_P = 0. \quad (11.86)$$

При температурах, близких к 0 К, процессы в конденсированных системах протекают без изменения энтропии и теплоемкости. Энтропии кристаллических веществ одинаковы при абсолютном нуле (согласно постулату Планка равны нулю).

Рассмотрим еще некоторые следствия из теоремы Нернста.

1) Константа интегрирования I для реакций между кристаллическими веществами равна нулю:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_0^\circ - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P^\circ dT .$$

2) Абсолютный нуль температур недостижим, так как

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta_r S_T^\circ) = 0 .$$

При приближении температуры к 0 К изотермические процессы становятся адиабатическими, а поскольку отсутствует теплообмен, то и дальнейшее понижение температуры невозможно.

3) Вблизи абсолютного нуля объем кристаллического вещества не зависит от температуры. Действительно, энтропия вещества при $T \rightarrow 0$ К стремится к постоянной величине, поэтому

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = \lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = \lim_{T \rightarrow 0} \left[- \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \right] = 0 . \quad (11.87)$$

4) Вблизи абсолютного нуля разность изобарной и изохорной теплоемкостей вещества стремится к нулю, поскольку

$$\lim_{T \rightarrow 0} (C_P - C_V) = \lim_{T \rightarrow 0} \left\{ \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right\} = 0 . \quad (11.88)$$

Как показывает опыт и квантовая теория, при $T \rightarrow 0$ К не только разность, но и сами теплоемкости C_P и C_V стремятся к нулю, т. е.

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_P = \lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0 .$$

Вопросы для самоконтроля

1. Кто впервые выдвинул идею обратимости химических реакций?
2. На основании каких фактов была сформулирована идея обратимости химических реакций?
3. Кто является автором закона «действующих масс» и почему он так называется?
4. Что понимают под химическим средством?
5. Почему скорость химической реакции не может служить мерой химического средства?
6. Что предложили принять за меру химического средства Томсен и Бергло?

7. На основании каких термодинамических критериев может проводиться оценка химического сродства?
8. Следует ли химическое равновесие отделять от обычных равновесных термодинамических процессов?
9. Какую величину называют химической переменной? В каких пределах она может изменяться?
10. Для какого значения химической переменной вычисляют изменения термодинамических функций в химических реакциях?
11. С какой целью в химической термодинамике вводят химическую переменную?
12. Запишите общее условие химического равновесия.
13. Чем химические равновесия отличаются от фазовых равновесий?
14. Приведите термодинамический вывод «закона действующих масс»?
15. Чем термодинамическая константа равновесия отличается от эмпирических констант равновесия?
16. Какова связь между различными константами равновесия?
17. От каких факторов зависит константа равновесия химических реакций?
18. Чем определяется форма записи закона действующих масс и величина константы равновесия?
19. Запишите уравнение изотермы химической реакции. Какие предположения сделаны при его выводе?
20. Что понимают под стандартной энергией Гиббса химической реакции?
21. Может ли реакция протекать в прямом направлении, если $\Delta_r G_T^\circ > 0$?
22. Какими данными необходимо располагать для расчета выхода продуктов реакции, протекающей в неидеальных растворах?
23. Применим ли закон действующих масс для гетерогенных реакций? Как он в таких случаях записывается и почему?
24. Приведите примеры реакций, для которых константа равновесия равна относительному давлению пара компонента.
25. Изобразите графически зависимость энергии Гиббса от химической переменной при постоянной температуре.
26. В чем состоят особенности гетерогенных реакций с конденсированными фазами постоянного состава?
27. Запишите математически принцип Ле Шаталье-Брауна.

28. Приведите примеры процессов, в которых принцип Ле Шателье не выполняется.
29. Выведите уравнения изобары и изохоры Вант-Гоффа.
30. От чего зависит величина скорости изменения константы равновесия с температурой?
31. В чем состоит различие температурной зависимости констант равновесия химических реакций и давления насыщенного пара вещества? Проиллюстрируйте ответ графически.
32. Зависит ли состав равновесной смеси в реакциях с идеальными газами от давления?
33. Выведите уравнение Планка-Ван Лаара.
34. Проанализируйте влияние введения инертного газа при постоянном давлении на выход продуктов в реакциях с идеальными газами.
35. На чем основан расчет констант равновесия методом комбинирования реакций?
36. В чем состоят преимущества метода расчета констант равновесия по константам равновесия реакций образования участвующих в данной реакции веществ?
37. Какими данными необходимо располагать для расчета констант равновесия по методу Темкина–Шварцмана?
38. Какую функцию называют приведенной энергией Гиббса?
39. Почему использование приведенных функций предпочтительнее для расчета констант равновесия?
40. Как определяют приведенную энергию Гиббса газообразных и конденсированных веществ?
41. Как определяют стандартные энтальпии образования веществ при нуле Кельвина?
42. Какие экспериментальные факты послужили основой для формулировки Нернстом тепловой теоремы?
43. В чем различие формулировок третьего закона термодинамики Нернста и Планка?
44. Сформулируйте и докажите следствия из теплового закона Нернста.

ГЛАВА 12

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ. ЛЕТУЧЕСТЬ (ФУГИТИВНОСТЬ)

12.1. Летучесть (фугитивность) реальных газов

Реальные газы с увеличением давления перестают подчиняться уравнению состояния идеального газа $PV = nRT$. Более того, при температуре ниже некоторой критической температуры реальные газы при соответствующем повышении давления конденсируются в жидкость и система становится гетерогенной. В настоящее время известно более 150 уравнений состояния таких флюидных систем (флюидные – системы, включающие газообразную и жидкую фазу или одну из них). Наиболее простым из них и качественно правильно передающим поведение реальных газов даже при переходе их в жидкость является уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (12.1)$$

или для n молей газа:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad (12.2)$$

Это уравнение отличается от уравнения Клапейрона-Менделеева двумя поправками: на собственный объем молекул b и на внутреннее давление a/V^2 , определяемое взаимным притяжением молекул газа (a и b – константы, не зависящие от T и P , но разные для различных газов. Из уравнения (12.2) следует, что

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}. \quad (12.3)$$

Для индивидуального идеального газа энергия Гиббса в зависимости от давления при данной температуре вычисляется по формуле

$$G = G(T) + RT \ln \tilde{P}. \quad (12.4)$$

Если газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса, то, во-первых,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \quad (12.5)$$

где V – объем, занимаемый реальным газом. Во-вторых, из уравнения (12.3) для 1 моля газа следует, что

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3},$$

$$dP = -\frac{RT}{(V-b)^2}dV + \frac{2a}{V^3}dV. \quad (12.6)$$

В изотермических процессах

$$dG = VdP, \quad (12.7)$$

$$dG = -RT \frac{VdV}{(V-b)^2} + 2a \frac{dV}{V^2}. \quad (12.8)$$

Интегрирование выражения (12.8) при постоянной температуре приводит к следующему уравнению:

$$G = G(T) - RT \ln(V-b) + \frac{RTb}{V-b} - \frac{2a}{V}, \quad (12.9)$$

где $G(T)$ – константа интегрирования (функция только температуры), поскольку

$$\begin{aligned} -RT \int \frac{VdV}{(V-b)^2} &= -RT \int \frac{(V-b)+b}{(V-b)^2} dV = \\ &= -RT \int \frac{dV}{V-b} - RT \int \frac{b}{(V-b)^2} dV = -RT \ln(V-b) + \frac{RTb}{V-b}. \end{aligned}$$

Химический потенциал i -го компонента в идеально-газовой смеси равен

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{P}_i. \quad (12.10)$$

Уравнение состояния смеси 1 моля реальных газов, подчиняющихся уравнению Ван-дер-Ваальса, можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} P_i &= \frac{x_i RT}{V - x_i b_i} - \frac{x_i^2 a_i}{V^2}, \quad P = \sum_{i=1}^k P_i, \\ P &= RT \sum_{i=1}^k \frac{x_i}{V - x_i b_i} - \frac{1}{V^2} \sum_{i=1}^k x_i^2 a_i, \end{aligned} \quad (12.11)$$

где a_i и b_i – константы уравнения Ван-дер-Ваальса i -го газа; x_i – его мольная доля.

Таким образом, получение в явном виде выражения для энергии Гиббса и химического потенциала реального i -го газа является довольно сложной задачей даже при использовании уравнения Ван-дер-Ваальса. Следовательно, требуется найти общее и достаточно простое ее решение.

Для реального газа можно экспериментально измерить его температуру, давление, объем и рассчитать работу, которую он совершает при изотермическом обратимом изменении (расширении или сжатии) объема

$$W = \int_{P_1}^{P_2} PdV, \quad (12.12)$$

где $P = f(V)$ – зависимость давления от объема для реального газа.

Для идеального газа работа его изотермического расширения (сжатия) вычисляется по формуле

$$W_{\text{ид}} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}, \quad (12.13)$$

поскольку $PV = RT$, $T = \text{const}$. Для реального газа, следовательно, можно записать, что

$$W_{\text{реал}} = RT \ln \frac{f_1}{f_2}, \quad (12.14)$$

где f – некоторое свойство реального газа, которое определяет в таком простом соотношении работу изотермического изменения объема реального газа. Это свойство называют *летучестью* (*фугитивностью*). *Термодинамические соотношения, записанные для идеального газа, становятся справедливыми для реального газа при замене парциального давления на летучесть.*

Итак, для реального газа можно записать (Льюис, 1907):

$$G = G(T) + RT \ln \tilde{f}, \quad (12.15)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{f}_i. \quad (12.16)$$

Для количественных расчетов необходимо указать способы определения летучести газа в конкретных условиях.

Из сопоставления выражений (12.13) и (12.14) можно сделать вывод о том, что *летучесть – это такое давление, которое должна оказывать идеально-газовая система, чтобы производить такое же действие, что и реальная система.* Расчеты показывают, например, что для водорода его летучесть начинает существенно отличаться от давления при давлениях выше 50 атм и при 1000 атм превосходит давление примерно вдвое.

Очевидно, что разность между летучестью и давлением стремится к нулю по мере приближения состояния реального газа к идеальному, то есть при бесконечно малом давлении. Следовательно,

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f}{P} \right) = 1. \quad (12.17)$$

Для характеристики отклонения свойств реального газа от идеального вводится отношение летучести к давлению, которое называется коэффициентом летучести (коэффициентом фугитивности):

$$\gamma = f / P, \quad (12.18)$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} (\gamma) = 1, \quad (12.19)$$

Следует отметить, что для реальных гетерогенных систем летучесть конденсированной фазы равна летучести насыщенного пара, находящегося в равновесии с этой фазой.

12.2. Способы расчета летучести

Для реального газа при $T = \text{const}$ выполняется соотношение

$$dG = VdP, \quad (12.20)$$

где V – объем реального газа. Тогда

$$G = G(T) + RT \ln \tilde{f},$$

$$dG = RT d \ln \tilde{f} = VdP, \quad (12.21)$$

$$d \ln \tilde{f} = \frac{V}{RT} dP, \quad (12.22)$$

$$RT \ln \frac{\tilde{f}}{\tilde{f}_0} = RT \ln \frac{f}{f_0} = \int_{P_0}^P VdP. \quad (12.23)$$

Для аналитического нахождения интеграла, стоящего в правой части выражения (12.23), необходимо знать уравнение состояния реального газа. Если газ подчиняется уравнению состояния Ван-дер-Ваальса, то для 1 моля этого газа при постоянной температуре

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

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3}, \quad dP = -\frac{RT}{(V - b)^2} dV + \frac{2a}{V^3} dV.$$

Тогда

$$RT \ln \frac{f}{f_0} = \int_{P_0}^P VdP = \int_{V_0}^V -\frac{VRT}{(V - b)^2} dV + \int_{V_0}^V \frac{2a}{V^2} dV =,$$

$$= -RT \left[\ln(V - b) - \frac{b}{V - b} \right]_{V_0}^V - \left[\frac{2a}{V} \right]_{V_0}^V,$$

$$RT \ln \frac{f}{f_0} = -RT \left[\ln(V - b) - \ln(V_0 - b) - \frac{b}{V - b} + \frac{b}{V_0 - b} \right] - \left[\frac{2a}{V} - \frac{2a}{V_0} \right]. \quad (12.24)$$

Если давление $P_0 \rightarrow 0$, то $V_0 \rightarrow \infty$ и, следовательно

$$f_0 = P_0 = \frac{RT}{V_0}, \quad V_0 - b = V_0 = \frac{RT}{P_0},$$

$$\frac{b}{V_0 - b} = 0, \quad \frac{2a}{V_0} = 0.$$

В результате выражение (12.24) принимает следующую форму:

$$\begin{aligned}
 RT \ln f - RT \ln f_0 &= -RT \left[\ln(V-b) - \ln \frac{RT}{P_0} - \frac{b}{V-b} \right] - \left[\frac{2a}{V} \right], \\
 RT \ln f - RT \ln f_0 &= -RT \ln(V-b) + RT \ln RT - RT \ln P_0 + \frac{bRT}{V-b} - \frac{2a}{V}, \\
 RT \ln f &= RT \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{bRT}{V-b} - \frac{2a}{V}, \\
 \ln f &= \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}. \tag{12.25}
 \end{aligned}$$

Таким образом, для расчета летучести газа Ван-дер-Ваальса необходимо знать его объем при заданной температуре.

Понятно, что для каждого уравнения состояния реального газа выражение для расчета летучести будет своим и общее число таких выражений равно числу используемых уравнений. Однако можно получить общее выражение для расчета летучести реального газа, воспользовавшись следующей процедурой. Предположим, что *при заданной температуре T измерены молярные объемы реального газа в зависимости от давления*. Полученную зависимость представляем в виде

$$V = \frac{RT}{P} - \alpha, \tag{12.26}$$

где $RT/P = V_{\text{ид}}$ – молярный объем идеального газа при данных T и P ; α – экспериментальная объемная поправка, равная

$$\alpha = \frac{RT}{P} - V = V_{\text{ид}} - V. \tag{12.27}$$

Следовательно,

$$\ln \frac{f}{f_0} = \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P V dP = \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \left(\frac{RT}{P} - \alpha \right) dP = \ln \frac{P}{P_0} - \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \alpha dP. \tag{12.28}$$

Если $P_0 \rightarrow 0$, то $f_0 \rightarrow P_0$ и

$$\begin{aligned}
 \ln f &= \ln P - \frac{1}{RT} \int_0^P \alpha dP, \\
 \ln \frac{f}{P} &= \ln \gamma = -\frac{1}{RT} \int_0^P \alpha dP. \tag{12.29}
 \end{aligned}$$

Интеграл в правой части выражения (12.29) вычисляется аналитически или методом численного интегрирования.

Далее, экспериментально доказано, что при небольших давлениях
 $\alpha \cong \text{const}$,

поэтому

$$\ln \gamma = -\frac{\alpha P}{RT}, \quad \gamma = \exp\left(-\frac{\alpha P}{RT}\right). \quad (12.30)$$

Учтем, что

$$\text{если } x \ll 1, \text{ то } \exp(x) \cong 1 + x.$$

Следовательно,

$$\gamma = 1 - \frac{\alpha P}{RT} = \frac{PV}{RT}, \quad (12.31)$$

поскольку

$$V = \frac{RT}{P} - \alpha, \quad \alpha = \frac{RT}{P} - V,$$

$$\gamma = 1 - \alpha \frac{P}{RT} = 1 - \left(\frac{RT}{P} - V\right) \frac{P}{RT} = 1 - 1 + \frac{PV}{RT} = \frac{PV}{RT} = \frac{P}{P_{\text{ид}}}.$$

Окончательно для расчета летучести при небольших давлениях получаем выражение:

$$f = \gamma P = \frac{P^2 V}{RT} = \frac{P^2}{P_{\text{ид}}}. \quad (12.32)$$

Выражения (12.31) и (12.32) для расчета γ и f дает удовлетворительные результаты при давлениях до 50 – 100 атм.

12.3. Закон соответственных состояний.

Любое уравнение состояния реального газа должно учитывать тот факт, что при некоторой температуре газ может конденсироваться и находиться в равновесии с жидкой фазой. В критической точке жидкая и газообразная фазы становятся тождественными, плотности их совпадают; при $T > T_{\text{кр}}$ система газообразна при любых давлениях. Математический анализ показывает, что при критической температуре на однокомпонентную систему накладываются два дополнительных условия (уравнения связи), а именно:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_{\text{кр}}} = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 V}\right)_{T_{\text{кр}}} = 0. \quad (12.33)$$

Следовательно, правило фаз Гиббса для однокомпонентной системы в критической точке должно быть записано как

$$v = (1 + 2 - \Phi) - 2 = 1 - \Phi. \quad (12.34)$$

Таким образом, в критической точке в однокомпонентной системе находится одна фаза и число степеней свободы равно нулю.

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса можно представить как кубическое относительно объема

$$V^3 - \left(\frac{RT}{P} + b \right) V^2 + \frac{a}{P} V - \frac{ab}{P} = 0, \quad (12.35)$$

поскольку

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

$$PV - Pb + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} - RT = 0, \quad \left[PV - Pb + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} - RT \right] \cdot \frac{V^2}{P} = 0,$$

$$V^3 - bV^2 + \frac{a}{P} V - \frac{ab}{P} - \frac{RT}{P} V^2 = 0, \quad V^3 - \left(\frac{RT}{P} + b \right) V^2 + \frac{a}{P} V - \frac{ab}{P} = 0.$$

В критической точке при $T_{кр}$ и $P_{кр}$ три корня уравнения равны, значит,

$$(V - V_{кр})^3 = 0, \quad (12.36)$$

С учетом выражения (12.35) в критической точке

$$V^3 - \left(\frac{RT_{кр}}{P_{кр}} + b \right) V^2 + \frac{a}{P_{кр}} V - \frac{ab}{P_{кр}} = 0. \quad (12.37)$$

При сравнении коэффициентов, стоящих при одинаковых степенях V в выражениях (12.36) и (12.37), получаем следующие соотношения:

$$3V_{кр} = \frac{RT_{кр}}{P_{кр}} + b, \quad 3V_{кр}^2 = \frac{a}{P_{кр}}, \quad V_{кр}^3 = \frac{ab}{P_{кр}}. \quad (12.38)$$

Следовательно,

$$a = 3P_{кр} V_{кр}^2, \quad (12.39)$$

$$b = \frac{P_{кр} V_{кр}^3}{a} = \frac{P_{кр} V_{кр}^3}{3P_{кр} V_{кр}^2} = \frac{V_{кр}}{3}, \quad (12.40)$$

$$\frac{RT_{кр}}{P_{кр}} = 3V_{кр} - b = 3V_{кр} - \frac{V_{кр}}{3} = \frac{8}{3} V_{кр},$$

$$R = \frac{8 P_{кр} V_{кр}}{3 T_{кр}}. \quad (12.41)$$

Полученные выражения (12.39)-(12.41) для констант a , b и R подставляем в уравнение газа Ван-дер-Ваальса:

$$\begin{aligned}
& \left(P + \frac{3P_{\text{кр}}V_{\text{кр}}^2}{V^2} \right) \left(V - \frac{V_{\text{кр}}}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{P_{\text{кр}}V_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}} T, \\
& \frac{1}{P_{\text{кр}}} \left(P + \frac{3P_{\text{кр}}V_{\text{кр}}^2}{V^2} \right) \cdot \frac{3}{V_{\text{кр}}} \left(V - \frac{V_{\text{кр}}}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{P_{\text{кр}}V_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}} T \cdot \frac{3}{P_{\text{кр}}V_{\text{кр}}}, \\
& \left(\frac{P}{P_{\text{кр}}} + 3 \left(\frac{V_{\text{кр}}}{V} \right)^2 \right) \cdot \left(3 \frac{V}{V_{\text{кр}}} - 1 \right) = 8 \frac{T}{T_{\text{кр}}}. \quad (12.42)
\end{aligned}$$

Введем обозначения:

$$\frac{P}{P_{\text{кр}}} = \pi = P_r, \quad \frac{V}{V_{\text{кр}}} = \omega = V_r, \quad \frac{T}{T_{\text{кр}}} = \tau = T_r, \quad (12.43)$$

где π , ω и τ – приведенные давление, объем и температура. Окончательно получаем следующее выражение:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2} \right) \cdot (3\omega - 1) = 8\tau \quad \text{или} \quad \left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \cdot (3V_r - 1) = 8T_r \quad (12.44)$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенной форме (12.44) не содержит индивидуальных характеристик вещества и является единым для всех газов и жидкостей, которые ему подчиняются. При одинаковых значениях τ и π приведенные объемы ω для различных веществ должны совпадать. *Состояния различных газов или жидкостей с одинаковыми значениями двух приведенных параметров (например, τ и π) называют соответственными. Вещества в соответственных состояниях имеют одинаковые значения различных приведенных термодинамических функций $A/A_{\text{кр}}$ (A – термодинамическая функция) – закон соответственных состояний.*

Следовательно, коэффициенты летучести γ реальных газов при одинаковых значениях приведенных параметров должны быть одинаковыми. Зависимость $\gamma = f(\pi, \tau)$ имеет универсальный характер, вычислена и представляется в справочниках как в виде таблиц, так и графиков. Экспериментально доказано, что закон соответственных состояний справедлив при давлениях примерно до 500 атм. Следует отметить, что при расчете приведенных температуры и давления *водорода, гелия и неона* необходимо вводить поправку:

$$\tau = \frac{T(\text{K})}{T_{\text{кр}}(\text{K}) + 8}, \quad \pi = \frac{P(\text{атм})}{P_{\text{кр}}(\text{атм}) + 8}. \quad (12.45)$$

12.4. Летучесть компонента в смеси реальных газов

Для летучести чистого реального газа выполняется соотношение

$$d \ln \tilde{f} = \frac{V}{RT} dP.$$

Следовательно, для парциальной летучести компонента f_i в смеси реальных газов можно записать:

$$d \ln \tilde{f}_i = \frac{\bar{V}_i}{RT} dP, \quad (12.46)$$

где \bar{V}_i – парциальный объем i -го газа в смеси. Если $T = \text{const}$, то можно провести следующие преобразования:

$$d \ln \tilde{f}_i = \frac{\bar{V}_i}{RT} dP + \frac{V_{\text{ид}}}{RT} dP - \frac{V_{\text{ид}}}{RT} dP, \quad (12.47)$$

где $V_{\text{ид}} = RT/P$ – молярный объем идеального газа при тех же P (общее давление смеси) и T , что и парциальный объем i -го компонента в смеси реальных газов. Далее,

$$RT d \ln \tilde{f}_i = (V_{\text{ид}} + \bar{V}_i - V_{\text{ид}}) dP = \frac{RT}{P} dP + (\bar{V}_i - V_{\text{ид}}) dP, \quad (12.48)$$

$$\int_{P_0}^P RT d \ln \tilde{f}_i = \int_{P_0}^P RT d \ln P + \int_{P_0}^P (\bar{V}_i - V_{\text{ид}}) dP,$$

$$RT \ln \frac{\tilde{f}_i}{\tilde{f}_{0,i}} = RT \ln \frac{f_i}{f_{0,i}} = RT \ln \frac{P}{P_0} + \int_{P_0}^P (\bar{V}_i - V_{\text{ид}}) dP. \quad (12.49)$$

При бесконечно малом давлении P_0 выполняется закон Дальтона:

$$P_{0,i} = P_0 y_i, \quad P_0 = \frac{P_{0,i}}{y_i}, \quad (12.50)$$

где y_i – мольная доля i -го газа. Тогда

$$RT \ln \frac{f_i}{f_{0,i}} = RT \ln \frac{P y_i}{P_{0,i}} + \int_{P_0}^P (\bar{V}_i - V_{\text{ид}}) dP. \quad (12.51)$$

Если $P_0 \rightarrow 0$, то $f_{0,i} \rightarrow P_{0,i}$ и, следовательно,

$$RT \ln f_i = RT \ln P y_i + \int_0^P (\bar{V}_i - V_{\text{ид}}) dP. \quad (12.52)$$

Для непосредственных расчетов уравнение (12.52) использовать сложно, поскольку значения парциального объема i -го газа в широком

интервале температур и давлений обычно неизвестны. На практике поступают следующим образом: принимают, что для смеси газов выполняется закон Амага, и приравнивают парциальный объем компонента смеси молярному объему чистого компонента при том же давлении, что и общее давление смеси:

$$\bar{V}_i = V_i^*, \quad (12.53)$$

тогда

$$RT \ln f_i = RT \ln y_i + \left[RT \ln P - \int_0^P (V_{\text{ид}} - V_i^*) dP \right], \quad (12.54)$$

$$RT \ln f_i = RT \ln y_i + RT \ln f_i^*, \quad (12.55)$$

поскольку согласно уравнению (12.29)

$$\ln f = \ln P - \frac{1}{RT} \int_0^P \alpha dP = \ln P - \frac{1}{RT} \int_0^P (V_{\text{ид}} - V) dP,$$

или с обозначением величин чистого компонента

$$RT \ln f_i^* = RT \ln P - \int_0^P (V_{\text{ид}} - V_i^*) dP,$$

где f_i^* – летучесть чистого i -го газа при давлении, равном общему давлению смеси.

Итак, из уравнения (12.55) следует, что

$$\begin{aligned} \ln f_i &= \ln y_i + \ln f_i^*, \\ f_i &= f_i^* y_i. \end{aligned} \quad (12.56)$$

Летучесть компонента смеси равна летучести чистого компонента при давлении, равном общему давлению смеси, умноженной на мольную долю этого компонента в смеси (правило Льюиса и Рендала). Смеси газов, для которых выполняется это правило, называют идеальными газовыми смесями.

12.5. Расчет константы равновесия в реальных (неидеальных) газовых системах

В газообразных системах, находящихся под достаточно высоким давлением, условие химического равновесия приводит к тому, что

$$\prod_i \tilde{f}_i^{v_i} = K_f^\circ = \varphi(T), \quad (12.57)$$

где \tilde{f}_i – относительная летучесть i -го компонента. Докажем это:

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = 0, \quad \mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \tilde{f}_i, \quad \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_{i=1}^k \nu_i \ln \tilde{f}_i = 0,$$

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \ln \tilde{f}_i = \sum_{i=1}^k \ln \tilde{f}_i^{\nu_i} = \ln \prod_i \tilde{f}_i^{\nu_i} = -\frac{\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\circ(T)}{RT},$$

$$\prod_i \tilde{f}_i^{\nu_i} = K_f^\circ = \exp\left(-\frac{\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\circ(T)}{RT}\right) = \varphi(T).$$

Поскольку

$$\tilde{f}_i = \tilde{f}_i^* y_i = \gamma_i^* \tilde{P} y_i = \gamma_i^* \tilde{P}_i.$$

где γ_i^* – коэффициент летучести i -го газа при давлении, равном общему давлению смеси, то

$$K_f^\circ = K^\circ \prod_i (\gamma_i^*)^{\nu_i} = K^\circ K_\gamma, \quad (12.58)$$

$$K_f^\circ = \prod_i \tilde{f}_i^{\nu_i} = \prod_i (\gamma_i^*)^{\nu_i} \prod_i (\tilde{P})^{\nu_i} \prod_i (y_i)^{\nu_i} = K_\gamma K_y (\tilde{P})^{\Delta\nu}. \quad (12.59)$$

При $P = 1$ атм коэффициенты летучести равны единице, поэтому

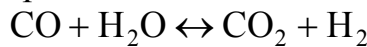
$$K_f^\circ(\tilde{P} = 1) = K^\circ(\tilde{P} = 1) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right). \quad (12.60)$$

Окончательно для реакции в реальной газовой системе получаем

$$K^\circ = K_\gamma K_y (\tilde{P})^{\Delta\nu}. \quad (12.61)$$

Для расчета коэффициентов летучести компонентов удобно пользоваться законом соответственных состояний.

Рассмотрим также вопрос о влиянии давления на состав равновесной газовой системы. Для реакции



изменение числа молей газообразных веществ $\Delta\nu = 0$ и в идеально-газовых условиях давление не влияет на состав равновесной смеси:

$$K^\circ = K_y (\tilde{P})^{\Delta\nu} = K_y = \varphi(T).$$

Однако в реальных условиях с увеличением давления и температуры коэффициенты летучести участников реакции все больше отличаются от единицы и уже $K_\gamma \neq 1$. Например, для данной реакции при $T = 900$ К и $P = 500$ атм $K_{\gamma,500} = 1,44$. Тогда при постоянной температуре 900 К и давлении 500 атм

$$K_f^\circ = K_{y,500} K_{\gamma,500} = 1,44 K_{y,500},$$

а при давлении 1 атм

$$K_f^\circ = K_{y,1} K_{\gamma,1} = K_{y,1}.$$

Следовательно,

$$K_{y,1} = 1,44 K_{y,500},$$

и состав равновесной смеси при увеличении давления сдвигается в сторону исходных веществ (величина K_y уменьшается с увеличением давления).

Вопросы для самоконтроля

1. Какие проблемы возникают при описании термодинамических свойств реальных газов?
2. Почему предложенный Вант-Гоффом путь вычисления термодинамических свойств реальных газов не нашел практического применения?
3. В чем состоит формализм Льюиса описания термодинамических свойств реальных систем?
4. Что понимают под фугитивностью (летучестью) газа? Чему она равна для идеального газа?
5. От каких параметров зависит фугитивность и коэффициент фугитивности?
6. Приведите графические и аналитические методы расчета фугитивности газов.
7. Какие допущения принимают при расчете коэффициента фугитивности по объемной поправке?
8. На чем основан метод расчета коэффициента фугитивности по приведенным параметрам?
9. Как можно рассчитать парциальные фугитивности компонентов в газовой смеси?
10. Сформулируйте правило Льюиса и Рендала для фугитивности компонента в газовой смеси.
11. Каковы особенности расчета равновесий в реальных газовых системах при высоких температурах?
12. Как записывается закон действующих масс для реакций с реальными газами?
13. Какими данными необходимо располагать для расчета равновесного состава в реальной газовой системе при высоком давлении?

ГЛАВА 13

СТАТИСТИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Как отмечалось в первой части пособия, при исследовании макроскопических систем возможны два подхода: термодинамический и статистический.

Первый, термодинамический метод, не учитывает конкретную природу веществ, квантование энергии, не опирается ни на какие модельные представления об атомно-молекулярной структуре вещества, т. е. является феноменологическим (описательным), устанавливающим связи между непосредственно наблюдаемыми величинами.

Второй, статистический метод, основанный на учете строения вещества и квантовых эффектов, позволяет предсказать макроскопическое поведение вещества на основе анализа процессов, происходящих на микроскопическом уровне. Этот метод составляет предмет статистической термодинамики.

Статистическая термодинамика – раздел статистической физики, которая формулирует законы взаимосвязи молекулярных свойств веществ с измеряемыми на опыте макроскопическими характеристиками системы, т. е. статистическая физика изучает свойства макроскопических систем, исходя из свойств образующих систему частиц и их взаимодействия. Наличие однозначной связи молекулярных свойств вещества с термодинамическими характеристиками системы является постулатом, что подтверждается совпадением законов, сформулированных для средних величин в статистической термодинамике с законами феноменологической термодинамики.

Более узкое определение статистической термодинамики может быть сформулировано так: статистическая термодинамика посвящена обоснованию законов термодинамики равновесных систем и вычислению термодинамических функций на основе молекулярных постоянных отдельных частиц. При этом молекулярные параметры (частоты колебаний атомов, межатомные расстояния, моменты инерции и др.) определяются экспериментально или вычисляются методами молекулярной механики.

Статистическая термодинамика устанавливает связь между макроскопическими свойствами системы и свойствами образующих систему частиц, основываясь на законах механики и теории вероятности. Макроскопическая система рассматривается как совокупность частиц, движе-

ние которых описывается уравнениями механики (классической или квантовой). Существенное отличие от механики состоит в том, что механические переменные (координаты и импульсы) выступают как случайные величины, которым присущи определенные вероятности появления при испытаниях. Термодинамические величины интерпретируются либо как средние значения случайных величин (внутренняя энергия, число частиц в открытой системе), либо как характеристики распределения вероятности (температура, энтропия, химический потенциал).

Во 2-ой половине XIX в. Больцманом и Максвеллом была создана статистическая механика, в которой законы движения молекул рассматривались на основе положений математической теории вероятности. На рубеже XIX и XX вв. Гиббс применил положения статистической механики к описанию систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и сформулировал основные законы статистической термодинамики. В начале XX в. эти законы были скорректированы с учетом положений квантовой механики и так возник современный аппарат статистической термодинамики. Статистическая термодинамика имеет не только большое прикладное, но и общенаучное значение. Она позволяет дать наглядное истолкование физического смысла таких фундаментальных положений феноменологической термодинамики как понятие энтропии, второй и третий законы термодинамики, постулат Планка.

Феноменологическая термодинамика построена в результате обобщения многовекового опыта. Основу статистической термодинамики составляют гипотезы и модели.

Основная модель – молекулярно-кинетическая теория вещества. Из основных положений молекулярной механики (классической и квантовой) известно, что молекулы или другие частицы, из которых состоит термодинамическая система, могут иметь разную энергию. Вследствие обмена энергией между частицами в системе поддерживается определенное распределение частиц по энергетическим уровням, что позволяет получить методами статистической термодинамики и квантовой механики некоторый усредненный энергетический уровень, соответствующий системе в целом. Системам, находящимся в различных состояниях, соответствуют разные энергетические уровни. Основная задача статистической термодинамики состоит в количественном описании распределения отдельных частиц или систем по их энергетическим уровням.

Распределение частиц (молекул, атомов, элементарных частиц) по энергетическим уровням рассматривается в статистиках Больцмана, Бозе–Эйнштейна, Ферми–Дирака. Квантовые статистики Бозе–Эйнштейна (частицы бозоны) и Ферми–Дирака (частицы фермионы) применяют к

фотонному, электронному газам и веществам, обладающим низкотемпературной проводимостью. Свойства идеального газа в широком интервале температур описываются статистикой Больцмана. Распределение систем по их энергетическим уровням рассматривается в статистике Гиббса. Метод статистических ансамблей Гиббса является основным при исследовании различных систем многих частиц. Дальнейший прогресс в развитии статистической термодинамики связан с работами Боголюбова, Борна, Грина, Кирквуда, Ивона, положившим начало современному периоду статистической физики. В этих работах, исходя из общего уравнения статистической физики (уравнения Лиувилля) и на основе канонического распределения Гиббса создан метод функций распределения комплекса частиц – метод БГККИ или просто «метод Боголюбова» как его называют в русскоязычной литературе. В настоящем пособии рассматриваются элементы статистики Больцмана и метода канонических ансамблей Гиббса.

Термодинамическая система является макроскопической, состоящей из большого числа частиц (порядка N_A – число Авагадро). Движение отдельной частицы системы описывается уравнениями механики – классической или квантовой, что лежит в основе подразделения статистической термодинамики на классическую и квантовую. Возможны два подхода к определению термодинамических свойств макроскопических систем: методами молекулярной механики и статистической термодинамики. Для определения состояния системы методами молекулярной механики в данный момент времени необходимо решить большое число уравнений движения Гамильтона

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i,$$

где $\dot{q}_i = \frac{\partial q_i}{\partial t}$; $\dot{p}_i = \frac{\partial p_i}{\partial t}$; $H_{(p,q)} = T_{(p,q)} + U_{(q)}$ – функция Гамильтона, равная сумме кинетической $T_{(p,q)}$ и потенциальной энергии $U_{(q)}$ частицы; p_i – импульс частицы; q_i – координата; i относится к числу координат.

Всего таких уравнений будет $2lN$, где l – число степеней свободы частицы, N – число частиц в системе. Переменные p_i , q_i – обобщенные импульсы и координаты называют каноническими переменными или переменными Гамильтона. Если известны начальные значения $p_{0,i}$ и $q_{0,i}$, то решение уравнений движения позволяют определить $H(p,q)$. Развитие вычислительной техники позволяет проинтегрировать уравнения механики для достаточно большого числа частиц, которое можно рассматривать как малую часть макроскопической системы. Макроскопическую систему моделируют путем периодического повторения специально по-

добранного блока молекул. Определенные для такой модели средние значения не являются точными аналогами измеряемых на опыте величин, но наблюдается хорошая сходимость результатов, достаточная для того, чтобы численное решение уравнений механики на ЭВМ стал широко применяться для моделирования свойств. Это метод молекулярной динамики, получивший в последнее время широкое распространение.

В методе статистической термодинамики объектом исследования являются не динамические переменные (q_i, p_i) в данный момент времени, а их плотности вероятности $\rho(q_i, p_i)$, т. е. относительные частоты реализации этих значений (q_i, p_i) при временной эволюции системы.

Предпочтение статистического метода перед методом молекулярной динамики связано не только с трудностями решения уравнений движения для макроскопических систем. Температура и энтропия – основные величины термодинамики, определяющие состояние макроскопической системы, в механике отсутствуют и для их введения потребовались бы дополнительные постулаты. Кроме того, механические процессы одинаково протекают во всех направлениях, обратимы, тогда как реальные процессы имеют направление.

Нахождение плотности вероятности микросостояния (иначе функции распределения вероятности или просто «функции распределения») любой классической или квантовой системы и последующее определение с ее помощью макроскопических параметров системы является основной задачей статистической термодинамики. Для нахождения функции распределения Больцман использовал метод ячеек, а Гиббс – метод статистических ансамблей.

13.1. Макро- и микросостояния системы, фазовое пространство, функция распределения

Для описания равновесного состояния (макросостояния) системы достаточно указать небольшое число макроскопических параметров: 2 для закрытой системы и $K + 2$ для открытой системы (правило Дюгема). Микросостояние системы – это совокупность данных о пространственной конфигурации частиц и распределении энергии между ними, т. е. совокупность динамических (канонических) параметров всех частиц – координат q_i и импульсов p_i . Эту совокупность обобщенных координат и импульсов называют фазой. Следовательно, для описания микросостояния системы необходимо указать значения координат и импульсов всех частиц в данный момент времени. Для геометрического представления микросостояния системы вводят понятие фазового пространства – это

воображаемое евклидово пространство обобщенных импульсов и координат. Число измерений фазового пространства равно удвоенному числу степеней свободы, т. е. числу обобщенных координат q_i и соответствующих этим координатам импульсов p_i . Различают μ -фазовое пространство (от молекула) и Γ -фазовое пространство (от газ) – пространство из N частиц. Для одноатомного газа μ -фазовое пространство шестимерное, Γ -фазовое пространство $6N$ -мерное; для многоатомных молекул Γ -фазовое пространство является $2N$ -мерным.

В классической статистической термодинамике принимается, что переменные q_i, p_i могут быть точно определены в каждый момент времени и могут изменяться непрерывно. Следовательно, фазовое пространство в классическом приближении непрерывно. Каждая точка Γ -фазового пространства изображает микросостояние макросистемы и называется фазовой точкой. Изменение микросостояния системы во времени изобразится траекторией фазовой точки в фазовом пространстве.

Квантово-механическое описание состояния системы носит вероятностный характер, отражающий волновые свойства частиц, так что $dp_i dq_i \geq h$ (принцип неопределенности Гейзенберга). В этом приближении фазовое пространство разделено на ячейки, минимальный объем которых для одноатомного газа в μ -фазовом пространстве равен h^3 ($h = 2\pi\hbar$). Если объем ячейки соответствует одному микросостоянию, то тогда элемент объема Γ -фазового пространства $\Delta\Gamma$, деленный на объем ячейки $\Delta\Gamma/h^{3N}$, будет определять число микросостояний, которым реализуется данное макросостояние системы. Макросостояние будет тем более устойчивым (более вероятным), чем большей совокупностью точек в фазовом объеме оно будет реализовываться, т. е. чем больше микросостояний соответствует данному макросостоянию системы. Число микросостояний, соответствующее заданному макросостоянию системы, называется термодинамической вероятностью (статистическим весом) системы и обозначается символом Ω (или W).

Для определения термодинамической вероятности данного макросостояния Больцман использовал метод ячеек, а Гиббс – метод статистических ансамблей. Ансамбль – это большое, стремящееся к бесконечности, число тождественных (копий) систем, находящихся в различных микросостояниях. Отдельные системы ансамбля изменяются со временем, поэтому изображающие их точки движутся независимо друг от друга по некоторым траекториям, которые не пересекаются. В действительности представляет интерес одна система, а остальные играют вспомогательную роль, представляя копии данной системы, отнесенные к различным моментам времени. Необходимость их рассмотрения вытекает из-за

сложности временного описания движения вдоль фазовой троектории и неопределенности начальных условий. Использование множества систем (копий) ансамбля с различными начальными условиями позволяет применить к ним теорию вероятности и описать макросостояние системы.

Весь ансамбль описывается некоторым распределением в фазовом пространстве, плотность которого называется функцией распределения $\rho(q_i, p_i, t)$ и определяется следующим образом: $\rho(q_i, p_i, t, dpdq)$ – это вероятность того, что система ансамбля находится в элементе объема $dpdq$ вблизи точки (p, q) в момент времени t .

Смысл функции распределения состоит в том, что она определяет статистический вес каждого микросостояния в макросостоянии системы. Функция распределения представляет собой плотность вероятности и нормируется на 1:

$$\iint \rho(q, p) dpdq = 1. \quad (1)$$

Это значит, что сумма вероятностей всех возможных микросостояний равна единице. Если все N частиц разные (различимые), то любая перестановка частиц системы соответствует ее другому состоянию. Следовательно, нормировкой (1) учитываются различные (отличающиеся друг от друга) возможные микросостояния системы. Если же система состоит из одинаковых (неразличимых) частиц, то перестановка частиц не меняет микросостояния, но каждое микросостояние изображается $N!$ различными фазовыми точками. Поэтому число различных микросостояний системы из одинаковых частиц будет равно

$$\frac{1}{N!} \iint \rho(q, p) dpdq = 1, \quad (2)$$

или

$$\frac{1}{N!} \int \rho(q, p) d\Gamma = 1, \quad (3)$$

где интегрирование соответствует суммированию по всем различным микросостояниям системы.

Кроме того, численное значение плотности вероятности $\rho(q, p, t)$ зависит от выбора единиц, используемых для обобщенных импульсов p и координат q . Чтобы нормировка для $\rho(q, p, t)$ соответствовала предельному переходу от квантовой статистики к классической, необходимо в (3) перейти к безразмерному фазовому объему: для одноатомного газа

$$d\Gamma = \frac{d\Gamma}{h^{3N}} = \frac{\prod_{i=1}^N dp_i dq_i}{h^{3N}}, \quad (4)$$

а условие нормировки запишется как

$$\frac{1}{N!h^{3N}} \int \rho(q, p, t) d\Gamma = 1, \quad (5)$$

Тогда среднее значение непрерывной функции координат и импульсов $\Phi(p, q)$ запишется

$$\bar{\Phi}(p, q) = \frac{1}{h^{3N}} \int \Phi(p, q) \rho(q, p) d\Gamma, \quad (6)$$

где интегрирование ведется по всему фазовому пространству.

Реальный смысл введения ансамбля Гиббса и функции распределения плотности вероятности $\rho(q, p)$ состоит в том, что плотность вероятности можно определить, не прибегая к решению уравнений движения всех частиц системы, т. е. перейти от усреднения по времени для отдельно взятой системы к усреднению системы по всему ансамблю. Обоснованность такого перехода формулируется в статистической термодинамике в виде постулатов.

13.2. Основные постулаты статистической термодинамики

Как отмечалось, исходным положением статистической термодинамики как раздела статистической физики является постулат о наличии однозначной связи молекулярных свойств веществ с термодинамическими характеристиками макроскопической системы. Другие основные положения статистической механики основаны на теореме Лиувилля (1838) и эргодической гипотезе Больцмана и Максвелла. Применение теоремы Лиувилля в статистической термодинамике – это обоснование возможности описания движения фазовых точек ансамбля на основе законов механики. Точки фазового пространства, изображающие системы ансамбля, отождествляются с точками воображаемой фазовой жидкости, заполняющей это пространство, движение которой аналогично движению обычной жидкости, т. е. фазовая жидкость несжимаема. Для частиц, движение которых может быть описано уравнением Гамильтона, теорема Лиувилля для стационарного состояния записывается в виде

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_1^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial t} \right) = 0 \quad (7)$$

Для стационарного состояния, которому отвечает термодинамическое равновесие в системе, плотность в каждой точке фазового пространства не зависит от времени:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0,$$

а это означает, что плотность вероятности $\rho(p, q)$ является величиной постоянной вдоль фазовой траектории и не зависит от импульсов и координат p_i и q_i , если последние изменяются в соответствии с уравнением движения.

Второе следствие из теоремы Лиувилля гласит: объем определенной области фазового пространства $\Delta\Gamma$, заключающий некоторое число фазовых точек, не изменяется со временем. Форма объема может изменяться (деформироваться), но величина остается постоянной:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = 0. \quad (8)$$

Из приведенных следствий теоремы Лиувилля, однако, не следует, что плотность вероятности – величина постоянная во всем фазовом пространстве. При движении молекул по законам механики остаются постоянными некоторые функции от импульсов и координат, которые называются интегралами движения, важнейшим из которых является полная энергия. Поэтому из уравнения (8) следует только, что для систем, подчиняющихся общим уравнениям механики в стационарном состоянии, все области Γ -фазового пространства, отвечающие одинаковой энергии, являются равновероятными

$$\rho(p, q)_H = \text{const}$$

и все микросостояния, отвечающие одинаковым значениям общей энергии системы, являются равновероятными. Однако произвольные области фазового пространства будут иметь различные плотности, и функция $\rho(p, q)$ в действительности зависит не от импульсов и координат, а от интегралов движения, и в первую очередь от энергии системы E :

$$\rho(p, q) = \rho(E).$$

Поэтому вывод, что *все микросостояния, совместимые с макросостоянием системы с постоянной энергией, равновероятны, принимается за первый постулат статистической термодинамики.*

Второй постулат статистической термодинамики – среднее по времени (достаточно длительному) значение физически наблюдаемой величины $\Phi(p, q)$ системы равно среднему значению этой величины по ансамблю – следует из эргодической гипотезы Больцмана и Максвелла, согласно которой изображающая точка изолированной системы перед возвращением в исходное положение проходит все совместимые с заданными условиями точки фазового пространства. Иначе, система через достаточно длительное время вернется в исходное состояние, пройдя все другие достижимые состояния (микросостояния), причем достижимость в данном случае ограничена соблюдением закона сохранения энергии

$$E = H(p, q) = \text{const}$$

Эргодическая гипотеза недоказуема. Позже она уточнена П. Эренфест и Т. Афанасьева-Эренфест, заменяющим «возвращение в исходное положение» «приближением в конечном счете сколь угодно близко к каждой точке фазового пространства». Уточнение связано с возможностью существования динамических систем, изображающие точки которых никогда не проникают в достижимые области их фазового пространства. Такие системы относятся к неэргодическим. Таким образом, статистическая термодинамика изучает эргодические системы, которые состоят из большого числа достаточно взаимодействующих частиц.

Второй постулат следует из того, что каждая система ансамбля в течение достаточно длительного времени приходит в соответствии с эргодической гипотезой в состояние каждого другого члена ансамбля. Поэтому усреднение по времени для отдельно взятой системы приводит к одному и тому же результату, что и виртуальное мгновенное усреднение по всему ансамблю системы. Математически это можно представить уравнением

$$\frac{1}{t} \int_0^t \Phi[q(t), p(t)] dt = \iint_{\Gamma} \Phi(p, q) \rho(p, q, t) d\Gamma, \quad (9)$$

$\frac{1}{t} \int_0^t \Phi[q(t), p(t)] dt$ – среднее по времени, достаточно долгое, чтобы изме-

рить термодинамическое свойство $\Phi(p, q)$;

$\iint_{\Gamma} \Phi(p, q) \rho(p, q, t) d\Gamma$ – среднее по ансамблю, среднее значение $\Phi(p, q)$

среди всех систем ансамбля в некоторый момент времени. Необходимо учитывать, что равенство (9), являющимся основным для связи механического описания системы с термодинамическим, имеет смысл только для эргодических систем.

13.3. Подсчет микросостояний по Больцману. Термодинамическая вероятность и энтропия. Статистический характер второго закона термодинамики

Как отмечалось, данному равновесному макросостоянию (при постоянных P, V, T, N) соответствует бесконечно большое число микросостояний, поскольку молекулы находятся в состоянии непрерывного движения и, сталкиваясь, обмениваются импульсами. Однако, если фазовое пространство разделить на отдельные ячейки и допустить, что все молекулы, находящиеся в одной ячейке, имеют одинаковые усредненные зна-

чения координат и импульсов (принадлежат к одному энергетическому уровню), то оказывается, что число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, будет конечной величиной, изменяющейся с изменением макросостояния системы.

В классической статистике Больцмана макросостояние системы (идеальный газ) определяется числом частиц (молекул) в различных ячейках фазового пространства. Для определения микросостояния системы необходимо указать, какие именно молекулы находятся в каждой ячейке, т. е. молекулы (частицы) считаются *различимыми*. Обмен молекулами (частицами) между ячейками фазового пространства при сохранении общего числа частиц в каждой ячейке образует новое микросостояние, но не изменяет макросостояния системы. Обмен местами (перестановки) молекул внутри ячейки не изменяет микросостояния системы. Все микросостояния, совместимые с данным макросостоянием, считаются равновероятными (энергия системы постоянная). Тогда число микросостояний, соответствующее данному макросостоянию, может быть вычислено как число перестановок с повторениями, поскольку перестановки внутри ячейки не считаются:

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i!}, \quad (10)$$

где N – общее число молекул (частиц) в системе; N_1, N_2, \dots, N_i – число частиц в первой, второй и т. д. ячейках фазового пространства. Число микросостояний Ω , соответствующее данному макросостоянию, называется *термодинамической вероятностью* или *статистическим весом*.

Пусть необходимо рассчитать Ω для системы, фазовое пространство которой состоит из 3 ячеек и 9 частиц. Рассмотрим 3 из возможных макросостояний, которые отличаются числом частиц в каждой ячейке:

I макросостояние:

1, ..., 9		
-----------	--	--

II макросостояние:

4,2,3,1	7,6,5	8,9
---------	-------	-----

III макросостояние:

1,2,3	4,5,6	7,8,9
-------	-------	-------

$$\Omega_1 = \frac{9!}{9!} = 1, \quad \Omega_2 = \frac{9!}{4! \cdot 3! \cdot 2!} = 1260, \quad \Omega_3 = \frac{9!}{3! \cdot 3! \cdot 3!} = 1680.$$

Из приведенного примера следует, что максимальное число микросостояний соответствует равновесному распределению частиц по ячейкам фазового пространства, и оно реализуется значительно чаще других.

Рассчитаем термодинамическую вероятность двух макросостояний I моль идеального газа, занимающего объем фазового пространства из двух ячеек:

I макросостояние:

N_A	
-------	--

II макросостояние:

$N_A/2$	$N_A/2$
---------	---------

$$\Omega_1 = \frac{N_A!}{N_A!} = 1, \quad \Omega_2 = \frac{N_A!}{\left(\frac{N_A}{2}\right)! \left(\frac{N_A}{2}\right)!}.$$

Используя формулу Стирлинга

$$\ln N! = N \ln \left(\frac{Ne}{N} \right) = N \ln N - N,$$

где e – основание натурального логарифма, справедливой для больших чисел N , получим:

$$\ln \Omega_1 = 0 \text{ и } \Omega_1 = 1, \\ \ln \Omega_2 = N_A \ln N_A - N_A - 2 \left(\frac{N_A}{2} \ln \frac{N_A}{2} - \frac{N_A}{2} \right) = N_A \ln 2 \text{ и } \Omega_2 = 4,18 \cdot 10^{23}.$$

Статистический характер второго закона термодинамики согласно Больцману состоит в том, что *изолированная система эволюционирует преимущественно в направлении увеличения термодинамической вероятности*. Таким образом, второй закон термодинамики не имеет такого абсолютного значения, как первый закон, так как самопроизвольное образование неравновесных состояний (например, флуктуации плотности газа) не является абсолютно невозможным, но мало вероятным; им соответствует малое число микросостояний и они могут редко реализоваться. Термодинамическая вероятность равновесных состояний обычных макроскопических систем оказывается всегда во много раз большей величиной, чем сумма термодинамических вероятностей всех возможных неравновесных состояний:

$$\Omega_{\text{равн.сост.}} \gg \sum \Omega_{\text{неравн.сост.}}$$

Итак, макроскопическая изолированная система эволюционирует в сторону увеличения термодинамической вероятности, а равновесному состоянию соответствует максимальное значение Ω . Но именно так изменяется и энтропия изолированной системы при переходе из неравновесного в равновесное состояние. Поэтому эти величины должны быть взаимно связаны:

$$S = f(\Omega).$$

Для нахождения вида этой функции рассмотрим две независимые системы с термодинамическими вероятностями Ω_1 и Ω_2 и энтропиями $S_1 = f(\Omega_1)$ и $S_2 = f(\Omega_2)$. Если из этих независимых систем составить сложную систему, то ее вероятность Ω будет равна произведению вероятностей Ω_1 и Ω_2 :

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2. \quad (11)$$

Термодинамическая вероятность Ω представляет собой числитель в выражении математической вероятности P (или символ W)

$$P = \frac{\Omega}{\sum \Omega_i},$$

где $\sum \Omega_i$ – общее число микросостояний системы, соответствующее всем возможным ее макросостояниям. Поэтому к термодинамической вероятности (как и к математической вероятности) применима теорема о вероятности сложного события $\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$.

Энтропия же суммарной системы, как экстенсивное свойство, равна сумме отдельных частей сложной системы

$$S = S_1 + S_2,$$

где $S = f(\Omega)$, $S_1 = f(\Omega_1)$, $S_2 = f(\Omega_2)$. Тогда, с одной стороны,

$$S = f(\Omega) = f(\Omega_1 \cdot \Omega_2).$$

С другой стороны,

$$S = S_1 + S_2 = f(\Omega_1) + f(\Omega_2).$$

Значит,

$$f(\Omega_1 \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2). \quad (12)$$

Прологарифмировав уравнение (11) и умножив на произвольный множитель k , получим

$$k \ln \Omega = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2. \quad (12a)$$

Сравнение уравнений (12) и (12a) показывает, что энтропия является логарифмической функцией термодинамической вероятности:

$$S = k \ln \Omega, \quad (13)$$

где k – постоянная величина с размерностью энтропии. Планк показал, что этот результат может быть получен методом функционального анализа.

Уравнение (13), устанавливающее связь между энтропией и термодинамической вероятностью, называется *формулой Больцмана*. Больцман в 1886 г. писал, что «... каждому распределению энергии соответствует количественно определяемая вероятность. Так как она в практически важнейших случаях совпадает с величиной, названной Клаузиусом **энтропией**, то мы считаем нужным обозначить ее тем же названием». Фор-

мула Больцмана (13) была получена в таком виде Планком и лежит в основе статистической термодинамики.

Постоянная k в формуле (13) является произвольной, но ее следует выбрать так, чтобы энтропия, определяемая по формуле Больцмана (13), совпадала с термодинамической энтропией. В качестве примера рассмотрим изотермическое расширение 1 моль идеального газа от объема V_1 до объема $V_2 = 2V_1$. Изменение термодинамической энтропии рассчитывается по формуле

$$\Delta S_{\text{термодин}} = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{2V_1}{V_1} = R \ln 2,$$

а изменение энтропии по формуле Больцмана – по выражению

$$\Delta S_{\text{статистич}} = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1},$$

где Ω_2 – термодинамическая вероятность 1 моль идеального газа, равномерно распределенного по двум одинаковым ячейкам, Ω_1 – термодинамическая вероятность 1 моль идеального газа, находящегося только в ячейке 1. Согласно уравнению (10)

$$\Omega_2 = \frac{N_A!}{\left(\frac{N_A}{2}\right)! \left(\frac{N_A}{2}\right)!} \quad \text{и} \quad \Omega_1 = \frac{N_A!}{N_A!} = 1$$

Используя формулу Стирлинга (см. раздел 13.3), получаем

$$\ln \Omega_2 = N_A \ln N_A - N_A - 2 \left(\frac{N_A}{2} \ln \frac{N_A}{2} - \frac{N_A}{2} \right) = N_A \ln 2.$$

Тогда

$$\Delta S_{\text{статистич}} = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = k N_A \ln 2.$$

Поскольку

$$\begin{aligned} S_{\text{статистич}} &= S_{\text{термодин}}, \\ \Delta S_{\text{статистич}} &= \Delta S_{\text{термодин}}, \end{aligned}$$

то

$$\begin{aligned} k N_A \ln 2 &= R \ln 2, \\ k &= R / N_A = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Постоянная k называется постоянной Больцмана и является одной из универсальных физических констант.

При использовании квантовой механики статистическая механика Больцмана дополняется следующими положениями. Каждая ячейка фазового пространства отождествляется с энергетическим уровнем молеку-

лы. Возможный набор энергетических уровней (энергий молекул) получают из решения уравнения Шредингера, которое позволяет определить энергетические уровни не только поступательного, но и вращательного, колебательного движения и движения электронов в молекуле. Квантовая механика значительно расширяет возможности статистической термодинамики, не отменяя основополагающих понятий о фазовом пространстве и об ячейках фазового пространства. Согласно квантовой механике одной и той же величине энергии молекулы может соответствовать несколько собственных волновых функций Ψ , отражающих различные квантовые состояния. Например, одной и той же величине вращательной энергии $\varepsilon_{\text{вращ}}$ могут соответствовать $2j + 1$ волновых вращательных функций $\Psi_{\text{вращ}}$, т. е. $2j + 1$ квантовых состояний, каждое из которых отличается от другого ориентацией оси вращения молекулы во внешнем электромагнитном поле (j – вращательное квантовое число, $j = 0, 1, 2, \dots, \infty$). Число квантовых состояний, соответствующих данному энергетическому уровню, называется статистическим весом энергетического уровня или степенью вырождения и обозначается g_i . Молекула на энергетическом уровне ε_i может иметь g_i квантовых состояний, т. е. существует g_i способов «размещения» молекул на i -м уровне. Если на этом уровне находится N молекул, то число способов их размещения по g_i квантовым состояниям равно g_i^N .

Каждое перераспределение молекул по квантовым состояниям на данном энергетическом уровне при сохранении их общего числа на этом уровне образует новое микросостояние. Поэтому для системы, состоящей из различных частиц, термодинамическая вероятность будет определяться уравнением

$$\Omega = \prod \left(\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \right) N!, \quad (14)$$

где N – общее число молекул (частиц) в системе, N_i – число молекул на i -м энергетическом уровне. Оператор \prod – произведение, взятое по всем энергетическим уровням. Формула (14) применима к описанию локализованных систем, частицы которых не совершают поступательного движения (закреплены в узлах кристаллической решетки) и считаются различимыми. Для нелокализованных систем, состоящих из одинаковых, неразличимых частиц (идеальный газ), термодинамическая вероятность рассчитывается по уравнению

$$\Omega = \prod \left(\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \right), \quad (15)$$

которое учитывает различимость частиц только по отношению к перестановкам между различными квантовыми состояниями на одном и том же энергетическом уровне. Уравнение (15) применимо к системам из дelokализованных, неразличимых частиц, способных совершать все виды движения. Формула Больцмана для таких систем запишется

$$S_{(\text{неразлич})} = k \ln \prod \left(\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \right), \quad (16)$$

Для систем, состоящих из различных (локализованных) частиц, формула Больцмана запишется как

$$S_{(\text{различ})} = k \ln \prod \left(\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \right) N!, \quad (17)$$

Используя формулу Стирлинга, уравнения (16) и (17) можно записать следующим образом:

$$S_{(\text{неразлич})} = k \left[\sum (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i) \right], \quad (18)$$

$$S_{(\text{различ})} = k \left[N \ln N + \sum (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i) \right], \quad (19)$$

13.4. Закон Больцмана распределения молекул по уровням энергии

Закон распределения молекул по уровням энергии в равновесных системах используется во многих разделах физики и физической химии. Рассмотрим изолированную равновесную систему, состоящую из очень большого числа молекул идеального газа (N порядка N_A). Предположим, что все молекулы идентичны, но могут обладать различными уровнями энергии $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i$, где ϵ_i – полная энергия молекулы, принадлежащей i -му уровню. Удобно в статистических расчетах термодинамических функций использовать избыточную энергию над нулевой $\epsilon_i = \epsilon_i - \epsilon_0$. Распределение молекул по энергиям дается указанием чисел молекул, обладающих соответствующей энергией ϵ_i : N_0 молекул обладают энергией ϵ_0 , $N_1 - \epsilon_1$, $N_2 - \epsilon_2$ и т.д.

В изолированной системе общее число молекул будет равно

$$N = \sum N_i,$$

а общая полная внутренняя энергия системы –

$$U = \sum (\epsilon_i + \epsilon_0) N_i = \epsilon_0 \sum N_i + \sum \epsilon_i N_i$$

где $\epsilon_0 \sum N_i = U_0$ – нулевая внутренняя энергия системы (энергия системы при 0 К). Внутренняя энергия системы, отсчитанная от нулевой энергии U_0 , равна сумме

$$U - U_0 = \sum \epsilon_i N_i,$$

однако отдельные числа частиц могут меняться. В равновесной изолированной системе число молекул, внутренняя энергия и энтропия постоянны, поэтому их дифференциалы равны нулю:

$$d\left(\sum N_i\right) = \sum dN_i = 0, \quad d(U - U_0) = 0, \quad dS = 0, \\ \sum \varepsilon_i dN_i = 0, \text{ так как } \varepsilon_i = \text{const для } i\text{-го уровня.}$$

Дифференцирование уравнений (18) и (19) для $S_{(\text{неразлич})}$ и $S_{(\text{различ})}$ приводят к одинаковому результату, поскольку $k \ln N!$ или $N \ln N$ – величины постоянные. Если учесть, что и статистический вес g_i энергетического уровня i есть также величина постоянная, то получим

$$\frac{dS}{k} = \sum (\ln g_i - \ln N_i) dN_i = 0 \quad (20)$$

Для нахождения N_i как функции ε_i и g_i необходимо решить систему следующую уравнений:

$$\sum \left(\ln \frac{N_i}{g_i} + 1 \right) dN_i = 0 \quad (21)$$

$$\sum dN_i = 0 \quad (22)$$

$$\sum \varepsilon_i dN_i = 0. \quad (23)$$

В уравнении (21) не все переменные N_i являются независимыми, поскольку числа молекул связаны уравнениями (22) и (23). Поэтому независимыми можно считать все переменные N_i , кроме двух. Чтобы освободиться от зависимых переменных, используют метод неопределенных множителей Лагранжа. Умножают уравнение (22) и (23) соответственно на произвольные величины λ и μ и суммируют с уравнением (21):

$$\sum \left(\ln \frac{N_i}{g_i} + 1 + \lambda + \mu \varepsilon_i \right) dN_i = 0 \quad (24)$$

Произвольные множители подбирают так, чтобы два из коэффициентов при dN_i в уравнении (24) обратились в нуль. Пусть, например,

$$\ln \frac{N_1}{g_1} + 1 + \lambda + \mu \varepsilon_1 = 0 \quad \text{и} \quad \ln \frac{N_2}{g_2} + 1 + \lambda + \mu \varepsilon_2 = 0.$$

Тогда в сумме (24) все оставшиеся слагаемые будут содержать независимые переменные dN_i и общее равенство (24) будет равно нулю, если каждый из остальных $i - 2$ коэффициентов равен нулю, так как dN_i по определению не равен нулю. Поэтому для равновесной изолированной системы из N слабозаимодействующих частиц (идеальный газ) каждый коэффициент при dN_i в уравнении (24) равен нулю:

$$\ln \frac{N_i}{g_i} + 1 + \lambda + \mu \varepsilon_i = 0, \quad (25).$$

или

$$\ln \frac{N_i}{g_i} = -(1 + \lambda) - \mu \varepsilon_i \quad (26).$$

Выполнив потенцирование уравнения (26), получим

$$N_i = g_i e^{-(1+\lambda)} e^{-\mu \varepsilon_i} \quad (27).$$

Для нахождения неопределенного множителя λ суммируем уравнение (27) по N_i :

$$N = \sum N_i = e^{-(1+\lambda)} \sum g_i e^{-\mu \varepsilon_i},$$

откуда

$$e^{-(1+\lambda)} = \frac{N}{\sum g_i e^{-\mu \varepsilon_i}}, \quad (28)$$

и уравнение (27) с учетом (28) запишется

$$N_i = \frac{N g_i e^{-\mu \varepsilon_i}}{\sum g_i e^{-\mu \varepsilon_i}} \quad (29)$$

Выражение (29) представляет собой закон распределения молекул по энергиям (закон Больцмана), однако с неопределенным множителем μ . Для определения этого множителя сначала логарифмируют уравнение (29), а затем умножают на N_i и проводят суммирование, в результате получается следующее выражение:

$$\sum N_i \ln N_i = \sum N_i \ln N + \sum N_i \ln g_i - \sum N_i \mu \varepsilon_i - \sum N_i \ln \sum g_i e^{-\mu \varepsilon_i}. \quad (30)$$

Последнее уравнение можно записать в таком виде:

$$-\sum N_i \ln N_i + \sum N_i \ln N + \sum N_i \ln g_i = \sum N_i \mu \varepsilon_i + \sum N_i \ln \sum g_i e^{-\mu \varepsilon_i}. \quad (31)$$

Если учесть, что левая часть равенства (31) согласно уравнению (19) равна S/k , поскольку

$$\sum N_i \ln N = N \ln N,$$

а

$$\sum N_i \mu \varepsilon_i = \mu \sum N_i \varepsilon_i = (U - U_0) \mu$$

то соотношение (31) можно представить в виде:

$$\frac{S}{k} = \mu(U - U_0) + N \ln \sum g_i e^{-\mu \varepsilon_i}, \quad (32)$$

где S – энтропия системы из N молекул, $U - U_0$ – внутренняя энергия системы, избыточная над нулевой энергией. Но

$$dU = TdS - PdV$$

и при $V = \text{const}$

$$(\partial U / \partial S)_V = T.$$

Продифференцировав уравнение (32) по энтропии при $V = \text{const}$, считая слагаемое $N \ln \sum g_i e^{-\mu \varepsilon_i}$ не зависящим от S , получим

$$\frac{1}{k} = \mu \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \mu T.$$

Следовательно,

$$\mu = 1/kT,$$

а уравнение (32) принимает вид

$$\frac{S}{k} = \frac{1}{kT} (U - U_0) + N \ln \sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \quad (33)$$

С учетом определения множителя μ закон Больцмана распределения молекул по энергиям записывается в следующем виде

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} \quad (34)$$

и формулируется так: для молекулярных равновесных систем число молекул, обладающих энергией ε_i , пропорционально множителю (фактору)

Больцмана $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$.

13.5. Молекулярная сумма по состояниям и ее связь с термодинамическими функциями

Запишем закон Больцмана распределения молекул по энергиям в следующем виде:

$$N_i = \frac{N g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} \quad (35)$$

Величину $\sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ обозначают Q и называют молекулярной суммой по состояниям или статистической суммой молекулы. В развернутом виде сумма по состояниям отдельной молекулы записывается так

$$Q = \sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} + g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + g_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} + \dots + g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \quad (36)$$

где суммирование ведется по всем возможным энергетическим уровням молекулы; ε_0 – энергия нулевого уровня, т. е. энергия молекулы с наибо-

лее низкой энергией при 0 К; g_0 согласно квантовой механике равен единице ($g_0 = 1$). Если уравнение (35) представить в виде

$$\frac{Q}{N} = \frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{N_i}, \quad (37),$$

то из него следует, что сумма по состояниям так относится к общему числу молекул, как множитель (фактор) Больцмана, умноженный на g_i , относится к числу молекул с энергией ε_i . Следовательно, сумму по состояниям можно рассматривать как обобщенный множитель Больцмана, характеризующий общее число молекул данного типа в системе.

Сумма по состояниям молекулы – безразмерная величина и позволяет в удобной математической форме представить распределение энергии между молекулами в системе. Значение Q зависит от температуры, массы и структуры молекулы, объема системы, характера системы и является функцией состояния. Сумма по состояниям Q – не абсолютная величина, так как зависит от уровня отсчета энергии ε_0 . С помощью сумм по состояниям молекулы в статистической термодинамике устанавливается связь между микроскопическими свойствами молекул и термодинамическими свойствами макроскопических систем. Проще всего эта связь устанавливается для идеального газа. При невысоких давлениях и в значительном интервале температур уравнения, полученные для идеального газа, могут применяться и для реальных газов, что имеет большое практическое значение.

Для вычисления внутренней энергии идеального газа продифференцируем сумму по состояниям молекулы (36) по температуре при постоянном объеме:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right)_V = \frac{1}{kT^2} \sum \varepsilon_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}},$$

или

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{kT^2} \sum \varepsilon_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (38)$$

Разделив уравнение (38) на Q и с учетом того, что по уравнению (37)

$$\frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{Q} = \frac{N_i}{N}, \quad (37)$$

получим

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{NkT^2} \sum \varepsilon_i N_i. \quad (39)$$

Поскольку

$$\sum \varepsilon_i N_i = U - U_0,$$

то для $N = N_A$ уравнение (39) запишется в виде

$$U - U_0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V \quad (40)$$

так как $N_A k = R$.

Энергию молекулы в приближении Борна – Оппенгеймера можно представить как сумму независимых составляющих: поступательной, вращательной и колебательной энергий, энергий электронов и ядер –

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вращ}} + \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{эл}} + \varepsilon_{\text{яд}}. \quad (41)$$

Если полагать, что внутриядерная энергия в химических реакциях не изменяется, то ее можно не учитывать. В сумме (41) все члены, кроме первого, представляют внутримолекулярную энергию $\varepsilon_{\text{внутр}}$, поэтому энергию молекулы можно представить и в виде суммы двух вкладов:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{внутр}}.$$

Каждому виду движения молекулы соответствует свой набор энергетических уровней и статистических весов, т. е. своя сумма по состояниям. Поэтому уравнение (40) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} U - U_0 &= U_{\text{пост}} + (U - U_0)_{\text{внутр}} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial T}\right)_V + RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{внутр}}}{\partial T}\right)_V = \\ &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{пост}} Q_{\text{внутр}}}{\partial T}\right)_V \end{aligned} \quad (42)$$

Как следует из уравнений (40)–(42) суммы по состояниям обладают свойством мультипликативности (перемножаются):

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{внутр}}$$

или

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вращ}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}}. \quad (43)$$

Связь суммы по состояниям молекулы с энтропией получим, подставив выражение (40) для разности $U - U_0$ в уравнение (33):

$$\frac{S}{k} = \frac{1}{kT} (U - U_0) + N \ln \sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = \frac{1}{kT} RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + N \ln Q,$$

и для $N = N_A$

$$S = RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + R \ln Q. \quad (43)$$

По уравнению (43) вычисляется энтропия локализованных систем, частицы которых различимы и не совершают поступательного движения (кристаллические тела).

Чтобы получить связь энтропии с суммой по состояниям для нелокализованных систем (идеальный газ), используют формулу Больцмана (18) для энтропии неразличимых частиц

$$S_{(\text{неразлич})} = k \left[\sum (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i) \right],$$

Подставив в это уравнение выражение N_i из закона Больцмана (29), после соответствующих преобразований получаем

$$S_{\text{нелок}} = RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + R \ln \frac{Qe}{N_A} \quad (44)$$

По уравнению (44) рассчитывается энтропия одноатомного идеального газа и поступательная составляющая энтропии многоатомного газа

$$S_{\text{пост}} = RT \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V + R \ln \frac{Q_{\text{пост}} e}{N_A} \quad (45)$$

Для внутренних видов движения составляющие энтропии молекулы вычисляются по уравнению (43) как для локализованных частиц, т. е. частиц, не совершающих поступательного движения:

$$S_{\text{внутр}} = RT \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{внутр}}}{\partial T} \right)_V + R \ln Q_{\text{внутр}}. \quad (46)$$

Уравнения, связывающие сумму по состояниям молекулы с другими термодинамическими функциями, выводят, используя общие термодинамические соотношения. При этом вычисляются не абсолютные величины энергий Гиббса и Гельмгольца, а избыточные: $G_T - H_0$, $A_T - U_0$ (при 0 К $H_0 = U_0 = G_0 = A_0$). Чтобы получить уравнения для вычисления энергии Гиббса и других функций идеального газа, необходимо в фундаментальные уравнения термодинамики подставить статистические аналоги внутренней энергии и энтропии и при этом учесть, что для идеального газа $PV = RT$. Для энергии Гиббса

$$\begin{aligned} G_T - H_0 &= U_T - U_0 + PV - TS_T, \\ G_T - H_0 &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + RT - T \left[RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + R \ln \frac{Qe}{N_A} \right] = -RT \ln \frac{Q}{N_A} \\ G_T - H_0 &= -RT \ln \frac{Q}{N_A}. \end{aligned} \quad (47)$$

Для энергии Гельмгольца

$$\begin{aligned}
 A_T - U_0 &= U_T - U_0 - TS_T, \\
 A_T - H_0 &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V - T \left[RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + R \ln \frac{Qe}{N_A} \right] = -RT \ln \frac{Qe}{N_A} \\
 A_T - U_0 &= -RT \ln \frac{Qe}{N_A}.
 \end{aligned} \tag{48}$$

Для энтальпии

$$\begin{aligned}
 H_T - H_0 &= U_T - U_0 + PV = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + RT = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_P \\
 H_T - H_0 &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_P.
 \end{aligned} \tag{49}$$

Для изохорной теплоемкости

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V \tag{50}$$

Приведенная энергия Гиббса рассчитывается по формуле

$$\Phi_T^\circ = -\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} = R \ln \frac{Q}{N_A} \tag{51}$$

Таким образом, статистическая термодинамика Больцмана при использовании квантовой механики позволяет вычислять термодинамические функции и нелокализованных систем (идеального газа).

13.6. Каноническое распределение Гиббса

Метод ансамблей Гиббса оказался наиболее удобным для вычисления средних значений термодинамических функций макроскопических систем, находящихся в равновесии. Различают три вида ансамблей Гиббса:

1. Микроканонический ансамбль – обозначают $\{U, V, N\}_{\text{const}}$ – соответствует изолированной системе.

2. Канонический ансамбль – обозначают $\{T, V, N\}_{\text{const}}$ – соответствует закрытой системе (система в термостате).

3. Большой канонический ансамбль – обозначают $\{T, V, \mu\}_{\text{const}}$ – соответствует открытой системе с постоянным химическим потенциалом μ .

В зависимости от условий, в которых находится система, различают микроканонические средние и канонические средние значения величин. Микроканонические средние вычисляются для систем с постоянной энергией, а канонические средние – для систем с постоянной температурой.

рой. В отличие от изолированных систем, где все микросостояния равновероятны, у систем в термостате микросостояния уже не будут равновероятными, а будут зависеть от энергии макросостояния системы. Система в термостате может находиться в разных энергетических состояниях (макросостояниях) с энергией E_1, E_2, \dots, E_i с соответствующими статистическими весами $\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_i$. Таких энергетических уровней у реальной системы может быть очень много и они близки друг к другу. Для нахождения вероятности p_i реализации одного i -го микросостояния, принадлежащего к энергетическому уровню системы E_i , используют канонический ансамбль Гиббса из M идентичных систем, погруженных в термостат. Эти M систем будут находиться в различных квантовых состояниях с различными энергиями. Пусть M_i – среднее число систем ансамбля, находящихся в i -м микросостоянии. Тогда вероятность этого микросостояния p_i будет равна

$$p_i = \frac{M_i}{M},$$

причем

$$\sum_i p_i = 1, \quad (52),$$

где суммирование ведется по всем возможным микросостояниям.

В каноническом ансамбле вероятности микросостояний, принадлежащих системам с разной энергией, не одинаковы и будут зависеть от энергии системы. В каноническом ансамбле системы находятся не только в различных микросостояниях, но могут реализовываться и различные макросостояния с разными энергиями из-за взаимодействия с термостатом. При $\{T, V, N\}_{\text{const}}$ энергия Гельмгольца A минимальна и имеет постоянное значение.

Пусть одна из систем ансамбля имеет избыточную по отношению к энергии E_0 (при 0 К) энергию E_n и энтропию $S_n = k \ln \Omega_n$ (53). Полагая, что внутренняя энергия системы $U - U_0$ с энтропией S_n равна E_n , запишем

$$A = U - U_0 - TS = E_n - TS_n, \quad S_n = \frac{E_n - A}{T}. \quad (54)$$

С использованием формулы Больцмана (53) уравнение (54) принимает вид

$$\Omega_n = e^{\frac{E_n - A}{kT}}. \quad (55)$$

Для другого макроскопического состояния с энергией E_m статистический вес (термодинамическая вероятность) определяется аналогично:

$$\Omega_m = e^{\frac{E_m - A}{kT}}. \quad (56)$$

Так как все микросостояния, принадлежащие макросостоянию с энергией E_n , равновероятны, то вероятность одного из них будет равна

$$p_{i,n} = \frac{1}{\Omega_n}. \quad (57)$$

Аналогично определяется вероятность микросостояния, принадлежащего макросостоянию с энергией E_m :

$$p_{i,m} = \frac{1}{\Omega_m}. \quad (58)$$

Подставив в равенства (57) и (58) значения Ω_n и Ω_m из выражений (55) и (56) соответственно, получаем

$$p_{i,n} = e^{\frac{(A-E_n)}{kT}}, \quad (59)$$

$$p_{i,m} = e^{\frac{(A-E_m)}{kT}}, \quad (60)$$

т. е. вероятность реализации каждого из микросостояний зависит от энергии макросостояния, к которому оно принадлежит. Поэтому, опуская второй индекс у вероятности, уравнения (59) и (60) запишутся в общем виде

$$p_i = e^{\frac{(A-E_i)}{kT}}. \quad (61)$$

Энергия Гельмгольца канонического ансамбля $\{T, V, N\}_{\text{const}}$ – величина постоянная. Обозначив

$$e^{\frac{A}{kT}} = C, \quad (62)$$

получим уравнение (61) в виде

$$p_i = Ce^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (63)$$

Соотношения (61)–(63) называются *каноническим распределением Гиббса*. Из канонического распределения Гиббса следуют распределения Максвелла–Больцмана, Бозе–Энштейна и Ферми–Дирака. Каноническое распределение Гиббса (63) определяет вероятность p_i одного микросостояния. Вероятность же реализации одного энергетического состояния с энергией E_i (макросостояния) будет в Ω_i раз больше вероятности p_i одного микросостояния, поскольку всего таких состояний будет Ω_i и все они будут равновероятны. Поэтому уравнение канонического распределения не по микросостояниям (квантовым состояниям), а по уровням энергии системы имеет вид

$$p_i(E_i) = C\Omega_i e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (64)$$

Вид функций $p_i = f(E)$ и $p_i(E_i) = f(E)$ резко отличен (рис. 13.1 и 13.2).

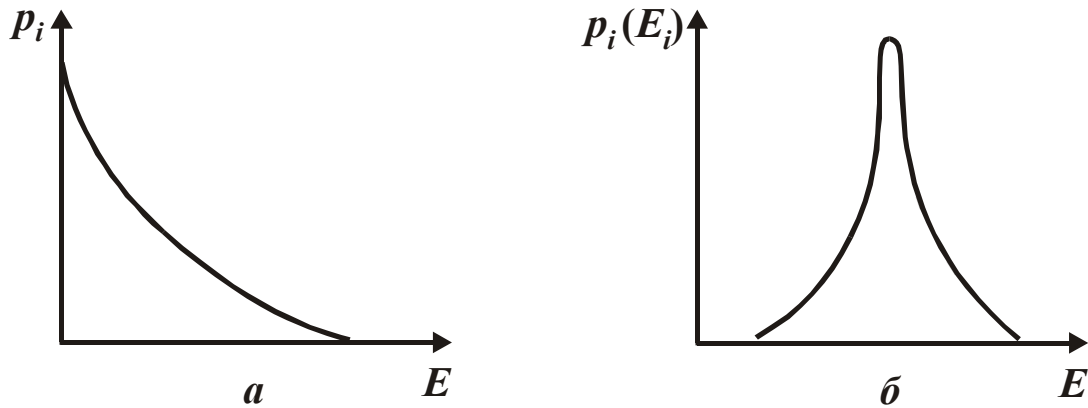


Рис. 13.1. Распределение Гиббса по микросостояниям

Рис. 13.2. Распределение Гиббса по уровням энергии

Функция $p_i = f(E)$ – убывающая, а функция $p_i(E_i) = f(E)$ имеет очень узкий и высокий максимум. Это связано с тем, что множитель $\exp[-E_i/kT]$ с ростом энергии системы убывает, а множитель Ω_i быстро растет, поскольку для макроскопических систем чем больше их энергия, тем больше реализуется возможных различных микросостояний, совместимых с заданной энергией. Именно поэтому большинство систем ансамбля в термостате обладает практически одинаковой энергией.

13.7. Сумма по состояниям системы и ее связь с термодинамическими функциями

Статистическая термодинамика использует распределения Гиббса для получения общих формул, связывающих суммы по состояниям (системы или молекулы) с термодинамическими функциями. Просуммируем вероятности

$$p_i = C e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

по всем возможным i . С учетом того, что

$$\sum p_i = 1,$$

получим:

$$C \sum e^{-\frac{E_i}{kT}} = 1 \tag{65}$$

Сумму множителей $\sum e^{-\frac{E_i}{kT}}$ обозначают

$$Z = \sum e^{-\frac{E_i}{kT}} \tag{66}$$

и называют *суммой по состояниям системы* (большой статистической суммой) или *статистическим весом системы*. Поскольку

$$C = e^{\frac{A}{kT}},$$

то уравнение (65) запишется

$$Ze^{\frac{A}{kT}} = 1, \quad A = -kT \ln Z \quad (67)$$

Уравнение (67) является термодинамическим и применимо не только к идеальным и реальным газам, но и к конденсированным системам в равновесном состоянии. При суммировании в Z учитывается каждое допустимое микросостояние, но результат суммирования зависит от статистики, которой подчиняются частицы системы. Если уровни энергии вырождены, то в сумме появляются одинаковые слагаемые, которые можно объединить и, следовательно, проводить суммирование не по микросостояниям i , а по уровням энергии E_n :

$$Z = \sum g_n e^{-\frac{E_n}{kT}}, \quad (68)$$

где g_n – статистический вес уровня энергии системы E_n .

Уравнение (67) является исходным для определения других термодинамических свойств равновесных систем:

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T, \quad (69)$$

$$PV = V kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T. \quad (70)$$

Следовательно,

$$G = A + PV = -kT \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T, \quad (71)$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = k \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V, \quad (72)$$

$$U = A + TS = -kT \ln Z + kT \ln Z + kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V, \quad (73)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 2kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_V, \quad (74)$$

$$H = U + PV = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T. \quad (75)$$

Численные значения U , H , A и G зависят от состояния, от которого отсчитывается энергия системы E_0 – нулевая энергия – энергия системы в основном состоянии при наименьших значениях квантовых чисел или энергия системы U_0 при 0 К. При 0 К $U_0 = H_0 = A_0 = G_0$, поэтому по уравнениям (67, 71, 73, 75) вычисляются не абсолютные величины U , H , A и G , а избыточные над энергией U_0 основного состояния величины: $U - U_0$, $H - H_0$, $A - A_0$, $G - G_0$.

13.8. Связь суммы по состояниям системы Z с молекулярной суммой по состояниям молекулы Q

Вычисление термодинамических свойств равновесных макроскопических систем по уравнениям (67, 71-75) упрощается, если сумму по состояниям системы Z выразить через сумму по состояниям молекулы Q . Если система содержит N одинаковых и независимо движущихся молекул со слабым взаимодействием (идеальный газ при невысоких давлениях), то энергия системы равна сумме энергий отдельных молекул

$$E_i = \varepsilon_{i1} + \varepsilon_{i2} + \dots + \varepsilon_{iN}$$

и сумма по состояниям системы запишется

$$Z = \sum_{i=i_1, i_2, \dots, i_N} e^{-\frac{\varepsilon_{i1} + \varepsilon_{i2} + \dots + \varepsilon_{iN}}{kT}}, \quad (76)$$

где суммирование проводится по всем допустимым состояниям. Поскольку состояние одной молекулы не зависит от состояния других, то сумма по состояниям Z будет равна произведению сумм

$$Z = \prod_N \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}},$$

Однако

$$\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = Q,$$

поэтому для систем из одинаковых различных (локализованных) частиц сумма по состояниям системы будет равна произведению сумм по состояниям отдельных молекул (*свойство мультипликативности сумм по состояниям*):

$$Z_{\text{лок}} = Q^N \quad (77)$$

Для систем из неразличимых одинаковых частиц (идеальный газ) суммирование в уравнении (76) проводится по всем различным состояниям, статистический вес которых определяется по формуле (15)

$$\Omega_{\text{нелок}} = \prod \left(\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \right), \quad (78)$$

т. е. число различных состояний для нелокализованных (неразличимых) частиц в $N!$ раз меньше, чем для систем из различных (локализованных) частиц. Следовательно, сумма по состояниям системы из неразличимых (нелокализованных) частиц (газ) связана с суммой по состояниям молекулы Q уравнением

$$Z_{\text{нелок}} = \frac{Q^N}{N!}. \quad (79)$$

В уравнения статистических аналогов термодинамических функций (67-75) входит $\ln Z$, поэтому уравнение (79) с учетом формулы Стирлинга запишется:

$$\ln Z = N \ln Q - (N \ln N - N) = N \ln \frac{Qe}{N} \quad (80)$$

Сумма по состояниям многоатомной молекулы равна произведению сумм по состояниям поступательных, вращательных, колебательных и внутренних степеней свободы (свойство мультипликативности сумм по состояниям):

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вращ}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{яд}}. \quad (81)$$

Тогда сумма по состояниям системы запишется в виде

$$Z_{\text{нелок}} = \frac{Q_{\text{пост}}^N}{N!} Q_{\text{вращ}}^N Q_{\text{кол}}^N Q_{\text{эл}}^N Q_{\text{яд}}^N. \quad (82)$$

Деление на $N!$ производится для поступательной суммы по состояниям (газов или жидкостей), так как перестановки молекул связаны с их поступательным движением. В кристаллах частицы фиксированы в узлах решетки, для них характерно колебательное движение (реже и вращательное). В таких системах для однокомпонентных кристаллов сумма по состояниям Z не делится на $N!$. Электронная сумма по состояниям записывается в таком виде:

$$Q_{\text{эл}} = g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} + g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + g_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} + \dots,$$

где ε_0 – энергия основного (невозбужденного) состояния принимается равной нулю; $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ – энергии 1, 2, ... возбужденных электронных уровней; g_0, g_1, \dots – статистические веса электронных уровней энергии. Так как

$$e^{-\frac{0}{kT}} = 1,$$

то

$$Q_{\text{эл}} = g_0 + g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + g_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} + \dots \quad (83)$$

Энергия возбуждения 1-го электронного уровня порядка 20000 см^{-1} (или 4 – 5 электрон-вольт), тогда как kT при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет 0,03 электрон-вольт. Поэтому уже второе слагаемое в уравнении (83) может быть очень малой величиной, и всеми членами кроме первого в этом уравнении при не очень высоких температурах можно пренебречь. Тогда $Q_{\text{эл}}$ будет равна статистическому весу основного электронного уровня g_0 :

$$Q_{\text{эл}} = g_0 \quad (84)$$

Статистический вес основного электронного уровня определяется величиной суммарного спина (s) электронов, находящихся на внешних молекулярных орбиталях:

$$g_0 = 2s + 1.$$

Чаще всего на внешней орбитали находится пара электронов с противоположными спинами (валентно насыщенная молекула $s = 0$ и $g_0 = 1$, инертные газы). Если на внешних орбиталях находятся неспаренные электроны, как у молекулы кислорода по одному электрону на разрыхляющих π -орбиталях, то $g_0 = 2 \cdot 1 + 1 = 3$. Сумма по состояниям $Q_{\text{яд}}$ не учитывается, поскольку в химических реакциях она не изменяется. В таком случае сумма по состояниям системы из неразличимых частиц (газ, жидкость) может быть записана

$$Z_{\text{нелок}} = \frac{g_0^N Q_{\text{пост}}^N}{N!} Q_{\text{вращ}}^N Q_{\text{кол}}^N, \quad (85)$$

$$Z_{\text{нелок}} = \frac{g_0^N Q_{\text{пост}}^N}{N!} Q_{\text{внутр}}^N. \quad (86)$$

Таким образом, для вычисления термодинамических функций многоатомного идеального газа необходимо сначала определить суммы по состояниям $Q_{\text{пост}}$, $Q_{\text{вращ}}$ и $Q_{\text{кол}}$ молекулы.

12.9. Поступательная сумма по состояниям.

Термодинамические свойства одноатомного идеального газа.

В классической механике молекула идеального газа рассматривается как частица, обладающая массой и способностью перемещаться в неограниченном пространстве, при этом ее энергия может изменяться непрерывно (не квантуется). Поэтому сумму $Q_{\text{пост}}$ следует вычислять путем интегрирования, а не суммирования. При отсутствии силового поля потенциальная энергия поступательного движения равна нулю, кинетическая энергия молекулы равна

$$\varepsilon = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m},$$

где m – масса молекулы, v – ее скорость, $p = mv$ – импульс молекулы. Если поступательное движение молекулы происходит в ограниченном объеме (в потенциальном ящике с ребром вдоль координаты x , равным l_x), то можно считать, что поступательное движение приобретает периодический (волновой) характер и поступательная энергия квантуется. Тогда импульс p_x вдоль отрезка l_x будет равен

$$p_x = \frac{h}{\lambda},$$

где h – постоянная Планка, λ – длина волны Дебройля, причем половина длины волны $\lambda/2$ укладывается на длине отрезка l_x целое число раз:

$$\lambda = \frac{2l_x}{n}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots, \infty).$$

Следовательно, составляющая кинетической энергии молекулы ε_x на отрезке l_x , параллельному координате x , будет равна

$$\varepsilon_{l_x} = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{8m l_x^2}, \quad (87)$$

а сумма по состояниям одномерного поступательного движения Q_{l_x} запишется в виде

$$Q_{l_x} = \sum_{n=1}^{n=\infty} e^{-\frac{h^2 n^2}{8m l_x^2 kT}}. \quad (88)$$

Уровни энергии поступательного движения из-за малости величины $\frac{h^2 n^2}{8m l_x^2 kT}$ расположены очень близко, поэтому суммирование по n от 1 до

∞ можно заменить интегрированием от 0 до ∞ :

$$Q_{l_x} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2 n^2}{8m l_x^2 kT}} dn. \quad (89)$$

Обозначив

$$\frac{h^2}{8m l_x^2 kT} = a,$$

получим табличный интеграл (интеграл Гаусса)

$$Q_{l_x} = \int_0^{\infty} e^{-an^2} dn = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (90)$$

и

$$Q_{l_x} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2 n^2}{8ml_x^2 kT}} dn = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi 8ml_x^2 kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}{h} l_x. \quad (91)$$

Аналогичные уравнения получаются для сумм Q_{l_y} и Q_{l_z} поступательного движения молекулы по отрезкам l_y и l_z соответственно. Поскольку движения молекулы вдоль координат x , y , z независимы, то (с учетом мультипликативности сумм по состояниям) для поступательного движения молекулы в трехмерном пространстве $Q_{\text{пост}}$ будет равна

$$Q_{\text{пост}} = Q_{l_x} Q_{l_y} Q_{l_z} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} l_x l_y l_z, \\ Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V, \quad (92)$$

где V – объем, занимаемый газом. Для 1 моль газа $m = M/N_A$ и уравнение (92) запишется

$$Q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi M kT}{h^2 N_A} \right)^{\frac{3}{2}} V. \quad (93)$$

Поступательную сумму молекулы $Q_{\text{пост}}$ принято объединять с электронной суммой $Q_{\text{эл}}$. Для валентнонасыщенных молекул $Q_{\text{эл}} = g_0 = 1$ и для простоты полагают, что $Q_{\text{пост}} Q_{\text{эл}} = Q_{\text{пост}}$.

Поступательная сумма по состояниям системы $Z_{\text{пост}}$ (идеальный газ) равна

$$Z_{\text{пост}} = \frac{Q_{\text{пост}}^N}{N!}, \\ \ln Z_{\text{пост}} = N \ln \frac{Q_{\text{пост}} e}{N}. \quad (94)$$

Для одноатомного идеального газа при не очень высоких температурах полная энергия молекул определяется лишь поступательным движением (электронные уровни не возбуждены). Поэтому термодинамические функции одноатомного идеального газа вычисляются по уравнениям (69-75) с учетом связи поступательной суммы системы Z с поступательной суммой молекулы Q :

$$U - U_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \left(\frac{Q_{\text{пост}} e}{N} \right)_V \right]$$

$$U - U_0 = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} e}{Nh^3} V \right] = \frac{3}{2} kNT,$$

а для 1 моль одноатомного идеального газа

$$U - U_0 = \frac{3}{2} RT. \quad (95)$$

Для других термодинамических функций будет справедливо:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R, \quad (96)$$

$$H - H_0 = H - U_0 = U - U_0 + PV = U - U_0 + RT = \frac{5}{2} RT, \quad (97)$$

$$A - U_0 = -kT \ln Z_{\text{пост}} = -NkT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} e}{h^3 N} V \right],$$

$$A - U_0 = -RT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} e}{h^3 N_A} V \right], \quad (98)$$

$$\Phi = R \ln \frac{Q_{\text{пост}}}{N_A} = R \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} RT}{h^3 N_A P} \right], \quad (99)$$

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = \frac{RT}{V}. \quad (100)$$

Таким образом, статистическая термодинамика позволяет вывести уравнение состояния идеального газа. Для энтропии выполняется соотношение

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = kN \ln \frac{(2\pi kT)^{3/2} m^{3/2} V}{h^3 N} + kN + \frac{3}{2} kN.$$

Для 1 моль идеального газа $N = N_A$, $m = M/N_A$, $V = RT/P$, где M – молекулярная масса газа, тогда энтропия равна

$$S = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P + R \left[\ln \left(\frac{2\pi k}{N_A h^2} \right)^{3/2} \frac{R}{N_A} + \frac{5}{2} \right] \quad (101)$$

Последнее слагаемое в уравнении (101) – константа, а ее величина зависит от размерности единиц. В СИ она равна $172,13 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; а если M выражено в г·моль⁻¹, T – в кельвинах, P – в барах, то она равна $-9,57$

Дж·моль⁻¹·К⁻¹. В общем виде уравнение (101) для 1 моль идеального газа (при $g_{0,эл.}=0$) записывается

$$S = \text{const} + \frac{3}{2}R \ln M + \frac{5}{2}R \ln T - R \ln P \quad (102)$$

и называется *уравнением Закура-Тетроде*. В отличие от феноменологической термодинамики, в которой энтропия идеального газа определяется с точностью до неопределенной постоянной

$$S = S'_0 + C_p \ln T - R \ln \tilde{P}, \quad (102a),$$

где \tilde{P} – относительное давление ($\tilde{P} = P/P^\circ$), формула (102a) определяет абсолютную энтропию, которую удалось вычислить только с помощью квантовой механики. Сравнение уравнений (102) и (102a) показывает, что энтропийная газовая постоянная зависит от молекулярной массы газа (при $g_{0,эл.} = 1$). Для многих простых газов $S_{\text{пост}}$ по абсолютной величине заметно превышает вклады энтропий внутренних степеней свободы и является основной составляющей энтропии газа.

13.10. Вращательная сумма по состояниям жесткого ротатора. Составляющие внутренней энергии, теплоемкости, энтропии, обусловленные вращательным движением

Вращательную энергию двухатомной молекулы в приближении жесткого ротатора получают решением уравнения Шредингера

$$\Delta \Psi_{\text{вращ}} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(\frac{I\omega^2}{2} \right) \Psi_{\text{вращ}} = 0 \quad (103),$$

где $\Psi_{\text{вращ}}$ – волновая вращательная функция; $I\omega^2/2$ – кинетическая вращательная энергия; $I = mr^2$ – момент инерции, r – межъядерное расстояние, $m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ – приведенная масса молекулы;

$$\varepsilon_{\text{вращ}} = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I} \quad (104),$$

где $J = 0, 1, 2, \dots, \infty$ – вращательное квантовое число. Вращательная энергия жесткого ротатора зависит от квантового числа J и момента инерции I . Каждый вращательный уровень $\varepsilon_{\text{вращ}}(J)$ вырожден, так как имеется $2J+1$ различных состояний (столько существует различных функций $\Psi_{\text{вращ}}$ с одинаковой энергией). Статистический вес (вырожденность) каждого вращательного уровня равен

$$g_{\text{вращ}} = 2J + 1. \quad (105)$$

Вращательная сумма по состояниям двухатомной молекулы (жесткий ротатор с двумя вращательными степенями свободы) будет равна

$$Q_{\text{вращ}}^2 = \sum_{i=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 kTI}}, \quad (106)$$

где $Q_{\text{вращ}}$ – сумма по состояниям для одной вращательной степени свободы. Для тяжелых молекул и при не очень низких температурах

$$\frac{h^2}{8\pi^2 kTI} \ll 1 \quad \text{или} \quad \frac{h^2}{8\pi^2 I} \ll kT$$

т. е. расстояния между уровнями энергии вращения малы по сравнению с произведением kT , поэтому суммирование можно заменить интегрированием:

$$Q_{\text{вращ}}^2 = \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 kTI}} dJ \quad (107)$$

Обозначим

$$J(J+1) = z, \quad dz = (2J+1)dJ, \quad \frac{h^2}{8\pi^2 kTI} = a,$$

тогда уравнение (107) запишется следующим образом:

$$Q_{\text{вращ}}^2 = \int_0^{\infty} e^{-az} dz = \frac{1}{a} = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2}. \quad (108)$$

Сумма по состояниям, приходящаяся на одну степень свободы вращательного движения, будет равна

$$Q_{\text{вращ}} = \sqrt{Q_{\text{вращ}}^2} = \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} I^{\frac{1}{2}}, \quad (109)$$

где I – момент инерции вращения молекулы вокруг одной оси. Нелинейные молекулы (несимметричный волчок) имеют три степени свободы, поэтому

$$Q_{\text{вращ (нелин)}} = Q_{\text{вращ(1)}}^3 = \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} I_x^{\frac{1}{2}} I_y^{\frac{1}{2}} I_z^{\frac{1}{2}}, \quad (110)$$

где I_x, I_y, I_z – моменты инерции вращения молекулы вокруг главных осей x, y, z (главные моменты инерции молекулы).

При повороте молекулы на 360° вокруг из одной осей симметрии она может занимать несколько энергетически равноценных (неразличимых) положений. При повороте двухатомных гомоядерных молекул (O_2 ,

N₂ и др.) на 360° вокруг оси, перпендикулярной линии связи, они занимают два равноценные положения и, следовательно, в сумме Q_{вращ} следует исключить половину энергетических уровней, что достигается введением в уравнения (108-110) числа симметрии σ. Для двухатомной гомоядерной молекул σ = 2, для гетероядерной двухатомной молекулы σ = 1. Число симметрии σ равно числу неразличимых энергетических состояний, образующихся при вращении молекулы на 360° относительно оси симметрии. Поэтому *вращательная сумма по состояниям линейной молекулы* определяются уравнением

$$Q_{\text{вращ (лин)}} = \frac{8\pi^2 k T I}{\sigma h^2}, \quad (111)$$

а для *многоатомной нелинейной молекулы* – уравнением

$$Q_{\text{вращ (нелин)}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k T}{h^2} \right)^{3/2} (I_x I_y I_z)^{1/2}. \quad (112)$$

В сложных молекулах отдельные группы атомов (например, метильные в молекуле этана) могут вращаться по простой связи. Внутреннее вращение необходимо учитывать при определении полной суммы по состояниям, поскольку оно уменьшает число колебательных степеней свободы. Внутреннее вращение может быть свободным или заторможенным. Свободное внутреннее вращение реализуется довольно редко, как, например, вращение метильных групп в молекуле диметилкадмия CH₃-Cd-CH₃, так как вращающиеся группы разделены большим расстоянием по сравнению с метильными группами в молекуле этана. В классическом приближении сумма по состояниям на каждую дополнительную степень свободы внутреннего вращения записывается в виде

$$Q_{\text{внутр. вращ}} = \frac{1}{\sigma_{\text{внутр}}} \left(\frac{8\pi^2 I_{\text{внутр}} k T}{h^2} \right)^{1/2}, \quad (113)$$

где $I_{\text{внутр}} = \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}$ – приведенный момент инерции;

I_1, I_2 – моменты инерции двух частей молекулы, вращающихся одна относительно другой; $\sigma_{\text{внутр}}$ – число симметрии внутреннего вращения.

В сложных молекулах внутреннее вращение при относительно невысоких температурах чаще бывают заторможенным, чем свободным. Отталкивание валентно не связанных атомов приводит к тому, что поворот одной части молекулы относительно другой связан с преодолением потенциального (энергетического) барьера u_0 порядка 2 – 18 кДж·моль⁻¹. При $u_0 \ll kT$ в молекуле происходит свободное вращение, при $u_0 \gg kT$ в

молекуле совершаются крутильные колебания, а при $u_0 \approx kT$ наблюдается заторможенное вращение. Как правило, величину u_0 определяют по спектральным данным, а термодинамические функции для заторможенного вращения вычисляются с помощью специально составленных таблиц. Вклад соответствующего термодинамического свойства, обусловленного внутренним движением, прибавляется к термодинамическому свойству, обусловленному другими степенями свободы.

Составляющие термодинамических функций для жесткого ротатора вычисляются подстановкой выражения (111)

$$Q_{\text{ж.рот.}} = \frac{8\pi^2 kTI}{\sigma h^2}$$

в соответствующие уравнения, например:

$$(U - U_0)_{\text{ж.рот.}} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{ж.рот.}}}{\partial T} \right)_V = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{8\pi^2 kTI}{\sigma h^2} \right)_V,$$

$$(U - U_0)_{\text{ж.рот.}} = \frac{NkT^2}{T} = NkT, \quad (114)$$

$$C_{V, \text{ж.рот.}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk. \quad (115)$$

Для 1 моль двухатомного идеального уравнения (114, 115) запишутся в виде

$$(U - U_0)_{\text{ж.рот.}} = RT, \quad C_{V, \text{ж.рот.}} = R$$

что находится в соответствии с теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы поступательного и вращательного движения. Вращательная составляющая энтропии жесткого ротатора определяется по уравнению

$$S_{\text{ж.рот.}} = R \ln \left(\frac{8\pi^2 kTI}{h^2} + 1 \right). \quad (116)$$

13.11. Колебательная сумма по состояниям гармонического осциллятора и составляющие термодинамических функций, обусловленные колебательным движением

Вычисление суммы по состояниям колебательного движения основано на достаточно точном приближении о том, что молекулу можно представить в виде набора независимых гармонических осцилляторов. Энергия гармонического осциллятора находится из решения уравнения Шредингера и равна

$$\varepsilon_{\text{кол}} = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (117)$$

где ν – частота собственных колебаний атомов, ν – колебательное квантовое число, принимающее значения $0, 1, 2, \dots$

Если статистические веса всех колебательных уровней равны единице:

$$g_0 = g_1 = g_2 = \dots = 1 \text{ (невыврожденное состояние),}$$

то сумма по состояниям для одной степени свободы определяется выражением

$$\begin{aligned} Q_{\text{кол}} &= \sum_{\nu} e^{-\frac{h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right)}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} + e^{-\frac{3h\nu}{2kT}} + e^{-\frac{5h\nu}{2kT}} + \dots, \\ Q_{\text{кол}} &= \sum_{\nu} e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \left(1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \dots \right). \end{aligned} \quad (118)$$

Из уравнения (118) видно, что выражение в скобках представляет собой геометрическую прогрессию со знаменателем $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$, сумма которой равна

$$\sum_{\nu} \left(1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \dots \right) = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)^{-1}.$$

Поэтому колебательная сумма по состояниям гармонического осциллятора записывается в виде

$$Q_{\text{кол}} = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)^{-1}. \quad (119)$$

Величина $h\nu/2$ представляет собой наименьшее значение энергии при $\nu = 0$. Это нулевая колебательная энергия; ее включают в общую величину U_0 . В таком случае, если обозначить

$$\frac{h\nu}{k} = \Theta \text{ (характеристическая температура),}$$

то выражение для колебательной суммы по состояниям для одной степени свободы принимает вид

$$Q_{\text{кол}} = e^{-\frac{\Theta}{2T}} \left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}} \right)^{-1}. \quad (120)$$

При вычислении колебательной суммы по состояниям многоатомной молекулы пользуются нулевым приближением, при котором допускают существование в молекуле элементарных гармонических колебаний с различными частотами. Нелинейная молекула имеет $(3m - 6)$ (m – число атомов в молекуле) видов колебаний (степеней свободы), а линейная – $(3m - 5)$ колебательных степеней свободы. Если в молекуле имеется степень свободы внутреннего вращения, то число колебаний уменьшается до $(3m - 7)$. В общем случае, когда число колебательных степеней свободы равно $(3m - x)$, колебательная сумма по состояниям молекул записывается как

$$Q_{\text{кол}} = \prod_{i=1}^{3m-x} Q_{\text{кол}, i} \quad (121)$$

Составляющие термодинамических функций колебательного движения гармонического осциллятора определяются следующими соотношениями:

$$(U - U_0)_{\text{кол}} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{кол}}}{\partial T} \right)_V = -NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[e^{-\frac{\Theta}{2T}} \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}} \right) \right]_V,$$

$$(U - U_0)_{\text{кол}} = \frac{Nke^{-\frac{\Theta}{T}} \Theta}{1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}} = \frac{Nk\Theta}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1}, \quad (122)$$

$$C_{\text{кол}} = \left(\frac{\partial U_{\text{кол}}}{\partial T} \right)_V = Nke^{\frac{\Theta}{T}} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \left/ \left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1 \right)^2 \right. \quad (123)$$

В расчете на 1 моль гармонического осциллятора уравнения (122, 123) принимают вид:

$$(U - U_0)_{\text{кол}} = \frac{R\Theta}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1}, \quad (124)$$

$$C_{\text{кол}} = R \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 e^{\frac{\Theta}{T}} \left/ \left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1 \right)^2 \right. \quad (125)$$

Уравнение (125) называют формулой Эйнштейна; оно используется для табулирования функции Эйнштейна

$$C_E \left(\frac{\Theta}{T} \right),$$

которая применяется при расчетах теплоемкости многоатомных идеальных газов при различных температурах. Энтропия 1 моль гармонического осциллятора вычисляется по уравнению

$$S_{\text{кол}} = R \ln Q_{\text{кол}} + \frac{(U - U_0)}{T} = -R \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}} \right) + R \left(\frac{\Theta}{T} \right) \left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1 \right)^{-1}. \quad (126)$$

Вопросы для самоконтроля

1. Что изучает статистическая термодинамика?
2. Сформулируйте исходное положение статистической термодинамики.
3. В чем заключаются недостатки термодинамического метода описания равновесных состояний макроскопических систем?
4. В чем различаются макроскопические и микроскопические переменные равновесной макроскопической системы?
5. Сколько переменных необходимо задать при микроскопическом описании равновесного состояния макросистемы методами классической и квантовой механики?
6. Какие квантовые статистики Вам известны? В чем состоят их различия?
7. Что такое μ - и Γ -фазовые пространства? С какой целью они введены в статистической термодинамике?
8. Что понимают под статистическим ансамблем? Какие статистические ансамбли используются в статистической термодинамике?
9. Что принимают за основную характеристику ансамбля?
10. Сформулируйте основные постулаты статистической термодинамики. Какие теоремы послужили основой для этих постулатов?
11. Чем микроканонические средние отличаются от канонических средних?
12. Что принимают за статистический вес (термодинамическую вероятность) системы?
13. Запишите уравнение, связывающее энтропию системы со статистическим весом. Кто получил это уравнение?
14. Как по Больцману рассчитывают число микросостояний, которым может быть реализовано данное макросостояние?
15. В чем, согласно Больцману, состоит статистический характер второго закона термодинамики?
16. Для каких систем применим закон распределения молекул по энергиям Больцмана?

17. Получите функцию распределения Больцмана.
18. Что такое молекулярная сумма по состояниям? От каких параметров она зависит?
19. Чем отличается каноническое распределение Гиббса по квантовым состояниям от распределения по уровням энергии?
20. Дайте определение суммы по состояниям системы.
21. Как сумма по состояниям системы связана с суммой по состояниям молекулы для локализованных и нелокализованных частиц?
22. Получите соотношения, связывающие термодинамические функции с суммой по состояниям системы.
23. Как изменятся уравнения термодинамики, если пренебречь множителем $(1/N!)$ при вычислении сумм по состояниям газов и жидкостей?
24. От каких параметров зависит сумма по состояниям поступательного движения?
25. Запишите поступательные составляющие термодинамических функций. К каким системам они применимы?
26. Приведите уравнение Закура – Тетроде.
27. Запишите сумму по состояниям для жесткого ротатора. Какие допущения использованы при ее выводе?
28. Как вычисляют вращательные составляющие термодинамических функций для многоатомных идеальных газов?
29. Что такое заторможенное вращение?
30. Получите выражение для колебательной суммы по состояниям. Какие допущения приняты при ее выводе?
31. Рассмотрите колебательные составляющие термодинамических функций.
32. Получите уравнения для колебательных составляющих теплоемкости в приближении гармонических осцилляторов.
33. Как вычисляются термодинамические свойства одноатомного твердого тела по теории Эйнштейна?
34. Что такое «замороженные» степени свободы и каковы их свойства?

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Физическая химия / под ред. К.С. Краснова. В 2 т. т. 1. М.: Высшая школа. 2001. 512 с.
2. Курс физической химии / под ред. Я.И. Герасимова. В 2 т. т. 1. М.: Химия. 1969. 592 с.
3. Полторак, О.М. Термодинамика в физической химии / О.М. Полторак. М.: Высшая школа. 1991. 347 с.
4. Еремин, Е.Н. Основы химической термодинамики / Е.Н. Еремин. М.: Высшая школа. 1974. 340 с.
5. Еремин, В.В. Основы физической химии. Теория и задачи: уч. пособие для вузов / В.В. Еремин [и др.]. М.: Экзамен. 2005. 210 с.
6. Физическая химия: типовая учебная программа для высших учебных заведений по специальности 1-31 05 01 Химия (по направлениям) / А.В. Блохин, Л.А. Мечковский, Л.М. Володкович. Минск, 2009.

Дополнительная

1. Физическая химия. / под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия. 1987. 880 с.
2. Бажин, Н.М. Термодинамика для химиков / Н.М. Бажин, В.А. Иванченко, В.Н. Пармон. М.: Химия. 2000. 407 с.
3. Карякин, Н.В. Основы химической термодинамики / Н.В. Карякин. М.: АСАДЕМА. 2003. 462 с.
4. Карпетьянц, М.Х. Химическая термодинамика / М.Х. Карпетьянц. М.: Химия. 1975. 583 с.
5. Эткинс, П. Курс физической химии. В 2 т. т. 1 / П. Эткинс. М.: Мир. 1980. 580 с.
6. Даниэльс, Ф. Физическая химия / Ф. Даниэльс, Р. Олберти. М.: Мир. 1978. 645 с.
7. Воронин, Г.Ф. Основы термодинамики / Г.Ф. Воронин. М.: МГУ. 1987. 191 с.
8. Пригожин, И. Современная термодинамика: от тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепудис. М.: Мир. 2002. 462 с.
9. Краткий справочник физико-химических величин. 11 издание, испр. и дополн. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. М.: ООО «ТИД «Аз-book». 2009. 240 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 6	
ТЕРМОДИНАМИКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ	3
6.1. Характеристические функции многокомпонентных систем	3
6.2. Однородные функции состава. Уравнение Гиббса-Дюгема	6
6.3. Парциальные молярные величины	8
6.4. Методы расчета парциальных молярных величин	14
6.5. Условия равновесия в многокомпонентных гетерогенных системах	17
6.6. Химический потенциал идеального газа	18
Вопросы для самоконтроля	19
ГЛАВА 7	
ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗООБРАЗНЫХ РАСТВОРОВ	21
7.1. Термодинамические функции смесей идеальных газов. Функции смешения	22
7.2. Химический потенциал компонента в смеси идеальных газов	26
Вопросы для самоконтроля	27
ГЛАВА 8	
ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКИХ РАСТВОРОВ	29
8.1. Давление насыщенного пара растворителя над раствором. Закон Рауля	30
8.2. Давление насыщенного пара растворенного вещества над раствором. Закон Генри.	31
8.3. Состав насыщенного пара идеального жидкого раствора	33
8.4. Диаграммы равновесия «жидкость – пар» идеальных бинарных растворов. Правило рычага	36
8.5. Температура кипения идеального раствора. Диаграмма состояния «температура кипения – состав»	39
8.6. Термодинамическое обоснование разделения жидкостей перегонкой	41
8.7. Реальные растворы. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля	43
8.8. Законы Гиббса-Коновалова	46
8.9. Химический потенциал компонента в идеальном и предельно разбавленном жидком растворе	48
8.10. Химический потенциал компонента в реальном растворе. Активность	50
8.11. Избыточные термодинамические функции. Термодинами-	

ческая классификация растворов	55
8.12. Растворимость газов в жидкостях	59
8.13. Равновесия «жидкость – жидкость» и «пар – жидкий раствор» в системах с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей	61
8.13.1. Равновесие «жидкость – жидкость» в системах с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей	61
8.13.2. Равновесие «пар – жидкий раствор» в системах с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей	63
8.14. Равновесие «пар – жидкость» в системах с взаимно нерастворимыми жидкостями	65
Вопросы для самоконтроля	66
ГЛАВА 9	
РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОСТЯХ. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ	
9.1. Растворимость твердых веществ в жидкостях	69
9.2. Коллигативные свойства растворов	74
9.3. Понижение температуры замерзания растворов. Криоскопия	75
9.4. Повышение температуры кипения растворов нелетучих веществ. Эбулиоскопия	78
9.5. Термодинамика осмотического давления	81
9.6. Коллигативные свойства разбавленных растворов	86
9.7. Методы определения активности растворителя в бинарных растворах	87
Вопросы для самоконтроля	88
ГЛАВА 10	
ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ БЕЗ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	
10.1. Правило фаз Гиббса	89
10.2. Диаграммы равновесия однокомпонентных систем	91
10.3. Диаграммы плавкости (растворимости) двухкомпонентных систем	97
10.3.1. Диаграмма состояния (плавкости) двухкомпонентных систем с одной фазой переменного состава	97
10.3.2. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях	99
10.3.3. Диаграммы плавкости бинарных систем с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и ограниченной	

растворимостью в твердом состоянии	101
10.3.4. Диаграммы плавкости бинарных систем с образованием химического соединения, плавящегося конгруэнтно	102
10.3.5. Диаграммы плавкости бинарных систем с образованием химического соединения, плавящегося инконгруэнтно	104
10.4. Понятие о диаграммах состояния трехкомпонентных систем	106
10.5. Термический анализ	108
Вопросы для самоконтроля	109
ГЛАВА 11	
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ (ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ С ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ)	111
11.1. Общие положения и понятия	111
11.2. Общие условия химического равновесия	112
11.3. Химическое равновесие в смесях идеальных газов. Константа равновесия	114
11.4. Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса) химической реакции. Уравнение изотермы химической реакции	117
11.5. Химические равновесия в растворах	120
11.6. Гетерогенные химические равновесия	120
11.7. Смещение равновесия. Принцип Ле-Шателье – Брауна	123
11.8. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры Вант-Гоффа	124
11.9. Влияние давления на химическое равновесие	126
11.10. Вычисление стандартной энергии Гиббса и констант равновесия химических реакций по таблицам термодинамических величин	128
11.11. Вычисление стандартной энергии Гиббса и константы равновесия химической реакции по методу Темкина – Шварцмана	131
11.12. Вычисление стандартной энергии Гиббса и константы равновесия химической реакции с помощью функции приведенной энергии Гиббса	132
11.13. Расчет константы равновесия методом комбинирования реакций	134
11.14. Вычисление равновесного состава реакций, протекающих в идеально-газовой системе	135
11.15. Химическое равновесие и тепловой закон Нернста	136
Вопросы для самоконтроля	138

ГЛАВА 12	
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ.	
ЛЕТУЧЕСТЬ (ФУГИТИВНОСТЬ)	141
12.1. Летучесть (фугитивность) реальных газов	141
12.2. Способы расчета летучести	144
12.3. Закон соответственных состояний	146
12.4. Летучесть компонента в смеси реальных газов	149
12.5. Расчет константы равновесия в реальных (неидеальных) газовых системах	150
Вопросы для самоконтроля	152
ГЛАВА 13	
СТАТИСТИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	153
13.1. Макро- и микросостояния системы, фазовое пространство, функция распределения	156
13.2. Основные постулаты статистической термодинамики	159
13.3. Подсчет микросостояний по Больцману. Термодинамическая вероятность и энтропия. Статистический характер второго закона термодинамики	161
13.4. Закон Больцмана распределения молекул по уровням энергии	167
13.5. Молекулярная сумма по состояниям и ее связь с термодинамическими функциями	170
13.6. Каноническое распределение Гиббса	174
13.7. Сумма по состояниям системы и ее связь с термодинамическими функциями	177
13.8. Связь суммы по состояниям системы Z с молекулярной суммой по состояниям молекулы Q	179
13.9. Поступательная сумма по состояниям. Термодинамические свойства одноатомного идеального газа	181
13.10. Вращательная сумма по состояниям жесткого ротатора. Составляющие внутренней энергии, теплоемкости, энтропии, обусловленные вращательным движением	185
13.11. Колебательная сумма по состояниям гармонического осциллятора и составляющие термодинамических функций, обусловленные колебательным движением	188
Вопросы для самоконтроля	191
ЛИТЕРАТУРА	193

