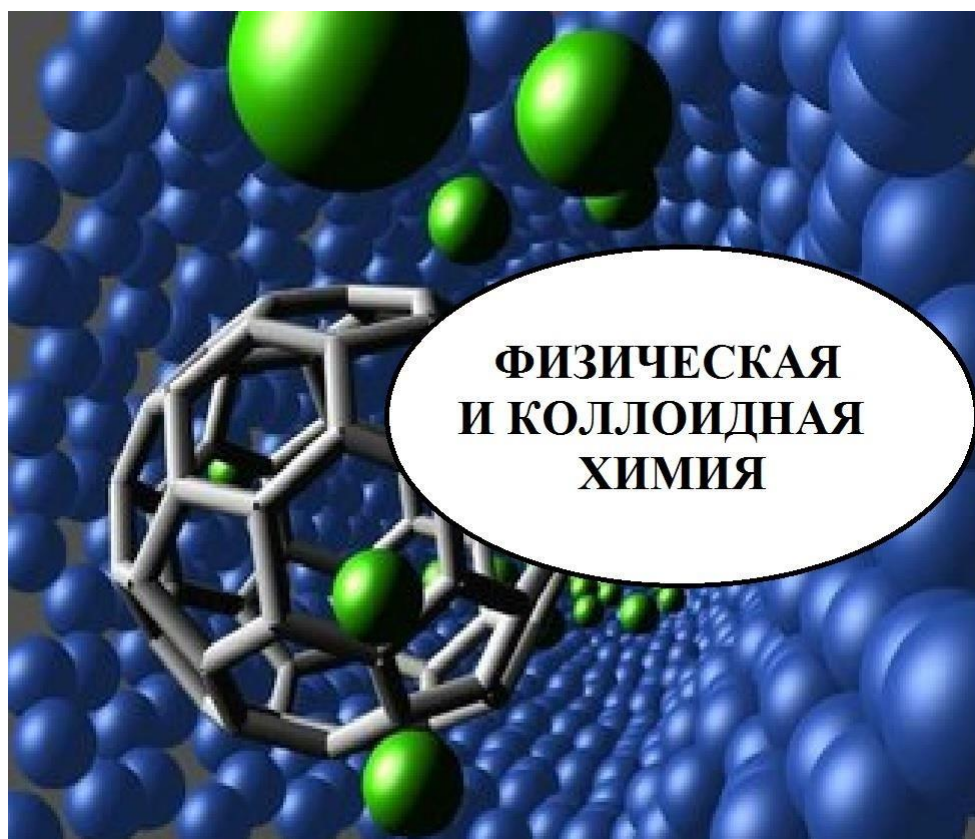


МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ – ФИЛИАЛ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УЛЬЯНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ П.А.СТОЛЫПИНА»

Ю.Р. Гирфанова

Физическая и коллоидная химия

Курс лекций



Димитровград -2022

УДК 54
ББК 24.1
Г-51

Гирфанова Ю.Р. Физическая и коллоидная химия: Курс лекций / Ю.Р. Гирфанова - Димитровград: Технологический институт – филиал УлГАУ, 2022.- 79 с.

Рецензенты: Курьянова Надежда Хусаиновна, кандидат биологических наук, доцент кафедры «Технология производства, переработки и экспертизы продукции АПК» ФГБОУ ВО Ульяновский ГАУ

Физическая и коллоидная химия: Курс лекций предназначен для подготовки бакалавров по направлению подготовки 19.03.04 Технология продукции и организация общественного питания.

Утверждено
на заседании кафедры «Технология производства,
переработки и экспертизы продукции АПК»
Технологического института – филиала
ФГБОУ ВО Ульяновский ГАУ,
протокол № 1 от 2 сентября 2022г.

Рекомендовано
к изданию методическим советом
Технологического института – филиала
ФГБОУ ВО Ульяновский ГАУ
Протокол № 2 от 10 октября 2022г.

Содержание

Часть 1

Глава 1. Основные законы термодинамики	
1.1. Система, состояние, процесс.....	
1.2. Первый закон термодинамики.....	
1.3. Связь работы с параметрами состояния.....	
1.4. Теплота и теплоёмкость.....	
1.5. Процессы самопроизвольные и обратимые.....	
1.6. Энтропия и второй закон термодинамики.....	
1.7. Молекулярная интерпретация энтропии.....	
1.8. Вспомогательные функции состояния.....	
Упражнения.....	
Тест по теме.....	
Глава 2. Химические процессы и термохимия	
2.1. Метод калориметрии.....	
2.2. Теплота химической реакции.....	
2.3. Энтальпия химической связи.....	
2.4. Зависимость теплоёмкости и теплоты реакции от температуры.....	
2.5. Энтропия и третий закон термодинамики.....	
2.6. Энергия Гиббса химических реакций.....	
2.7. Молярные характеристики химических процессов.....	
Упражнения.....	
Тест по теме.....	
Глава 3. Фазовые равновесия в простейших системах.....	
3.1. Химический потенциал и условие равновесия фаз.....	
3.2. Правило фаз Гиббса.....	
3.3. Уравнения Клапейрона и Клаузиуса-Клапейрона.....	
3.4. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем.....	
Упражнения.....	
Тест по теме.....	
Глава 4. Свойства растворов неэлектролитов	
4.1. Выражение состава смесей и растворов.....	
4.2. Парциальные молярные величины.....	
4.3. Энтальпия смешения и энтальпия растворения.....	
4.4. Идеальные смеси. Закон Рауля.....	
4.5. Реальные смеси и растворы. Закон Генри.....	

Часть 2

Глава 4. Свойства растворов неэлектролитов (<i>продолжение</i>)	
4.6. Молекулярная интерпретация растворов.....	
4.7. Коллигативные свойства растворов.....	
4.8. Равновесие твердая фаза–жидкость.....	
4.9. Равновесие жидкость–жидкость.....	
4.10. Равновесие жидкость–пар.....	
Упражнения.....	
Тест по теме.....	
Глава 5. Химическое равновесие	
5.1. Энергия Гиббса реакционной смеси.....	
5.2. Константа гомогенного равновесия.....	

5.3. Константа гетерогенного равновесия.....	
5.4. Зависимость константы равновесия от T	
5.5. Смещение равновесия.....	
Упражнения.....	
Тест по теме.....	
Глава 6. Электрохимия	
6.1. Электрическая проводимость.....	
6.2. Степень и константа диссоциации.....	
6.3. Ионная проводимость и подвижность ионов.....	
6.4. Термодинамика растворов электролитов.....	
6.5. Гальванические элементы.....	
6.6. Термодинамика гальванического элемента.....	
6.7. Потенциометрическое измерение рН.....	
Упражнения.....	
Тест по теме.....	
Глава 7. Химическая кинетика	
7.1. Скорость химической реакции.....	
7.2. Интегрирование кинетических уравнений.....	
7.3. Определение порядка и константы скорости.....	
7.4. Механизм реакций.....	
7.5. Зависимость константы скорости от температуры.....	
7.6. Молекулярные теории химической кинетики.....	
7.7. Катализ: общие положения.....	
7.8. Ферментативный катализ.....	
Упражнения.....	
Тест по теме.....	
Тест по дисциплине.....	
Список рекомендуемой литературы.....	
Ответы к упражнениям.....	
Символы и сокращения.....	
Предметный указатель.....	

Система, состояние, процесс

Главным объектом рассмотрения в термодинамике является **система**. Под этим термином понимается область пространства, содержащая интересующие нас вещества в макроскопическом количестве. Всё остальное, включая наблюдателя и различные средства влияния на систему, относится к **окружающей среде**. **Граница** между окружающей средой и системой так же относится к окружающей среде. Она может быть мысленной или вещественной, обладающей специальными свойствами.

Если вещества, входящие в состав системы, образуют однородную по своим свойствам материю, то система называется **гомогенной**. Если в пределах этой материи имеются границы, отделяющие области с разными свойствами, то система называется **гетерогенной**, при этом каждая совокупность частей системы, обладающих одинаковыми свойствами, называется **фазой**. Различные вещества, входящие в состав системы, называются **компонентами**. Так, система воды и льда является однокомпонентной. Но если в неё входит так же воздух, то многокомпонентной. **Числом компонент** системы называется минимальное число веществ, достаточное для образования всех фаз. Оно совпадает с действительным числом веществ, если между ними нет химических реакций.

Свойства вещества описываются термодинамическими переменными или параметрами. Они подразделяются на два типа – интенсивные и экстенсивные. **Интенсивными переменными** называются такие, которые не зависят от количества вещества в системе. Например, температура, давление, вязкость, показатель преломления света являются интенсивными переменными. Объём, масса, площадь поверхности раздела фаз и многие другие переменные, которые будут определены в дальнейшем, являются **экстенсивными**. Они зависят от количества вещества.

Любую экстенсивную величину можно превратить в интенсивную делением на количество вещества n или на его массу m . Полученная таким образом новая величина называется **молярной** в первом случае и **удельной** во втором. Экстенсивные величины обычно обозначаются прописными буквами. Соответствующие молярные величины обозначают теми же буквами с нижним индексом m , а удельные – соответствующими строчными буквами. Например, объём обозначается V , молярный объём V_m ($V_m = V/n$), удельный объём v ($v = V/m$). Можно заметить, что удельный объём является обратной величиной плотности вещества ρ , так как $\rho \equiv m/V = v^{-1}$.

В каждый момент времени система находится в некотором состоянии, которое характеризуется определёнными свойствами веществ. Если в следующие моменты эти свойства меняются, то состояние является **неравновесным**. Если свойства не меняются и нет оснований ожидать их изменения, то состояние называется **равновесным**. Из эмпирических наблюдений известно, что изменение состояния непременно следует, если существует неоднородность интенсивных параметров в системе. Эти изменения заканчиваются, когда неоднородность исчезает. В частности, температура и давление должны быть одинаковыми во всех точках системы при равновесии. Химический состав, молярный объём или плотность должны быть одинаковыми в пределах фазы.

О существовании равновесия судят по наблюдению за отдельными параметрами состояния. Если температура является однородной по всей системе и не меняется со временем, то говорят о **термическом** или тепловом **равновесии**. Если то же наблюдается в отношении давления, то говорят о **механическом равновесии**. Если нет изменений химического состава, то система находится в **химическом равновесии**.

Понятие состояния системы является ключевым для понимания законов термодинамики. В любом равновесном состоянии все параметры состояния имеют определённые значения. С другой стороны, состояние задано, если известны значения этих параметров. Число их неопределённо велико. Например, система из 1 компонента и одной фазы при равновесии имеет определённые значения таких параметров, как температура, показатель преломления света, вязкость, коэффициент термического расширения, скорость пропускания звуковых волн, давление и т.д. Изменение одного из них привело бы к изменению других и, естественно, к изменению состояния. Перечислив эти параметры и указав количество вещества (например, 1 моль), мы определяем равновесное состояние системы полностью. Однако между этими параметрами существуют связи, которые обычно (но не всегда) могут быть выражены с помощью уравнений. Поэтому у любой системы есть минимальное число параметров, которые можно выбрать в качестве независимых переменных. В случае одного компонента и одной фазы число независимых переменных обычно равно 2 (две степени свободы), плюс информация о количестве вещества. Этим полностью определяется равновесное состояние системы. В качестве независимых переменных можно выбрать любые, лишь бы среди них не было связанных тождественным преобразованием, таким как $\rho = v^{-1}$. Но чаще всего выбирают два параметра из следующих трех: T , V , p . Поскольку только два из трех являются независимыми, то между тремя существует уравнение связи, называемое **уравнением состояния**. В общем случае оно имеет вид $f(p, V, T) = 0$. В частности, для идеального газа, как известно, уравнение состояния имеет особенно простой вид: $pV = nRT$.

Когда мы выбрали независимые переменные, достаточные для полного определения состояния, все остальные переменные становятся их функциями. В этом смысле их называют **функциями состояния**, то есть переменными, которые зависят от состояния системы.

Процессом называется любое изменение состояния. В процессе мы выделяем начальное и конечное состояния. Иногда предметом обсуждения могут быть промежуточные состояния. По умолчанию (то есть, когда об этом не сказано явно), начальное и конечное состояния считаются равновесными. В этих состояниях любая переменная состояния (например Y) имеет определённые значения, а её изменение в процессе равно разности между значением в конечном состоянии и значением в начальном состоянии. Часто это изменение обозначается при помощи символа Δ (греческая "дельта", прописная): $\Delta Y \equiv Y(\text{конечное}) - Y(\text{начальное})$

Характер процесса зависит от свойств границы, отделяющей систему от окружающей среды, потому что они могут накладывать ограничения на изменение переменных состояния. Если система заключена в оболочку, не допускающую обмен веществами между системой и окружающей средой, то она называется **закрытой**. В такой системе масса вещества в любом процессе не изменяется. (В дальнейшем, при обсуждении основных законов, будут

рассматриваться именно такие системы, пока речь не пойдет о фазовых равновесиях). Если граница открыта для обмена веществами, то система называется **открытой**. Если система заключена в жесткую, недеформируемую оболочку, то её объём остаётся постоянным. В этом случае система и процессы в ней называются **изохорными**. Граница может быть устроена так, что давление в системе является постоянным. Например, система может находиться в вертикальном жестком цилиндре, который является глухим и недеформируемым в нижнем конце, но закрыт подвижным поршнем сверху. Вес поршня и площадь его основания постоянны. Тогда внешнее давление на систему должно быть постоянным, а давление в системе равным ему как результат механического равновесия. Наконец, постоянное давление в системе может поддерживаться, когда она сообщается с атмосферой, поскольку давление в атмосфере является по существу постоянным. Процессы в таких системах называются **изобарными**.

Все материалы, из которых можно изготовить оболочку системы, имеют некоторую теплопроводность. Если выбрать материал, который легко пропускает теплоту, и изготовить из него оболочку, то система будет в термическом равновесии с окружающей средой. Такую оболочку называют **диатермической** или не адиабатической. В окружающей среде можно поддерживать постоянную температуру, благодаря устройству, известному как термостат. Если система окружена диатермической оболочкой и находится в термостате, то в ней будет поддерживаться постоянная температура. Такая система и процессы в ней называются **изотермическими**. С другой стороны, некоторые материалы имеют плохую теплопроводность. В качестве идеализации можно представить оболочку, которая совершенно не проводит теплоту. В этом случае система и процессы в ней называются **адиабатическими**. Если система является адиабатической, закрытой и исключает совершение любого вида работы над ней, то она называется **изолированной**.

Первый закон термодинамики

Когда система находится в равновесном состоянии, изменить его можно вмешательством из внешней среды. Одним из способов является совершение работы над системой, что составляет основу первого закона термодинамики. Этот закон является обобщением большого объёма экспериментальных наблюдений. Среди них особенно наглядными являются эксперименты Джоуля, проведенные им в период с 1843 по 1848 год.

Один из опытов Джоуля показан схематически на рис. 1.1. Система состоит из воды и вала, снабженного лопастями. Она окружена тепловой изоляцией, благодаря чему её температура почти не зависит от температуры окружающей среды. В окружающей среде вал соединён с грузом (масса m) через систему блоков, так что при движении груза вниз вал вращается и приводит в движение жидкость. При этом потенциальная энергия системы груз/Земля уменьшается, а кинетическая энергия груза растёт. Если бы груз не был соединён с валом, и если он покоился в начальном состоянии на высоте h_1 , то на высоте h_2 (в конце пути) его скорость v удовлетворяла бы уравнению

$$-mg(h_2 - h_1) = \frac{mv^2}{2}$$

по закону сохранению энергии. (Убыль потенциальной энергии равна приращению кинетической). Когда груз соединён с валом, часть потенциальной энергии расходуется на вращение вала и движение воды, то есть на совершение работы w над системой. В результате, скорость на высоте h_2 оказывается меньше, соответственно уравнению:

$$-mg(h_2 - h_1) = \frac{mv^2}{2} + w.$$

Таким образом, из измерения скорости падения груза перед его остановкой можно найти работу, совершаемую над системой, если остальные переменные (m, g, h_1, h_2) известны.

Как было установлено, движение груза приводит к изменению состояния системы, которое выражается увеличением температуры жидкости. Кроме того, из аналогичных экспериментов с разными условиями было найдено (после необходимых поправок на кинетическую энергию вала и другие потери), что прирост температуры жидкости пропорционален работе груза. Таким образом, окружающая среда выполняет работу над системой – термодинамическое состояние системы меняется.

В другом эксперименте, в аналогичной системе, вал с лопастями был заменён на электрический проводник в форме спирали (рис. 1.2). Во внешней среде проводник соединен с источником электрического тока. Из измерений разности потенциалов (электрического напряжения) на входе и выходе из системы можно было вычислить работу, совершаемую источником электрической энергии над системой. В серии других экспериментов работа совершалась другими способами. В частности, совершалась работа по сжатию газа, заключенного в цилиндр с подвижным поршнем, который был погружен в воду, и вся система находилась в адиабатической оболочке (цилиндр – из диатермического материала). Ещё в одном опыте, два куска металла были погружены в воду и приводились в движение из окружающей среды. Процесс заключался в трении их друг о друга под водой. Во всех случаях в результате выполнения работы над системой её температура повышалась, причем прирост температуры был пропорционален выполненной работе.

Вывод, который следует непосредственно из экспериментов Джоуля, заключается в том, что *изменение адиабатической системы от одного состояния к другому требует одно и то же количество работы независимо от того, каким способом она совершается*. Этот вывод можно рассматривать как предварительную формулировку 1-ого закона.

С другой стороны, совершение работы над системой всегда связано с уменьшением энергии в каком-то источнике. Поэтому, для полного согласия с тем, что известно о сохранении энергии в других областях физики, необходимо заключить, что уменьшение энергии в окружающей среде равно увеличению энергии внутри системы, то есть внутренней энергии. Причем эта энергия должна быть функцией состояния системы, а не внешних условий в окружающей среде. Кроме того, она должна быть экстенсивной величиной, так как изменение состояния системы при

данном количестве работы зависит от количества вещества в ней. Обозначив внутреннюю энергию U , можно записать для перехода адиабатической системы из начального состояния 1 в конечное состояние 2 $w = U_2 - U_1 \equiv \Delta U$.

Заметим теперь, что в экспериментах Джоуля работа приводила к увеличению температуры в адиабатической системе. Но известно, что если система не является адиабатической, то температуру можно увеличить, приведя систему в контакт со средой, имеющей более высокую температуру. В этом случае говорят, что окружающая среда передаёт системе теплоту. Поскольку результат эквивалентен совершению работы, то термины "теплота" и "работа" следует понимать как два способа передачи энергии. Причем различие этих способов является условным и зависит от того, где именно проходит граница между системой и окружающей средой.

Смысл сказанного можно пояснить сравнением рис. 1.2 и 1.3. На рис. 1.2 спираль электрического проводника находится в системе, и система окружена тепловой изоляцией. На рис. 1.3 та же спираль находится в окружающей среде, а система лишена тепловой изоляции. Очевидно, эффект пропускания электрического тока через спираль должен быть качественно одним и тем же, если только между спиралью и оболочкой системы на рис. 1.3 находится теплопроводная среда. Мы привычно говорим в обоих случаях, что спираль выделяет тепло. Однако необходимо иметь в виду, что на рис. 1.2 вместо спирали могло быть другое устройство для превращения электрической энергии во внутреннюю энергию системы. Например, внутри мог быть двигатель, питающийся от источника во внешней среде и приводящий в движение вал с лопастями, или могли быть два электрода, вызывающие электролиз воды. Для наблюдателя в окружающей среде важно, что на входе и выходе из системы имеется падение электрического напряжения и, следовательно, совершается работа. С другой стороны, на рис. 1.3 вместо спирали с источником тока могло быть солнце, излучение которого нагревает теплопроводную оболочку системы. То есть, существенным является способ обмена энергией между окружающей средой и системой. Когда он связан с разностью температур, речь идёт о теплоте. Когда он связан с известными физическими силами, речь идёт о работе.

Наш привычный лексикон, имеющий отношение к теплоте, имеет давнее историческое происхождение и не соответствует современному пониманию этого явления. Такие слова и выражения как "теплоёмкость", "теплосодержание", "теплота течет, выделяется, поглощается", наследованы из того времени (до экспериментов Джоуля), когда теплота рассматривалась как невидимая жидкость, которая содержится в некотором количестве в каждом теле и может перетекать из одного тела в другое соответственно "теплоёмкости" тел. Выражение "теплота – форма энергии" является попыткой (не очень удачной) примирить эту терминологию с современным пониманием. Это не значит, конечно, что нужно избегать этих слов. Важно лишь знать, что, в действительности, имеется в виду способ передачи энергии, дополнительный к способу передачи её путем совершения работы.

Величина энергии, переносимой вследствие разности температур, называется **количеством теплоты**, q . Поскольку теплота приводит к изменению состояния системы так же, как и работа, то количество теплоты можно определить количеством работы, которую требуется выполнить, чтобы произвести то же изменение состояния системы, но в адиабатических условиях. То есть, если нас интересует, какое количество теплоты затрачивается для перехода из состояния 1 в состояние 2 в некотором процессе, то найти его можно, произведя такое же изменение состояния совершением работы в адиабатическом процессе. (Это – первичное определение количества теплоты, но для вычислений теплоты обычно пользуются значениями теплоёмкостей веществ, которые известны благодаря первичным экспериментальным определениям. Об этом подробнее в главе 2).

Таким образом, в адиабатическом процессе $\Delta U = w$. В процессе, в котором работа не совершается, $\Delta U = q$. Тогда в любом процессе $\Delta U = w + q$. Это позволяет окончательно сформулировать 1-ый закон термодинамики. Заметим, что известно много формулировок, имеющих одинаковый смысл. Возможно, наиболее практичной (наиболее готовой к применению) является следующая:

*Существует функция состояния, называемая **внутренней энергией**, U , изменение которой в любом процессе в закрытой системе равно суммарной энергии, полученной системой от окружающей среды в виде теплоты и работы:*

$$\Delta U = w + q. \quad (1.4)$$

Необходимо отметить, что в уравнении (1.4) и во всем предыдущем обсуждении была принята во внимание рекомендация Международного союза по чистой и прикладной химии (IUPAC) о знаках теплоты и работы. Согласно ей положительными считаются теплота и работа, сообщаемые системе окружающей средой. Иногда бывает удобно принять противоположный знак для работы и считать положительной работу системы над окружающей средой, w_{sys} . В этом случае $w_{\text{sys}} = -w$ и закон записывается $\Delta U = q - w_{\text{sys}}$ или $q = \Delta U + w_{\text{sys}}$ (теплота, подводимая к системе, расходуется на приращение внутренней энергии и работу, выполняемую системой). Однако в дальнейшем, "по умолчанию", будем пользоваться стандартным правилом о знаках.

Теперь заметим, что внутренняя энергия изолированной системы должна быть постоянной, так как, по определению, такая система не может обмениваться ни энергией, ни веществом с внешней средой. Представим на примере рис. 1.2, что система вместе с её оболочкой, источником тока и человеком, замыкающим электрическую цепь, заключена в идеальную изолирующую оболочку, так что система в итоге является подсистемой изолированной системы. Поскольку внутренняя энергия изолированной системы постоянна, то приращение ΔU в подсистеме должно сопровождаться уменьшением $-\Delta U$ в её локальном (непосредственном) окружении. Эту идею можно обобщить, как показано схемой на рис. 1.4, и можно заключить, что первый закон термодинамики представляет закон сохранения внутренней энергии.

Первый закон служит определением изменения внутренней энергии, тогда как абсолютное значение этой величины остаётся неопределённым. Эта ситуация аналогична той, что известна для потенциальной энергии в механике. На основе молекулярной теории можно предполагать, что в величину внутренней энергии вещества входит кинетическая энергия молекул, энергия межмолекулярных взаимодействий, энергия взаимодействий внутри атомов,

ядер и т.д. Так как внутренняя структура материи неисчерпаема, то величина внутренней энергии не определена в молекулярной теории так же, как и в термодинамике.

Как известно, в простейшей модели идеального одноатомного газа кинетическая энергия 1 моля составляет $3RT/2$. В любом реальном одноатомном газе, подчиняющемся уравнению состояния идеального газа, к этой энергии должна быть добавлена внутренняя энергия атомов, поскольку в реальности они имеют внутреннее строение (состоят из ядер и электронов). В термодинамических процессах, в которых газ не претерпевает химических превращений, эта дополнительная часть не изменяется. Для этого случая можно принять $U_m = 3RT/2$ с точностью до постоянной величины. В случае многоатомных идеальных газов, вместо коэффициента 3 может быть число большее, чем 3, соответственно дополнительным степеням свободы движения таких молекул. Важно, однако, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры. Это следует из кинетической теории газов и согласуется с экспериментальными исследованиями.

Связь работы с параметрами состояния

Как обсуждалось выше, работа и теплота вызывают изменение состояния системы. Однако, в отличие от внутренней энергии, эти величины не являются функциями состояния. То есть, они не являются функциями переменных состояния. Можно представить, что работой или подачей теплоты управляет человек во внешней среде, который ничего не знает о том, какие p , V и T есть в системе. Тем не менее, изменения параметров состояния могут быть выражены через w и q при определённых ограничениях на процесс, благодаря алгебраическому уравнению первого закона и уравнению состояния.

Представим, что системой является газ или жидкость внутри цилиндра с поршнем, плотно подогнанным по диаметру к внутренней поверхности. Чтобы уменьшить объём системы, можно приложить внешнюю силу F_{ext} к поршню (где индекс ext означает "внешний", от слова *external*). Если площадь поршня равна S , то внешнее давление на поршень составит $p_{\text{ext}} = F_{\text{ext}}/S$. В любом реальном эксперименте это давление больше давления под поршнем, из-за того что для его смещения приходится преодолевать силу трения между ним и стенками цилиндра, а так же придавать ускорение поршню. В результате, не существует связи между работой и давлением или другими переменными состояния системы.

Однако сила трения и кинетическая энергия поршня являются функциями скорости движения. Чем меньше скорость движения поршня, тем меньше эти величины и тем меньше разница между внешним давлением и давлением в системе. Таким образом, если повышать внешнее давление на поршень очень медленно, то возможен процесс, при котором система проходит через последовательность состояний, близких к механическому равновесию между системой и внешней средой. Если начальное состояние является равновесным во всех отношениях, то и промежуточные состояния так же будут равновесными. Такой процесс, при котором система проходит через последовательность равновесных состояний, называется **равновесным** или квазистатическим (как бы равновесным). Обычно такие процессы могут проходить в одном направлении и в обратном через одни и те же промежуточные состояния. В этом случае их называют обратимыми.

Медленное непрерывное движение поршня равносильно последовательности очень малых смещений поршня за конечные интервалы времени. Математически это выражается так. На поршень действует сила F , почти отвечающая механическому равновесию. Поршень смещается на малую величину dL , где символ d (дифференциал) означает малое изменение расстояния L . В результате совершается работа

$$\delta w = FdL = pSdL.$$

Перед символом w поставлен символ δ (греческая "дельта", строчная). Он так же означает малую величину w , но, в отличие от dL , он не означает изменения w , потому что w не является функцией состояния. То есть, работа w не существует до смещения поршня и поэтому речь не может идти об изменении w .

При выполнении работы над системой произведение SdL означает уменьшение объёма системы, $-dV$. Поэтому работа окружающей среды над системой равна:

$$\delta w = -p dV. \quad (1.5)$$

При изменении объёма от V_1 в начальном состоянии до V_2 в конечном, правую часть (1.5) следует проинтегрировать:

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

При сжатии ($V_2 < V_1$) работа окружающей среды над системой получается положительной. При расширении ($V_2 > V_1$) она получается отрицательной.

Работа системы над окружающей средой имеет противоположные знаки:

$$\delta w_{\text{sys}} = p dV, \quad w_{\text{sys}} = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Эти уравнения применимы к любому обратимому процессу и для их применения не обязательно воображать цилиндр с поршнем. Однако они отражают только ту часть работы, которая связана с изменением объёма при механическом равновесии. Эта часть встречается во многих задачах по физической химии и часто бывает единственной. Поэтому в общем случае удобно представлять полную работу как сумму " pV -работы", которая вычисляется по уравнению (1.5), и "не pV -работы", которую будем обозначать w_{NPV} (с нижним индексом NPV, что читается *non-pV*, "нон-пэвэ"). Величина w_{NPV} включает все другие виды работ, кроме работы изменения объёма. Тогда уравнение 1-ого закона для обратимого процесса можно записать в виде

$$dU = \delta q + \delta w = \delta q - p dV + \delta w_{\text{NPV}}. \quad (1.6)$$

В частных случаях, когда работа изменения объёма является единственной ($w_{\text{NPV}} = 0$), этот закон принимает вид:

$$dU = \delta q - p dV. \quad (1.7)$$

В пределах этого раздела мы будем рассматривать системы, в которых совершается только такая работа.

Результат интегрирования (1.5) зависит от дополнительных ограничений на процесс, потому что в случае закрытой однофазной системы существуют минимум две независимые переменные. Рассмотрим следующие примеры.

Изобарный процесс. Предположим, что объём изменяется от V_1 до V_2 при постоянном давлении. При $p = \text{const}$ интегрирование (1.5) приводит к результату:

$$w = -p(V_2 - V_1).$$

Работа обратного процесса – сжатия от V_2 до V_1 , находится интегрированием в противоположном направлении:
 $w = -p(V_1 - V_2) = p(V_2 - V_1)$.

Она равна работе расширения по абсолютной величине, но имеет противоположный знак. Поэтому работа полного цикла сжатия и расширения равна нулю.

Изохорный процесс. Предположим, что давление в системе меняется от p_1 до p_2 , но объём остаётся постоянным. Поскольку $V = \text{const}$, то из (1.5) следует $w = 0$.

На диаграмме состояния это отвечает перемещению от начальной точки (V, p_1) до конечной точки (V, p_2) . Ясно, что площадь под кривой зависимости p от V равна нулю.

Изотермический процесс. Этот процесс отличается от предыдущих двух тем, что ни одна из величин p и V , входящих в уравнение (1.5), не фиксирована. Поэтому давление является функцией объёма и изменяется вместе с ним. Чтобы вычислить работу, нужно знать уравнение состояния рассматриваемой фазы в виде $p = f(V, T)$:

Предположим, речь идет об идеальном газе. Тогда $p = nRT/V$. Поэтому

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Адиабатический процесс. Если нет других ограничений, то все три переменные p , V и T меняются в этом процессе. Как было найдено в экспериментах Джоуля, работа в адиабатическом процессе пропорциональна изменению температуры. Обозначим коэффициент пропорциональности C_V . (Этот коэффициент называется изохорной теплоёмкостью и подробно обсуждается в следующем разделе). Тогда можно записать $\delta w = -p dV = C_V dT$.

В небольшом интервале температур C_V почти не зависит от температуры. Поэтому интегрирование правой части предыдущего уравнения даёт: $w = C_V(T_2 - T_1)$,

где T_1 – температура в начальном состоянии, T_2 – в конечном. Полученная работа должна быть равна площади под графиком зависимости p от V . Чтобы найти эту зависимость аналитически, нужно проинтегрировать уравнение $-p dV = C_V dT$.

Пусть речь идет об идеальном газе. Тогда в правой части легко можно выразить T через p и V :
 $-p dV = C_V d \left(\frac{pV}{nR} \right) = \frac{C_V}{nR} (p dV + V dp)$.

После алгебраических преобразований и интегрирования получим в явном виде:

$$p = p_1 \left(\frac{V_1}{V} \right)^{\frac{nR}{C_V} + 1}.$$

Из сравнения полученных уравнений для работы в разных процессах видно, что работа зависит от характера процесса. В связи с этим, работу (так же как и теплоту) называют **функцией процесса** или функцией пути, в отличие от функций состояния.

В заключении, вернемся к вопросу о быстром (неравновесном) движении поршня при изменении объёма системы. Как уже упоминалось, в этом случае внешнее давление на поршень больше давления под поршнем при сжатии. Поэтому при данном ΔV работа над системой [газ + поршень + цилиндр] больше, чем работа поршня над системой [газ]. То есть, работа зависит от того, где проведена граница между системой и окружающей средой.

Предположим, что давление непосредственно под поршнем можно измерить. Но при быстром движении поршня давление в системе не может быть однородным. Если моментально приложить значительную силу, нарушающую механическое равновесие, и затем оставить её постоянной, то в первый момент давление непосредственно под поршнем будет больше, чем в объёме газа. Это приведёт к повышению температуры вблизи поршня по сравнению с температурой в объёме системы. Затем параметры состояния будут выравниваться по объёму. Но, в общем, уравнение состояния окажется не применимым к промежуточным состояниям, и процесс, в принципе, не возможно изобразить на диаграмме состояния. Однако ясно, что "в среднем" давление, температура и, наконец, работа должны быть больше при неравновесном сжатии, чем при равновесном. При неравновесном расширении работа газа "в среднем" меньше, чем при равновесном, потому что давление и температура непосредственно под поршнем меньше, чем давление и температура в объёме системы (но больше, чем внешнее давление, из-за трения и кинетической энергии поршня).

В неравновесном процессе график сжатия не совпадает с графиком расширения и оба они образуют петлю. Такая петля на диаграмме состояния называется **гистерезисом** (от греческого слова "отставание"). Гистерезис указывает, что процесс необратим. Так как промежуточные состояния неравновесные, работу нельзя вычислить по уравнению 1.5. Но, в общем, для необратимых процессов характерно изменение функций состояния по завершению цикла. В полном цикле сжатие/расширение $\Delta U = w(\text{сжатие}) + w(\text{расширение}) \neq 0$.

Теплота и теплоёмкость

Во многих процессах обмен теплотой между системой и окружающей средой приводит к изменению температуры, причем каждая фаза в определённом процессе требует определённое количество теплоты для изменения

температуры на 1 К. Это количество называется теплоёмкостью. **Средняя теплоёмкость** определяется как отношение количества теплоты q к соответствующему изменению температуры ΔT :

$$\bar{c} \equiv q/\Delta T .$$

Хотя это определение является полезным и достаточным для многих теплотехнических расчётов, оно является неудовлетворительным в нескольких отношениях. Во-первых, средняя теплоёмкость зависит от интервала ΔT . Поэтому правильнее определять теплоёмкость как количество теплоты, необходимое для очень малого изменения температуры $c = \delta q/dT$ и рассматривать теплоёмкость как функцию T . Однако это отношение является просто дробью, а не производной функции, так как q не является функцией T . В зависимости от характера процесса, в котором передаётся теплота δq , эта дробь может иметь разные значения. Поэтому для правильного определения теплоёмкости необходимо выразить q через изменение переменных состояния, что возможно только при дополнительных ограничениях на систему.

Предположим, речь идёт о закрытой системе, в которой возможна только pV -работа. Тогда из (1.7) следует для любого обратимого изменения:

$$\delta q = dU + pdV. \quad (1.8)$$

Это уравнение показывает связь теплоты с изменениями функций состояния U и V . Чтобы найти связь теплоты с изменением температуры, представим изменение dU как полный дифференциал функции двух независимых переменных, T и V :

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

где $(\partial U/\partial T)$ и $(\partial U/\partial V)$ означают частные производные по соответствующим переменным, а нижние индексы при скобках показывают, какие прочие переменные должны быть постоянными при дифференцировании. Из этих двух уравнений получается:

$$\delta q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + p dV .$$

Если на систему наложено ограничение $V = \text{const}$, то $dV = 0$ и из этого следует:

$$\delta q_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT , \quad \text{и} \quad \delta q_T = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (1.9)$$

(индекс V при теплоте q подчеркивает, что речь идёт о теплоте в изохорном процессе). Это соотношение представляет теплоёмкость закрытой системы с постоянным объёмом. Производная в правой части называется **изохорной теплоемкостью**:

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V . \quad (1.10)$$

Рассмотрим теперь изобарную систему, $p = \text{const}$. Для этого случая уравнение (1.8) удобно преобразовать: $\delta q = dU + pdV = d(U + pV)$.

Заметим, что сумма $U + pV$ является функцией состояния, так как она состоит из трёх других функций состояния. Эту величину принято называть **энтальпией**, H :

$$H \equiv U + pV. \quad (1.11)$$

Таким образом, для изобарного процесса можно записать: $\delta q_p = dH$.

Чтобы найти связь q с изменением T , представим dH как функцию T и p :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp .$$

Комбинируя последние два уравнения, получим: $\delta q_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$.

Поскольку речь идёт об изобарной системе, то $dp = 0$ и, таким образом,

$$\delta q_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT , \quad \text{и} \quad \delta q_T = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT \quad (1.12)$$

Это соотношение представляет теплоёмкость закрытой системы с постоянным давлением. Оно же является определением **изобарной теплоемкости**:

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p . \quad (1.13)$$

Полученные изохорная и изобарная теплоемкости являются функциями состояния, в отличие от средней теплоёмкости, которая является функцией процесса. Так как U и H являются экстенсивными величинами, то C_V и C_p так же являются экстенсивными. С их помощью теплоту можно выразить через изменение переменных состояния. Из (1.10) следует, что $dU = C_V dT$. Комбинируя это с первым законом для обратимых процессов, получим: $\delta q = C_V dT + pdV$.

Из (1.13) следует, что $dH = C_p dT$. Поскольку $dH = dU + pdV + Vdp$, то в комбинации с первым законом получается: $\delta q = C_p dT - Vdp$.

Вспомним, по поводу идеального газа, что его внутренняя энергия зависит только от температуры и пропорциональна ей. Поскольку изохорная теплоёмкость является первой производной по температуре (1.10), то у идеального одноатомного газа она является постоянной величиной, $C_{V,m} = 3R/2$. (Это, однако, не применимо к многоатомным газам, у которых коэффициент перед RT может зависеть от T). Мы можем так же сравнить изохорную и изобарную молярные теплоёмкости идеального газа, зная уравнение состояния $pV_m = RT$:

$$C_{p,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial (U_m + pV_m)_p}{\partial T} = \frac{\partial (U_m + RT)_p}{\partial T} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_p + R.$$

Так как внутренняя энергия идеального газа не зависит от объёма или давления, а только от температуры, то

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_v = C_{v,m}.$$

Поэтому: $C_{p,m} = C_{v,m} + R.$

Процессы самопроизвольные и обратимые

Все реальные процессы, которые можно наблюдать в термодинамической системе, являются самопроизвольными. То есть, после того, как система выведена из начального равновесия, она самопроизвольно приходит к новому состоянию равновесия. В качестве альтернативы можно представить, что начальное состояние уже является неравновесным. Тогда система приходит к равновесию так же самопроизвольно. Самопроизвольные процессы в термодинамике всегда являются необратимыми. Этим они отличаются от аналогичных процессов в механике. Например, представим, что стальной шарик падает в вакууме с некоторой высоты на упругую, массивную плиту. После столкновения шарик отскакивает от плиты и возвращается на исходную высоту, потому что потенциальная энергия и кинетическая энергия могут превращаться друг в друга без ограничений, а их сумма должна сохраняться в этом процессе. В отличие от этого, взаимные превращения теплоты и работы ограничены, что лежит в основе необратимости термодинамических процессов.

Однако мера необратимости может быть разной. Чтобы убедиться в этом, вернемся к неравновесному адиабатическому сжатию газа. Переход из начального состояния 1 в конечное состояние 2 можно проводить разными способами. Можно однократно увеличить нагрузку на поршень так, чтобы система самопроизвольно перешла из 1 в 2, и затем уменьшить нагрузку так, чтобы она опять самопроизвольно перешла из 2 в 1 или близко к состоянию 1. Но можно изменять нагрузку порциями, переводя систему из 1 в 2 и обратно через несколько промежуточных состояний равновесия или, иначе говоря, в несколько самопроизвольных стадий. Как можно понять из предыдущего обсуждения, площадь гистерезиса в этом случае будет сокращаться, потому что неоднородность давления газа в цилиндре будет меньше на каждой стадии. Это аналогично процессу, который проводится непрерывно, без промежуточных стадий, но с медленным движением поршня, контролируемым из внешней среды. Чем медленнее движение поршня, тем больше время для выравнивания давления в цилиндре и тем меньше площадь петли гистерезиса. При очень медленном движении кривые сжатия и расширения должны совпадать, что отвечает обратимому процессу.

Таким образом, обратимый процесс следует понимать как предельный случай самопроизвольного процесса, при котором система проходит через последовательность состояний, очень близких к равновесным. Иначе, можно сказать, что это – контролируемый процесс, проводимый очень медленно, благодаря чему его степень необратимости пренебрежимо мала.

Однако многие реальные процессы являются необратимыми не зависимо от того, как медленно они проводятся. Рассмотрим следующий эксперимент. Две одинаковые половины сосуда сообщаются между собой с помощью двухходового крана. В начальном состоянии кран закрыт. В левой половине находится газ с некоторым давлением p , а в правой половине – вакуум (пустота). Если открыть кран, то газ самопроизвольно заполнит правую половину, так что в обеих половинах установится одинаковое давление $p/2$. Заметим, что работа в этом процессе равна нулю, потому что газу не приходится преодолевать внешних сил. Однако важным является то, что этот процесс не обратим, как бы медленно он не происходил. Невозможно представить, чтобы газ самопроизвольно собрался в левой половине. Если отверстие в кране имеет очень маленький диаметр, то течение газа из левой половины в правую происходит очень медленно, так что в каждой из половин, рассматриваемых отдельно, в любой момент времени существует состояние, подобное равновесному. При таком течении процесса его можно изобразить на диаграмме состояния (в координатах V, p) для каждой половины. По поводу такого процесса иногда говорят, что он является равновесным или квазистатическим, но не является обратимым. Конечно, можно представить, что правая половина сосуда устроена так, что её объём можно сократить до нуля – например движением поршня или равномерным сжатием стенок сосуда, если они сделаны из подходящего материала. В этом случае можно "загнать" газ обратно, в левую половину, однако при этом придётся совершить работу w . Так как при расширении газа в пустоту работа не выполняется, то обратное сжатие приведёт к уменьшению энергии внешней среды на величину $-\Delta U = w$. То есть, газ вернётся к первоначальному состоянию, но в окружающей среде останется изменение.

В связи с этим, полное определение **обратимого** процесса должно быть таким. Это – равновесный (квазистатический) процесс, который может быть проведён в одном направлении и в обратном без изменений в окружающей среде. Ясно, что обратимый процесс не является реальным. Он является идеализацией.

Помимо расширения в вакуум, описанного выше, существует большое число других процессов, которые не обратимы, как бы медленно не проводились. По существу, все эксперименты Джоуля необратимы. Ниже перечислены ещё три примера процессов, которые принципиально необратимы, по крайней мере в адиабатических условиях.

1) В начальном состоянии два одинаковых бруска металла, один при 20°C , а другой при 30°C , контактируют через адиабатическую перегородку. После удаления перегородки оба бруска приходят в термическое равновесие при 25°C .

2) Газы O_2 и H_2 в молярном отношении 1:2 находятся в адиабатическом сосуде с постоянным объёмом при некоторой температуре. После подачи искры система приходит в новое состояние равновесия, в котором весь кислород и водород находятся в виде H_2O при более высокой температуре.

3) Одна половина сосуда, аналогичного описанному выше, содержит газ X, а другая – газ Y. После открытия крана достигается новое равновесие, при котором обе половины сосуда содержат смесь газов X и Y.

Рассматривая эти примеры, можно прийти к догадке, что причина необратимости реальных процессов кроется не в их характере, а в природе начального и конечного состояний. Во то же время, все эти процессы находятся в полном согласии с 1-ым законом термодинамики и, кроме того, 1-ый закон не запрещает их обратное течение. Поэтому можно предположить, что помимо внутренней энергии существует ещё какая-то функция состояния, которая в самопроизвольных адиабатических процессах может меняться только в одном направлении.

На подобных наблюдениях и их обобщении основан второй закон термодинамики. Этот закон устроен следующим образом. Сначала делается утверждение относительно природы явлений, которое выглядит очевидным и естественным. Затем из него можно прийти логически к математической формулировке, которая, сама по себе, не выглядит очевидной и естественной. В 19-ом веке были предложены два следующие постулата, считающиеся в настоящее время классическими.

Согласно Клаузиусу, *невозможен процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от одного тела к другому, более горячему.*

Согласно Томсону (который известен так же по дворянскому титулу лорд Кельвин), *невозможен процесс, единственным результатом которого является выполнение работы системой за счет её охлаждения.*

Опираясь на эти утверждения, можно прийти к математическому выражению второго закона и к определению термодинамической температуры из анализа действия гипотетической тепловой машины, работающей поочередно адиабатически и изотермически между четырьмя состояниями (цикл Карно). В следующем разделе мы перейдем к математической формулировке самым простым способом, опираясь на свойства идеального газа. Однако прежде уточним, чем отличаются функции состояния и функции процесса математически.

Энтропия и второй закон термодинамики

Вспомним из математики, что дифференциалом функции, например двух переменных $f(x, y)$, называется выражение

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy. \quad (1.16)$$

Зная частные производные, дифференциал всегда можно проинтегрировать и получить выражение для функции. Рассмотрим теперь выражение

$$Mdx + Ndy, \quad (1.17)$$

где $M = M(x, y)$ и $N = N(x, y)$ – две функции от x, y . Если существует функция $f(x, y)$ такая, что

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy = Mdx + Ndy,$$

то (1.17) называется полным или точным дифференциалом. Если нет, то – неполным неточным дифференциалом. Если дифференциал является неточным, то он не может быть проинтегрирован в общем случае, когда x и y являются независимыми. Способность к интегрированию появляется, если между есть функциональная зависимость. Проверку на полноту или точность дифференциала можно сделать с помощью перекрестного дифференцирования. Именно, если

$$M(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \quad \text{и} \quad N(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x,$$

то должно быть $(\partial M / \partial y)_x = (\partial N / \partial x)_y$, , потому что порядок смешанного дифференцирования не имеет значения.

Важно заметить, что неточный дифференциал часто можно превратить в точный, умножив его на некоторую функцию $\lambda(x, y)$, которую называют интегрирующим множителем.

В термодинамике, функции состояния имеют свойства полных или точных дифференциалов, а функции процесса – свойства неполных (неточных).

Рассмотрим теплоту в обратимом процессе с точки зрения её интегрируемости. Пусть речь идет об идеальном газе в закрытой системе, в которой возможна только pV -работа. По первому закону $dU = \delta q - pdV$, поэтому $\delta q = dU + pdV$.

Перепишем это уравнение с переменными T и V . Для этого, как уже делалось в разделе 1.5, разложим dU в полный дифференциал функции $U(T, V)$:

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

Известно, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры. Поэтому частная производная $(\partial U / \partial V)_T$ равна нулю и, следовательно,

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

Кроме того, $p = nRT/V$. Подставляя эти выражения для dU и p в (1.8), получим

$$\delta q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{nRT}{V} dV. \quad (1.18)$$

Рассмотрим его правую часть как $MdT + NdV$ с $M(T, V) = (\partial U / \partial T)_V$ и $N(T, V) = nRT/V$. Перекрестное дифференцирование даёт:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)\right]_T = 0,$$

(потому что порядок дифференцирования значения не имеет, и потому что внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры)

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT}{V}\right)\right]_V = \frac{nR}{V}.$$

Так как перекрестные производные не равны, то дифференциал является неточным. Но обратим внимание, что обе они будут равны нулю, если уравнение (1.18) поделить на T . Первая из этих производных останется равной нулю, потому что она берётся при $T = \text{const}$, а вторая станет равной нулю, потому что N/T не зависит от T . Поделим (1.18) на T :

$$\frac{\delta q}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{nR}{V} dV \quad (1.19)$$

и проверим перекрестным дифференцированием:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)\right)\right]_T = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)\right]_T = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)\right]_T = 0; \quad \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nR}{V}\right)\right]_V = 0.$$

Теперь перекрёстные производные равны. Из этого следует, что T^{-1} является интегрирующим множителем для правой части (1.18), и что правая часть (1.19) является выражением для полного дифференциала. Следовательно, функция процесса $\delta q/T$ равна изменению какой-то функции состояния. Эту функцию состояния называют энтропия и обозначают S , так что в обратимом процессе

$$dS = \delta q/T. \quad (1.20)$$

Найдём эту функцию для идеального газа интегрированием (1.19). Учтем сначала, что $(\partial U/\partial T)_V = C_V$ по определению (1.10). Поэтому (1.19) можно переписать в более удобном виде:

$$dS = \frac{\delta q}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV. \quad (1.21)$$

Таким образом, мы предполагаем, что

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV.$$

Выполним интегрирование каждой из производных (приняв $C_V = \text{const}$):

$$S = C_V \int \frac{dT}{T} + nR \int \frac{dV}{V} = nR \ln V + C_V \ln T,$$

Таким образом, для идеального газа

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + C, \quad (1.22)$$

где C – константа интегрирования, не зависящая от T или V .

Заметим, что S является экстенсивной функцией состояния, так как она пропорциональна количеству вещества V (1.22).

Пусть имеются две системы, А и В, с температурами T_A и T_B . Системы изолированы полностью, с тем лишь исключением, что адиабатическая перегородка между ними может быть открыта, в результате чего они получают возможность обмениваться теплотой через жесткую диатермическую перегородку. Будем предполагать, что обмен теплотой происходит достаточно медленно, так что в промежуточных состояниях температура остаётся однородной в пределах каждой системы и процесс является почти равновесным. Так как внутренняя энергия изолированной системы постоянна, а об энтропии известно, что она является экстенсивной, то для этих систем можно написать $U_A + U_B = \text{const}$; $S_A + S_B = S$.

После открытия адиабатической перегородки начинается процесс, для которого предыдущие два равенства становятся:

$$dU_A + dU_B = 0; \quad dU_A = -dU_B; \quad (1.23)$$

$$dS_A + dS_B = dS. \quad (1.24)$$

Так как работа в системах отсутствует, то $dU = TdS$ и $dS = dU/T$ для каждой из них. Тогда из (1.23) и (1.24) следует:

$$dS = \frac{dU_A}{T_A} + \frac{dU_B}{T_B} = -\frac{dU_B}{T_A} + \frac{dU_B}{T_B}.$$

В результате

$$dS = \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A}\right) dU_B.$$

Если $T_B < T_A$, то разность в скобках положительна, система В получает теплоту из системы А, поэтому $dU_B > 0$. Таким образом, оба сомножителя положительны и $dS > 0$. Если $T_B > T_A$, то разность в скобках отрицательна, система В отдаёт теплоту системе А, поэтому $dU_B < 0$. Таким образом, оба сомножителя отрицательны и опять $dS > 0$. Если $T_B = T_A$, то разность в скобках равна нулю и $dS = 0$.

Так как системы А и В в этом опыте образуют вместе одну изолированную систему А + В, то можно сделать вывод: в изолированной системе энтропия увеличивается в необратимом процессе:

$$dS > 0 \quad (1.25)$$

и не изменяется при равновесии: $dS = 0$.

Чтобы понять поведение энтропии в не адиабатической системе, достаточно немного изменить точку зрения. Предположим, система находится в жесткой диатермической оболочке. Её погружают в тепловой резервуар –

ёмкость, содержащую очень большое количество жидкости с другой температурой, T_0 . В результате обмена теплотой температура в системе меняется, но температура жидкости остаётся практически неизменной из-за её большой теплоёмкости. Если резервуар адиабатически изолирован, то для него и системы вместе можно принять в соответствии с неравенством (1.25):

$$dS + dS_0 \geq 0,$$

где dS – изменение энтропии системы, dS_0 – изменение энтропии резервуара, знак ($>$) относится к самопроизвольному (необратимому) процессу, а знак ($=$) – к обратимому. Можно предположить дополнительно, что в резервуаре находится перемешивающее устройство, благодаря которому температура T_0 остаётся однородной по его объёму. Если система получает количество теплоты δq , то резервуар теряет $-\delta q$. Так как относительное изменение энтропии в большом резервуаре очень мало, а температура его постоянна, то можно принять $dS_0 = -\delta q/T_0$, как если бы изменение по отношению к резервуару было обратимым. Следовательно,

$$dS - \frac{\delta q}{T_0} \geq 0, \quad \text{и} \quad \frac{\delta q}{T_0} \leq dS. \quad (1.26)$$

Перемешивающее устройство можно не включать. Тогда в резервуаре возможно неоднородное распределение температуры, и под T_0 необходимо понимать температуру, существующую на границе системы и окружающей среды. Поскольку изменение энтропии в обратимом процессе всегда связано с переносом теплоты через границу, то под температурой в формулах 1.20 и 1.26 следует всегда понимать температуру на границе системы и окружающей среды. Разница между обратимым и необратимым процессами (в этом аспекте) состоит только в следующем. В обратимом процессе температура в объёме системы является однородной и равной температуре на её границе, поэтому существует только одна температура T , которая не требует специального комментария или обозначения. В необратимом процессе температура не обязательно однородна по всей системе, поэтому в неравенстве (1.26) должна быть именно температура T_0 на границе обмена теплотой между системой и окружающей средой. В частном случае изотермического процесса, который проводится в термостате (это – равносильно включенной мешалке), T_0 практически равна температуре термостата, так как в пределах термостата температура распределена однородно.

В связи с этим, неравенство (1.26) следует понимать следующим образом: отношение количества теплоты, получаемой системой, к температуре на границе системы меньше изменения энтропии системы в необратимом процессе, и равно ей в обратимом процессе.

Неравенство (1.26) обычно записывают наоборот ($dS > \delta q/T_0$ в необратимом процессе) и в этой форме оно известно как **неравенство Клаузиуса**. Однако в такой форме оно иногда провоцирует неправильное понимание, как будто изменение энтропии различается в обратимом и необратимом процессах. Необходимо помнить, что именно отношение $\delta q/T_0$, зависит от характера процесса, так как оно не является функцией состояния, тогда как dS представляет изменение функции состояния, существующей независимо от теплоты. Если в системе происходит изменение от состояния 1 к состоянию 2, то изменение энтропии составляет $\Delta S = S_2 - S_1$ независимо от того, является это изменение обратимым или необратимым (самопроизвольным), и независимо от того, каков путь процесса. Если процесс обратим, то

$$S_2 - S_1 = \int_{(T_1, V_1)}^{(T_2, V_2)} \frac{\delta q}{T}$$

по любому пути между состояниями 1 и 2, а если он необратим, то система получает меньшее количество теплоты (или отдаёт большее количество теплоты), чем в обратимом переходе от состояния 1 к состоянию 2:

$$\int_{(T_1, V_1)}^{(T_2, V_2)} \frac{\delta q}{T_0} < S_2 - S_1.$$

Таким образом, мы приходим к следующей математической формулировке второго закона термодинамики:

*Существует функция состояния, называемая **энтропией**, S , изменение которой в закрытой системе в обратимом процессе равно отношению теплоты, получаемой системой из окружающей среды, к температуре*

$$dS = \delta q/T, \quad (\text{повторение 1.20})$$

а в необратимом процессе превышает отношение теплоты, получаемой системой из окружающей среды, к температуре на границе системы и окружающей среды:

$$dS > \delta q/T_0. \quad (1.27)$$

Одним из важных следствий из этого закона является условие $dS \geq 0$ в закрытой адиабатической системе, которое было выведено ранее для изолированной системы (1.25). Чтобы лучше понять его смысл, вспомним, что любой реальный процесс протекает во времени. Хотя время не рассматривается в термодинамике как переменная величина, его значение для этой дисциплины подразумевается тем, что начальное состояние системы нельзя понимать иначе, как предшествующее конечному состоянию во времени. Поэтому, если процесс протекает непрерывно во времени, то условие $dS \geq 0$ равносильно условию:

$$dS/dt > 0 \text{ в самопроизвольном процессе,} \quad dS/dt = 0 \text{ при равновесии.}$$

Из математики известно, что положительная производная функции означает её возрастание, а равенство производной нулю – условие максимума возрастающей функции. Поэтому из 2-ого закона следует, что в адиабатической закрытой системе энтропия увеличивается в самопроизвольном процессе и достигает максимума при равновесии (см. иллюстрацию на рис. 1.5). Таким образом, максимум энтропии в таких системах может служить критерием равновесия, а знак изменения dS – критерием направления самопроизвольного процесса.

Необходимо подчеркнуть, что рост энтропии является законом для самопроизвольных процессов только в адиабатических закрытых системах, включая изолированные системы. В других системах энтропия может убывать

или оставаться постоянной. В частности, этот закон нельзя применить к живому существу, потому что живой организм, по терминологии термодинамики, является открытой системой.

Другим важным следствием является существование минимальной работы над системой (или максимальной работы системы над окружающей средой) при данном изменении состояния. К этому можно прийти из следующих соображений.

По 1-ому закону $dU = \delta q + \delta w$ и, следовательно, $\delta q = dU - \delta w$. По второму закону $dS \geq \delta q/T_0$ и, следовательно, $T_0 dS \geq \delta q$. Тогда $T_0 dS \geq dU - \delta w$. То есть,

$$\delta w \geq dU - T_0 dS.$$

Предположим, речь идет о системе в термостате, так что температура T_0 на границе системы постоянна, независимо от того, обратим процесс в системе или нет. Поскольку U и S являются функциями состояния, то последнее неравенство можно проинтегрировать

$$w \geq (U_2 - U_1) - T_0(S_2 - S_1).$$

Из этого ясно, что при переходе системы от состояния 1 к состоянию 2 работа окружающей среды над системой больше, чем величина $(U_2 - U_1) - T_0(S_2 - S_1)$, в любом необратимом процессе, и равна ей в обратимом (в соответствии со смыслом неравенства во 2-ом законе). То есть, работа над системой минимальна в обратимом процессе. Поскольку работа системы над окружающей средой имеет противоположный знак, $w_{\text{sys}} = -w$, то $w_{\text{sys}} \leq (U_2 - U_1) - T_0(S_2 - S_1)$.

То есть, при данном изменении состояния, система выполняет максимальную работу, равную $(U_2 - U_1) - T_0(S_2 - S_1)$, в обратимом процессе, тогда как в необратимом процессе она совершает меньшую работу. Например, двигатель совершает тем большую работу, чем меньше его мера необратимости.

Заметим в заключение, что первый закон термодинамики применим к любым процессам в закрытой системе. Второй закон устанавливает точную связь изменения энтропии с теплотой в обратимом процессе и неточную связь с теплотой в необратимом, в обоих случаях в закрытой системе. Однако энтропия является функцией состояния. Поэтому её изменение можно определить для любого процесса при единственном условии, что начальное и конечное состояния являются равновесными и точно определёнными в том, что касается переменных состояния. То есть, если процесс I является необратимым, но соединяющим равновесные начальное и конечное состояния, то изменение энтропии можно вычислить, изобретая обратимый процесс II, ведущий от того же начального к тому же конечному состоянию. Это является общим свойством функций состояния.

Молекулярная интерпретация энтропии

Содержание термодинамических законов становится более понятным, если прибегнуть к нашим знаниям об атомном строении материи. Такой подход, в действительности, чужд термодинамике, но в рамках курса физической химии важно получить по возможности общее и разностороннее знание о всем предмете, что делает уместным обсуждение этих законов с этой точки зрения.

Согласно кинетической теории газов, молекулы вещества находятся в постоянном хаотическом движении, интенсивность которого зависит от температуры. (Поэтому такое движение называют тепловым, или термическим). Рассмотрим с этой точки зрения уже упоминавшийся опыт с самопроизвольным расширением газа в пустоту (рис. 1.6). В начальном состоянии в левой половине сосуда находится газ, а в правой половине – пустота (вакуум). После того, как кран между двумя половинами открыт, молекулы получают возможность распространяться по обеим половинам сосуда посредством их хаотического движения. Поскольку молекулам всё равно, в какой из половин находиться, то в конечном состоянии они оказываются распределены между половинами поровну. Однако, благодаря простоте этого опыта, имеет смысл обсудить его более подробно, чтобы попытаться поставить "молекулярные" рассуждения на более рациональную (осмысленную) основу.

Зададимся вопросом, почему в конечном состоянии на рис. 1.6 молекулы должны быть распределены поровну между половинами сосуда. Если молекулам действительно всё равно, в какой половине находиться, почему бы им не заполнить две половины в другой пропорции? Очевидно, пропорция может быть любой и вопрос касается теории вероятности. Чтобы ответить на него, посчитаем число способов, которыми N молекул могут разместиться по двум половинам в той или иной пропорции, и сравним результаты подсчетов для разных пропорций. Для этого, необходимо воспользоваться формулой из математики, дающей число сочетаний или комбинаций r из N неразличимых объектов:

$$C_N^r = \frac{N!}{r!(N-r)!}. \quad (1.28)$$

где $N! = N \times (N-1) \times (N-2) \times \dots \times 1$, называется факториалом. В отношении факториала есть правило, которое требует запоминания, именно $0! = 1! = 1$. В нашем случае, число сочетаний можно понимать как число способов, которыми N молекул могут разместиться по двум половинам сосуда, при условии что все способы имеют равную вероятность.

Посчитаем числа способов, которыми, например, 10 молекул могут разместиться в разной пропорции по двум половинам сосуда, когда кран между ними открыт: r штук в правой половине, $10 - r$ в левой. Результаты показаны на рис. 1.7 в виде графического распределения числа сочетаний r из 10 по r . (Такая графическая зависимость называется гистограммой). Общее число способов равно 1024, из них 252 способа приходятся на равные числа молекул в обеих половинах, но с увеличением неравенства между половинами число способов уменьшается. У молекул есть только один способ разместиться всем сразу в левой половине, и один – всем в правой. Если вспомнить, что молекулы находятся в постоянном движении и могут перемещаться из одной половины в другую, то станет ясно, что чаще всего они будут распределены поровну или приблизительно поровну между половинами, и только редко две половины будут заполнены по разному.

Но 10 молекул – это не реальное число. Реальные числа молекул в макроскопических системах так велики, что лучше не пытаться вычислять для них факториалы. Чтобы оценить ситуацию, на рис. 1.8 показаны результаты вычислений для 20 молекул. Как видно, распределение чисел способов по r в этом случае более узкое. Общее число способов теперь превышает 1 миллион, число способов для равной пропорции 10:10 (10 молекул в правой половине и 10 – в левой) увеличилось почти в 1000 раз, а числа способов разместить все молекулы в левой или в правой половине (в пропорции 0:20 или 20:0) остались прежние, по одному для каждой пропорции. Ясно, что при числе молекул порядка 10^{23} (постоянная Авогадро) общее число способов размещения по половинам сосуда будет астрономическим, а распределение их по r сожмется до узкой полоски в центре гистограммы. Это значит, что неравное распределение по половинам возможно только в принципе, но практически оно нереализуемо из-за исчезающе малой вероятности. Поэтому можно заключить, что при малом числе молекул равное или неравное распределение между половинами является делом случая, а при большом числе молекул равное распределение практически является физическим законом.

Теперь представим, что в одну из половин сосуда на рис. 1.6 вмонтирован датчик прибора для измерения давления (манометр). Так как пропорция молекул между половинами сосуда является случайной и постоянно меняется вследствие движения молекул, то показания прибора будут постоянно колебаться вокруг среднего в соответствии с вероятностью той или иной пропорции. Такие случайные колебания называются **флуктуациями**. При малом числе молекул флуктуации должны быть значительными и показания прибора будут "скакать". Но чем больше общее число молекул, тем меньше флуктуации по величине и тем они реже. Поэтому при измерениях в обычных (макроскопических) системах мы наблюдаем вполне определённые показания прибора, которые не меняются со временем. Тем не менее, флуктуации встречаются при рядовых измерениях с помощью, например, электронной аппаратуры. Они являются результатом побочных процессов в электронных цепях, таких как случайные токи или случайные ЭДС в активных сопротивлениях. К другим примерам относятся флуктуации плотности газа в атмосфере, что является причиной рассеяния солнечного света и голубой окраски неба, а так же Броуновское движение микроскопических частиц (таких как цветочная пыльца в жидкости).

Рассмотрим с этой точки зрения процесс распространения газа в правую половину. В начальном состоянии все N молекул находятся в левой половине. При закрытом кране это является единственным возможным способом размещения молекул. Число сочетаний равно:

$$C_N^{r=0} = \frac{N!}{0!(N-0)!} = \frac{N!}{1 \times N!} = 1,$$

потому что $0! = 1$. Когда кран открыт, этот способ становится одним из огромного числа других способов. Поэтому при равновесии, в любой момент времени, мы наблюдаем один из наиболее вероятных способов распределения по двум половинам. Эти наиболее вероятные способы отвечают максимуму числа сочетаний (1.28), который достигается при числе r равном или приблизительно равном $N/2$ (распределение поровну). Из этого можно заключить, что самопроизвольный процесс заключается в установлении такого распределения молекул по признакам различия, которое может быть реализовано наибольшим числом способов и имеет наибольшую вероятность. Короче говоря, самопроизвольный процесс заключается в увеличении числа способов, которыми может быть реализовано термодинамическое состояние.

Формулу для числа сочетаний (1.8) можно записать в другом виде. Если число молекул в правой половине сосуда (r) обозначить N_1 , а число в левой половине обозначить N_2 , то получится:

$$C_N^{N_1, N_2} = \frac{N!}{N_1! N_2!}.$$

Такая форма записи удобна, когда молекулы различаются не по двум признакам, а по большему их числу. В этом случае число разных способов равно:

$$C_N^{N_1, N_2, N_3, \dots} = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots},$$

где в знаменателе стоит произведение факториалов чисел молекул в группах, различимых по разным признакам. Например, по аналогии с рис. 1.6 можно представить сосуд, состоящий из трёх равных частей. Для вычисления числа способов, которыми N молекул могут разместиться в этих трёх частях, в знаменателе должно стоять произведение трёх факториалов (при условии $N_1 + N_2 + N_3 = N$).

Такой подход к рассмотрению молекулярных систем лежит в основе дисциплины, называемой **статистическая механика**. В нем каждый способ размещения молекул или других структурных элементов по признакам их различия называется **микросостоянием** системы, а число способов такого размещения, возможное при данном термодинамическом состоянии, называется **числом доступных микросостояний** или числом доступных квантовых состояний. (Иногда это число называют **термодинамической вероятностью**, однако этот термин не согласуется с определением вероятности в математике, поэтому в дальнейшем мы его не используем).

Число доступных микросостояний обозначается W или Ω и вычисляется так же, как число сочетаний в математике

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} \quad (1.29)$$

Как обсуждалось выше на примере рис. 1.6, число способов размещения молекул увеличивается в самопроизвольном процессе. В этом есть аналогия с энтропией системы. Согласно **гипотезе Больцмана**, энтропия системы связана с числом доступных микросостояний по уравнению:

$$S = k_B \ln W, \quad (1.30)$$

где k_B – постоянная, называемая константой Больцмана. Для полного согласия с определением энтропии в термодинамике, она должна быть равна отношению газовой постоянной R к постоянной Авогадро N_A .

Таким образом, согласно гипотезе Больцмана, увеличение энтропии в необратимом процессе в закрытой адиабатической системе объясняется увеличением числа доступных микросостояний, а равновесное состояние отвечает максимальному числу доступных микросостояний. Этот максимум достигается, когда во всех группах молекул, которые мы различаем в системе, находится одинаковое их число ($N_1 = N_2 = N_3 = \dots$). По поводу такого состояния говорят, что оно отвечает наибольшему "беспорядку", наибольшей "перемешанности" или наибольшей "размазанности" молекул по признакам различия.

Уравнение (1.30) выглядит простым, хотя это далеко не так. Одна из трудностей состоит в том, что абсолютные значения ни энтропии S , ни числа доступных микросостояний W , не определены. Второй закон термодинамики дает определение изменению энтропии в обратимом процессе. Поэтому энтропия любой системы известна с точностью до слагаемого. (В связи с третьим законом термодинамики, этому слагаемому для удобства про-извольно присваивается определённая величина; об этом подробнее в главе 2). Аналогично, число доступных микросостояний W определено с точностью до произвольного множителя. Кроме того, это число является сугубо теоретической величиной, которая не может быть определена экспериментально.

Чтобы лучше понять эту ситуацию, вернемся к простому опыту на рис. 1.6. В нем мы делили молекулы на две группы, судя по принадлежности к одной из двух половин сосуда. Но, можно найти и другие признаки различия. Например, существуют разные способы распределения молекул по уровням энергии. Если на каждый из W_C способов размещения молекул по двум половинам сосуда имеется W_T способов размещения по разным энергетическим уровням, то общее число микросостояний составит $W = W_C W_T$. Согласно уравнению Больцмана (1.30), можно записать:

$$S = k_B \ln W = k_B \ln W_C W_T = k_B \ln W_C + k_B \ln W_T = S_C + S_T$$

в соответствии со свойствами логарифмов. Здесь S_C представляет ту часть энтропии, которая связана с распределением молекул по объёму. Эту часть обычно называют **конфигурационная энтропия**. Слагаемое S_T представляет ту часть, которая связана с распределением молекул по уровням энергии. Эту часть можно назвать термической энтропией, хотя общепринятого термина для неё нет. Для процесса с начальным состоянием 1 и конечным 2 можно записать:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_C + \Delta S_T = k_B \ln W_{C,2} + k_B \ln W_{T,2} - k_B \ln W_{C,1} - k_B \ln W_{T,1} = \\ &= k_B \ln \frac{W_{C,2}}{W_{C,1}} + k_B \ln \frac{W_{T,2}}{W_{T,1}}. \end{aligned}$$

При расширении идеального газа в пустоту температура не меняется. Поэтому $W_{T,1} = W_{T,2}$, $\ln(W_{T,2}/W_{T,1}) = \ln(1) = 0$. Изменение конфигурационной энтропии является единственным изменением в этом процессе. Но, в общем случае, изменение температуры является важным фактором, который может компенсировать или превышать изменение конфигурационной энтропии, или может быть единственным фактором изменения энтропии. Вычисление этого фактора более сложно и требует привлечения методов квантовой механики. Здесь мы рассмотрим эту проблему только качественно, используя некоторые готовые результаты из квантовой и статистической механики, и ограничимся примером идеального одноатомного газа.

По методу квантовой механики, энергию, как и другие физические величины, следует рассматривать как дискретную величину. То есть, она может принимать только определённые значения, в отличие от непрерывных величин в классической механике, которые могут принимать произвольные значения. (Это аналогично различию между множеством целых чисел $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, и множеством рациональных чисел. Первое множество является бесконечным и дискретным, а второе – бесконечным и непрерывным). Такие величины в физике называются квантовыми. Когда возможные значения квантовой величины рассматриваются в порядке их увеличения, о них говорят как о квантовых уровнях физической величины, например об уровнях энергии. Каждая молекула газа находится на некотором уровне энергии, а множество молекул образует набор уровней энергии системы. Для описания энергетического состояния системы можно представить, что в каждый момент времени на каждом уровне энергии системы находится некоторое число молекул, что принято называть заселенностью уровня. В соответствии с математической формулой для числа микросостояний (1.29), максимум W достигается, когда на каждом уровне находится либо 1, либо 0 молекул, потому что $0! = 1! = 1$, что ведёт к минимальному значению знаменателя (1.29) и к максимальному значению W . Поскольку набор уровней энергии бесконечен, то, в принципе, такое распределение могло бы быть возможным. Однако, наряду с этим, для заселенности уровней энергии существует ограничение, связанное с тем, что суммарная энергия должна быть равна полной энергии системы, то есть внутренней энергии системы. Если заселенность i -того уровня обозначить N_i , а его энергию E_i , то это ограничение будет иметь вид:

$$U = N_1 E_1 + N_2 E_2 + N_3 E_3 + \dots + N_k E_k = \sum_{i=1}^{i=k} N_i E_i. \quad (1.31)$$

В частности, молекулы не могут находиться на уровнях, энергия которых больше U .

Вследствие этого ограничения и стремления системы иметь максимальное число W , при равновесии молекулы распределены по уровням энергии в соответствии с законом, который известен как **распределение Больцмана**

$$N = N_0 e^{-\frac{E}{k_B T}}, \quad (1.32)$$

где N_0 – коэффициент пропорциональности, имеющий смысл числа молекул с нулевой энергией.

Согласно этому закону, при данной температуре заселенность любого уровня тем меньше, чем он выше. С другой стороны, с увеличением температуры заселенность низких уровней энергии уменьшается, а более высоких растет. Поэтому, чем выше температура, тем более "размазаны" молекулы по уровням энергии (рис. 1.9 а→б). Ясно,

что с увеличением температуры число доступных микросостояний системы растёт и, вместе с тем, растёт энтропия по уравнению Больцмана (1.30).

С другой стороны, из квантовой механики известно, что кинетическая энергия движения частицы в некотором объёме зависит от этого объёма. Если представить, что частица с массой m находится в кубическом "ящике" с длиной ребра L , то, согласно известному уравнению Шрёдингера, её энергия может принимать значения:

$$\varepsilon_j = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (1.33)$$

где n_x, n_y, n_z – квантовые числа, соответствующие трем степеням свободы движения частицы (движение вдоль трёх осей координат), π и \hbar – константы. Обратная зависимость от L^2 равносильна обратной зависимости от объёма "ящика" $V^{2/3}$. Поэтому с увеличением объёма энергия уменьшается.

Энергия ε_j – это энергия одной частицы, которая может принимать разные (квантовые) значения при разных сочетаниях трёх квантовых чисел n_x, n_y, n_z . В системе из множества частиц им соответствуют квантовые уровни с разной заселённостью. Хотя уравнение Шрёдингера не может быть решено для множества частиц, очевидно, что уровни энергии системы должны зависеть от объёма системы так же, как и квантовые значения энергии одной частицы. То есть, чем больше объём системы, тем ниже должны быть энергетические уровни. Поэтому увеличение объёма должно вести к снижению уровней энергии. При постоянной температуре молекулы получают возможность расселяться по большему числу уровней энергии (рис. 1.9 а→в), что равносильно увеличению числа доступных микросостояний.

Сравним эти выводы с зависимостью энтропии идеального газа от T и V :

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + C, \quad (\text{повторение 1.22})$$

Согласно этой зависимости энтропия растёт при увеличении температуры. Молекулярное объяснение этому – распределение Больцмана становится более крутым (рис. 1.9 а→б), из-за чего молекулы получают возможность заселять более высокие уровни энергии. Это ведёт к росту числа доступных микросостояний W и, следовательно, к росту энтропии по уравнению Больцмана (1.30).

Согласно зависимости (1.22) энтропия растёт при увеличении объёма. Молекулярное объяснение – уровни энергии системы снижаются и молекулы расселяются по большему их числу (рис. 1.9 а→в). Снова, это ведёт к увеличению W и увеличению энтропии по уравнению (1.30).

Сравним эти выводы с первым законом термодинамики для обратимого процесса, в котором совершается только pV -работа (уравнение 1.7). Для этого, внутреннюю энергию в (1.31) продифференцируем как произведение переменных N и E :

$$dU = \delta q - pdV, \quad (\text{повторение 1.7})$$

$$dU = \sum E_i dN_i + \sum N_i dE_i. \quad (1.34)$$

При постоянном объёме добавление теплоты δq в систему ведёт к изменению температуры и внутренней энергии. Это означает изменение чисел молекул dN на разных уровнях энергии в результате изменения распределения Больцмана. С другой стороны, изменение объёма dV ведёт к изменению высоты энергетических уровней dE . Таким образом, в (1.34) сумма произведений $E dN$ отвечает теплоте δq в (1.7), а сумма $N dE$ отвечает работе $-pdV$ в (1.7).

С помощью этого соответствия можно объяснить некоторые типичные процессы с идеальными газами. Например, при изотермическом сжатии мы совершаем работу по повышению уровней энергии и увеличению расстояний между ними (рис. 1.9 в→а). Так как, благодаря термостату во внешней среде, температура поддерживается постоянной, то распределение Больцмана не меняется и "размазанность" молекул по уровням уменьшается – величина ΔS отрицательная. Конечно, в обратном процессе (при расширении газа) все происходит наоборот, и величина ΔS положительная. При адиабатическом сжатии происходит то же с уровнями энергии (все они поднимаются и расстояние между ними увеличивается), но, из-за отсутствия обмена теплотой, работа приводит к повышению температуры. В результате распределение Больцмана становится более крутым, что компенсирует повышение уровней энергии. Это позволяет понять, почему изменение энтропии в адиабатическом обратимом процессе равно нулю. Конфигурационная энтропия, связанная с объёмом системы, и термическая энтропия, связанная с температурой, просто переходят друг в друга, оставляя общую энтропию системы неизменной ($\Delta S = 0$).

Вспомогательные функции состояния

Из 2-ого закона термодинамики следует условие равновесия $dS = 0$ и критерий самопроизвольности процесса $dS > 0$ в адиабатической закрытой системе. Это – важные результаты термодинамики, но процессы, представляющие практический интерес, редко проводятся в адиабатических условиях. Более распространёнными ограничениями на процесс являются постоянные величины p , T и V в разной их комбинации. Для описания таких процессов удобнее использовать другие функции состояния, которые получаются как комбинации уже известных функций.

Наибольший интерес представляют изотермические процессы. Поэтому в дальнейшем мы не будем подчеркивать возможное различие между температурой системы, T , и температурой на её границе, T_0 . Второй закон запишем в виде $dS \geq \delta q/T$, где знак $=$ относится к обратимому процессу, знак $>$ к необратимому, а T представляет температуру системы, если её (температуру) можно считать однородной в пределах системы, и температуру на границе системы, T_0 , если нельзя. Из этого следует:

$$\delta q - TdS \leq 0. \quad (1.35)$$

Так как по 1-ому закону $\delta q = dU - \delta w$, то из этого вытекает

$$dU - TdS \leq \delta w. \quad (1.36)$$

Если $T = \text{const}$, то

$$d(U - TS) \leq \delta w.$$

Кроме того, если никакая работа не совершается, то $d(U - TS) \leq 0$. В связи с этим, величину $U - TS$ принято рассматривать как специальную функцию состояния, которую называют **энергия Гельмгольца**. Её обозначают A или F :

$$A \equiv U - TS. \quad (1.37)$$

Свойство $d(U - TS) \leq 0$ в отсутствии работы означает, что энергия Гельмгольца уменьшается в необратимом процессе и достигает минимума при равновесии (она не изменяется также в обратимом процессе, поскольку обратимый процесс – это, по определению, последовательность равновесных состояний). Таким образом, при $T = \text{const}$ и в отсутствии работы:

$$dA = 0 \text{ (при равновесии)}, dA < 0 \text{ (в необратимом или самопроизвольном процессе)}.$$

Не выполнение работы означает, в частности, что работа по изменению объёма так же не выполняется. Поэтому, фактически, приведённые выше условия относятся к процессам при постоянных T и V и в отсутствии других видов работы.

Рассмотрим теперь постоянные T и p . В неравенстве (1.36) удобно в этом случае разделить работу на две части: pV -работа и другие виды работы, w_{NPV}

$$dU - TdS \leq -pdV + \delta w_{NPV}, \quad (1.38)$$

где p – равновесное давление в системе (в случае обратимого процесса) или давление на границе системы с окружающей средой (в случае необратимого процесса; в частности, давление непосредственно под поршнем, если система находится в цилиндре с поршнем). Из этого следует: $dU - TdS + pdV \leq \delta w_{NPV}$.

При постоянных T и p это преобразуется к следующему выражению:

$$d(U - TS + pV) \leq \delta w_{NPV}.$$

Кроме того, если $\delta w_{NPV} = 0$, то $d(U - TS + pV) \leq 0$. В связи с этим, величину $U - TS + pV$ так же принято рассматривать как специальную функцию состояния. Её называют **энергия Гиббса** и обозначают G :

$$G \equiv U - TS + pV \equiv A + pV \equiv H - TS. \quad (1.39)$$

Таким образом, при T и $p = \text{const}$ $dG \leq \delta w_{NPV}$.

$$(1.40)$$

Кроме того, если $\delta w_{NPV} = 0$, то $dG = 0$ (при равновесии), $dG < 0$ (в необратимом или самопроизвольном процессе).

Можно видеть, что эти функции (A и G) при соответствующих ограничениях на процесс выполняют роль, аналогичную роли энтропии в закрытой адиабатической системе, служа критерием равновесия или самопроизвольного процесса. В отличие от энтропии, они убывают в самопроизвольном процессе и достигают минимума при равновесии (рис. 1.10). В этом отношении они похожи на потенциалы в механике и поэтому их иногда называют **термодинамическими потенциалами**. Энергию Гиббса называют изобарно-изотермическим потенциалом, потому что она достигает минимума в конечном состоянии процессов при постоянных p и T . Энергию Гельмгольца, по аналогичным причинам, называют изохорно-изотермическим потенциалом. Кроме того, из (1.38) можно найти, что U является изохорно-изоэнтروпийным потенциалом, потому что при V и $S = \text{const}$ (и $\delta w_{NPV} = 0$) из него следует $dU \leq 0$. Аналогично, можно показать, что энтальпия H является изобарно-изоэнтропийным потенциалом.

Кроме этого, функции U , A , G и H называют **характеристическими функциями**, так как они полностью характеризуют термодинамическое состояние системы при постоянстве пары независимых переменных, называемых **естественными переменными** для данной функции.

Заметим, что новые функции G и A являются функциями состояния, так как представляют собой комбинации других функций состояния и не содержат в своём определении w или q . Их изменение при переходе из одного состояния в другое не зависит от промежуточных состояний и от того, является переход обратимым или нет. Поэтому, например, при одних и тех же T и p в начальном и конечном состоянии, получается одно и то же изменение ΔG независимо от того, поддерживались T и p постоянными в промежуточных состояниях или нет.

В обратимом процессе термодинамические потенциалы изменяются с изменением соответствующей пары независимых переменных. Чтобы найти эти зависимости, продифференцируем их определяющие выражения (1.37) и (1.39):

$$dA = d(U - TS) = dU - TdS - SdT, \quad (1.41)$$

$$dG = d(U - TS + pV) = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp. \quad (1.42)$$

В случае обратимого процесса, для dU следует из (1.38):

$$dU = TdS - pdV + \delta w_{NPV}. \quad (1.43)$$

Заменяя dU в правых частях (1.41) и (1.42) на (1.43), получим:

$$dA = -SdT - pdV + \delta w_{NPV}, \quad (1.44)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \delta w_{NPV}. \quad (1.45)$$

Уравнения (1.43–1.45) часто называют **фундаментальными уравнениями** термодинамики, потому что они объединяют в себе все основные законы термодинамики и служат источником огромного числа других математических соотношений между функциями состояния. Последнее свойство следует из того факта, что при $\delta w_{NPV} = 0$ правые части этих уравнений являются полными (точными) дифференциалами. Например, для (1.45) при $\delta w_{NPV} = 0$ можно написать

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp = -SdT + Vdp, \quad \text{откуда следует}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V. \quad (1.46)$$

Особенно полезными следствиями фундаментальных уравнений являются уравнения Гиббса-Гельмгольца. Из соотношения $(\partial G/\partial T)_p = -S$ (1.46) и определения энергии Гиббса $G = H - TS$ (1.39) следует

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \frac{G - H}{T} \quad \text{или} \quad G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p. \quad (1.47)$$

Последнее выражение представляет одно из упомянутых уравнений. Однако это уравнение часто оказывается более удобным в другой форме, как зависимость G/T от T . Чтобы её получить, возьмем производную от G/T по T при $p = \text{const}$ по известным правилам дифференцирования:

$$\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{G}{T^2} = \frac{1}{T} (-S) - \frac{G}{T^2} = -\frac{TS + G}{T^2}.$$

Так как $G \equiv H - TS$ (1.39), то из последнего получается

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{H}{T^2}. \quad (1.48)$$

Это соотношение является наиболее употребимой формой одного из **уравнений Гиббса-Гельмгольца**, выражающей зависимость G от T .

Упражнения

В некотором процессе работа над гомогенной системой составила -44 Дж, внутренняя энергия системы увеличилась на 170 Дж, а её температура возросла на 10 К. Чему равна средняя теплоёмкость системы?

Теплоёмкость кристаллического РbO зависит от температуры по уравнению $C_{p,m}/(\text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}) = 44.35 + 1.67 \times 10^{-3} T/\text{К}$. Вычислите количество теплоты в процессе изобарного охлаждения 1.00 моль РbO от 500 до 300 К.

Вычислите изменение энтропии при выравнивании температур двух брусков титана с массами: масса одного 1.988 кг (начальная температура 20.0 °C), а масса другого 4.023 кг (начальная температура 30.0 °C) ($c_p = 524$ Дж К $^{-1}$ кг $^{-1}$).

1.00 моль идеального двухатомного газа ($C_{V,m} = 5R/2$) подвержен обратимому адиабатическому сжатию от начального давления 1.00 бар при температуре 27 °C до конечного давления 10.0 бар. Вычислите конечный объём, конечную температуру, а так же величины q , w , ΔU , и ΔH в этом процессе.

Одноатомный идеальный газ подвергается обратимому изменению состояния от 0 °C (точно) и $p = 1.00$ бар до -40.0 °C и $p = 0.202$ бар. Насколько изменяется его молярная энтропия? (Вспомните, в связи с этим, уравнение 1.22 и уравнение состояния идеального газа)

Тест

Отметьте неправильные утверждения, если они есть, среди следующих:

- Закрытая система не может обмениваться энергией с окружающей средой.
- Плотность вещества является интенсивной величиной.
- Человек, с точки зрения термодинамики, является открытой системой.
- Гомогенная система должна быть чистым веществом.
- Система, содержащая только одно вещество, является гомогенной.

Среди следующих величин, отметьте экстенсивные: а) температура, б) давление, в) объём, г) концентрация, д) теплоёмкость, е) напряженность электрического поля, ж) вязкость, з) молярная энтальпия.

Отметьте неправильные утверждения, если они есть, среди следующих:

- Работа обратимого изменения объёма закрытой системы всегда равна $p\Delta V$,
- В уравнении 1-ого закона $\Delta U = q + w$ символ w означает работу окружающей среды над системой.
- Чтобы вычислить работу любого процесса изменения объёма, достаточно знать начальное и конечное состояния процесса.
- уравнение $\delta w = -pdV$ справедливо только для изобарного процесса.

Назовите неправильные утверждения среди следующих:

- В закрытой системе ΔS не может быть отрицательной величиной
- В обратимом процессе в закрытой системе должно быть $\Delta S = 0$.
- В любом процессе в изолированной системе не возможно $\Delta S < 0$.
- В адиабатическом процессе в закрытой системе всегда $\Delta S = 0$.
- В любом самопроизвольном процессе $\Delta S > 0$.

Какое из следующих утверждений является правильным:

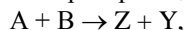
- Величины U , H , A и G – все имеют размерность.
- Выражение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ справедливо для любых процессов.
- Выражение $G = A + pV$ справедливо для любых состояний.
- При 0 °C и $p = 1$ атм энергия Гиббса воды больше, чем энергия Гиббса того же количества льда.

Метод калориметрии

Термодинамика имеет многочисленные применения в различных областях деятельности человека. Та её часть, которая занимается энергией процессов, представляющих интерес в химии, называется термохимией. Совокупность экспериментальных методов термохимии называется калориметрией, а основным прибор, который применяется в этих методах, называется **калориметром**. Назначение калориметра – измерение энергии, которой обменивается изучаемая система с внешней средой в контролируемых условиях.

Принципиально, калориметр представляет собой сосуд, в котором находится исследуемое вещество или вещества, и термометр. Дальнейшие подробности конструкции и дополнительных устройств зависят от характера исследуемого процесса и планируемой точности измерений.

Чтобы понять общий принцип калориметрии, рассмотрим реакцию:



которая проходит слева направо полностью, до конца. Пусть она протекает в сосуде, который предотвращает изменение объёма реакционной смеси и находится в термостате при постоянной температуре T_1 . В этом процессе система изменяется от начального состояния, в котором имеются только вещества A и B при T_1 и V_1 , до конечного, в котором имеются только вещества Z и Y при тех же T_1 и V_1 . В общем случае, реакционная система и термостат обмениваются количеством теплоты q . Первый закон для этого процесса можно записать так:

$$\Delta_r U = U(\text{конечное}) - U(\text{начальное}) = U(T_1, Z + Y) - U(T_1, A + B) = q, \quad (2.1)$$

где нижний индекс r после Δ указывает на изменение в результате реакции. Как упоминалось в разделе 1.2, количество теплоты q определяется количеством работы, которую требуется выполнить, чтобы осуществить то же изменение в системе, но в адиабатических условиях. Поэтому ту же реакцию осуществляют в адиабатическом сосуде (калориметре) с постоянным объёмом. Если калориметр идеальный адиабатический и изохорный, то $q = 0$ и $w = 0$, и конечная температура отличается от начальной. Изменение внутренней энергии составляет:

$$U(T_2, Z + Y) - U(T_1, A + B) = 0. \quad (2.2)$$

Предположим $T_2 < T_1$. Тогда, по окончании процесса, над адиабатической системой совершают работу в количестве, которое требуется для восстановления температуры T_1 . На этой стадии изменение внутренней энергии равно:

$$U(T_1, Z + Y) - U(T_2, Z + Y) = w. \quad (2.3)$$

Если сложить (2.3) и (2.2), то получится:

$$U(T_1, Z + Y) - U(T_2, Z + Y) + U(T_2, Z + Y) - U(T_1, A + B) = w + 0, \\ U(T_1, Z + Y) - U(T_1, A + B) = w.$$

Сравнивая последнее уравнение с уравнением (2.1), можно увидеть, что изменение внутренней энергии и теплота изотермической реакции равны работе на стадии восстановления температуры в адиабатическом калориметре.

Таким образом, изохорный изотермический процесс заменяется на двух стадийный изохорный адиабатический, как показано схемой на рис. 2.1. На первой стадии $\Delta U_I = 0$ (q и w по отдельности равны 0), на второй стадии $\Delta U_{II} = w$. В результате

$$\Delta_r U = \Delta U_I + \Delta U_{II} = w, \quad (2.4)$$

где w – работа по восстановлению начальной температуры в адиабатическом калориметре.

Практика калориметрии такова, что работа по восстановлению температуры осуществляется исключительно с помощью электрического тока, который пропускают через нагревательный элемент в калориметре. Это объясняется тем, что соответствующие измерения могут быть проведены с высокой точностью. Если через нагревательный элемент проходит количество электричества dQ при разности потенциалов V , то электрическая работа составляет:

$$w = \int V dQ = \int V I dt,$$

где I – электрический ток (или сила тока, $I = dQ/dt$). Если ток и разность потенциалов постоянны в течение времени Δt , необходимого для требуемого изменения температуры, то

$$w = \int_{t_1}^{t_2} V I dt = V I \int_{t_1}^{t_2} dt = V I (t_2 - t_1) = V I \Delta t. \quad (2.5)$$

Нагревание калориметра электрическим током является необратимым полностью. То есть, охлаждение аналогичным способом невозможно. Поэтому, если в результате реакции температура калориметра увеличивается ($T_2 > T_1$), то последовательность действий в калориметре приходится изменить. После окончания реакции температуру калориметра понижают точно до начальной температуры T_1 любым способом (например, адиабатическую оболочку открывают и содержимое приводят в контакт с термостатом). Затем содержимое калориметра нагревают в адиабатических условиях электрическим способом до конечной температуры T_2 . В этом случае

$$\Delta_r U = \Delta U_I - \Delta U_{II} = -w \quad (2.6)$$

со знаком минус, потому что w соответствует обратному изменению температуры.

В связи с разным изменением температуры в адиабатических процессах, для них принята специальная терминология. Процессы, происходящие с увеличением температуры, называются **экзотермическими**, а с уменьшением температуры – **эндотермическими**. В не адиабатической системе экзотермические процессы обычно сопровождаются выделением теплоты в окружающую среду ($q < 0$), а эндотермические – поглощением теплоты из окружающей среды ($q > 0$).

Таким образом, для эндотермических процессов применимо уравнение (2.4), а для экзотермических – уравнение (2.6).

Практика калориметрических измерений осложняется тем, что адиабатическая защита и изохорность не могут быть идеальными, из-за чего правая часть уравнения (2.2) не равна точно нулю, а правая часть (2.3) не равна точно электрической работе. Для сокращения этих погрешностей используются различные приемы, которые здесь невозможно рассмотреть сколько-нибудь подробно. Но некоторые особенности являются существенными для понимания содержания термохимии.

В частности, постоянный объём можно сравнительно легко поддерживать, когда содержимое калориметра находится в газообразном состоянии. Если исследуемая система находится в жидком или твердом состоянии, то небольшое изменение температуры приводит к очень большим давлениям, которые приходится выдерживать изохорной оболочке. Из-за этого, даже очень небольшая деформация оболочки приводит к значительной работе расширения, что ведёт далее к значительной неточности уравнений (2.2) и (2.3). Практически от этого избавляются тем, что отказываются от изохорности сознательно и проводят процесс при постоянном давлении. В этом случае в правых частях уравнений (2.2) и (2.3) появляется изобарная работа изменения объёма:

$$U(T_2, Z + Y) - U(T_1, A + B) = -p \times [V(T_2, Z + Y) - V(T_1, A + B)], \quad (2.2a)$$

$$U(T_1, Z + Y) - U(T_2, Z + Y) = w - p \times [V(T_1, Z + Y) - V(T_2, Z + Y)], \quad (2.3a)$$

где w – электрическая работа нагревания. Сложение уравнений приводит к следующему: $U(T_1, Z + Y) - U(T_1, A + B) = w - pV(T_1, Z + Y) + pV(T_1, A + B)$,

$$U(T_1, Z + Y) + pV(T_1, Z + Y) - U(T_1, A + B) - pV(T_1, A + B) = w,$$

$$H(T_1, Z + Y) - H(T_1, A + B) = w,$$

так как $H \equiv U + pV$. Получается, что в этом случае калориметрические измерения дают изменение энтальпии в реакции при постоянных T и p (рис. 2.2):

$$\Delta_r H = \Delta H_I + \Delta H_{II} = w. \quad (2.4a)$$

Это ясно показывает, насколько естественной является функция состояния H в термодинамике.

Адиабатический калориметр применяется для исследования не только химических реакций, но и многих других процессов. В частности, в калориметре осуществляют просто нагревание веществ для определения их теплоёмкости. В изохорном адиабатическом калориметре определяют изохорную теплоёмкость C_V , а в изобарном адиабатическом – изобарную теплоёмкость C_p .

Знание точных значений теплоёмкостей веществ позволяет проводить калориметрические исследования различных процессов намного проще, относительными методами, без выполнения электрической работы. Как известно из главы 1, в небольшом интервале температур работа пропорциональна изменению температуры в адиабатическом процессе: $w = C_V \Delta T$ (при $V = \text{const}$) и $w = C_p \Delta T$ (при $p = \text{const}$). Поэтому для реакции $A + B = Z + Y$ уравнения второй стадии калориметра (2.3) и (2.3a) можно переписать:

$$U(T_1, Z + Y) - U(T_2, Z + Y) = [C_V(Z + Y)] \times [T_1 - T_2] \quad (2.7)$$

$$H(T_1, Z + Y) - H(T_2, Z + Y) = [C_p(Z + Y)] \times [T_1 - T_2] \quad (2.7a)$$

где $C_V(Z + Y)$ и $C_p(Z + Y)$ – изохорная и изобарная теплоёмкости калориметра в конечном состоянии реакционной смеси. Таким образом, при V и $T = \text{const}$:

$$\Delta_r U = C_V(T_1 - T_2) = -C_V(T_2 - T_1). \quad (2.8)$$

Аналогично, при p и $T = \text{const}$:

$$\Delta_r H = C_p(T_1 - T_2) = -C_p(T_2 - T_1) \quad (2.8a)$$

(C_V и C_p – теплоёмкости в конечном состоянии реакционной смеси).

Фактически, большинство калориметрических измерений в обычных лабораториях проводятся относительными методами, опирающимися на теплоёмкости веществ или на "константу" калориметра, которая представляет собой теплоёмкость прибора в конечном состоянии данного процесса. Только наиболее точные исследования проводятся первичным методом, с электрическим нагреванием.

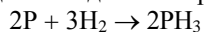
На рис. 2.3 и 2.4 показано принципиальное устройство двух типов адиабатического калориметра. Один из них предназначен для изучения реакций между жидкостями или жидкими растворами (рис. 2.3), а другой – для реакции сжигания вещества в избытке кислорода (рис. 2.4). Последний называют обычно калориметрической или адиабатической "бомбой". В нем образец жидкого или твердого вещества находится в тигле, над которым располагается электрический контакт для зажигания искрой. Искра является катализатором, необходимым для начала окисления образца избытком чистого кислорода (горение). Результатом такой реакции является очень небольшое увеличение температуры, в связи с большой теплоёмкостью калориметра. В следующих примерах решений задач можно найти типичные результаты подобных измерений.

Теплота химической реакции

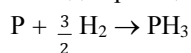
Как объяснялось выше, с помощью калориметра определяют изменение внутренней энергии при постоянных V и T или изменение энтальпии при постоянных T и p . Эти величины называют коротко **внутренней энергией реакции** и **энтальпией реакции**, и обозначают $\Delta_r U$ и $\Delta_r H$, соответственно. По историческим причинам, их называют так же теплотой реакции, потому что они равны теплотам q_V или q_p , которыми обмениваются система и окружающая среда,

когда реакция происходит при постоянных V и T или p и T и в отсутствие любых видов работ, кроме (в случае $\Delta_r H$) работы по изменению объёма.

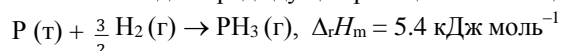
Из практических соображений, более удобными и распространёнными являются величины изменений энтальпии. Когда такая величина переведена в молярную, её называют **молярной энтальпией реакции**. Под этим термином понимается величина, относящаяся к одному "циклу" реакции, с учетом стехиометрических коэффициентов, но более точное определение будет дано позднее. Например, для реакции



величина $\Delta_r H_m$ может составлять $10.8 \text{ кДж моль}^{-1}$. Но для реакции



в тех же условиях величина $\Delta_r H_m$ в два раза меньше. С другой стороны, эти величины зависят от физического (фазового) состояния участников реакции, а так же от температуры и давления. Поэтому численные значения молярных теплот и других молярных энергетических характеристик реакций имеют смысл только тогда, когда они указываются вместе со стехиометрическим уравнением реакции и другими условиями, влияющими на начальное и конечное состояния. Например, правильная запись для предыдущей реакции имеет вид:



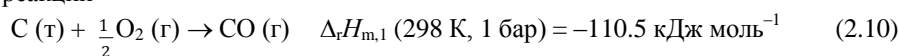
при 298 К и давлении 1 бар . В скобках после символов веществ указаны их агрегатные состояния: газообразное (τ), жидкое (ж), кристаллическое (твёрдое) (τ). Если вещество известно в нескольких кристаллических модификациях, то модификация так же может быть указана. Условия T и p могут быть указаны краткой записью вида $\Delta_r H_m(298 \text{ К}, 1 \text{ бар}) = 5.4 \text{ кДж моль}^{-1}$.

Экспериментальным путем невозможно определить теплоты всех химических реакций, какие известны. С другой стороны, некоторые реакции невозможно изучить методом калориметрии по практическим причинам, из-за их неудобных характеристик. Проблема решается тем, что теплоты одних реакций можно вычислять алгебраически, зная экспериментальные теплоты других. Такие вычисления основаны на **законе Гесса**, согласно которому теплота реакции зависит только от начального и конечного состояний и не зависит от промежуточных состояний. Этот закон выражает то, что уже известно о функциях состояния U и H , однако он был установлен раньше 1-ого закона и поэтому до сих пор рассматривается как имеющий самостоятельное значение.

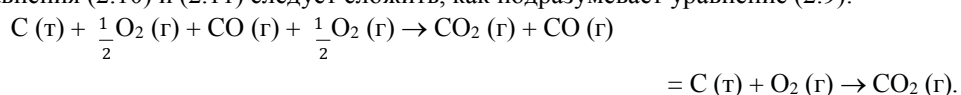
Суть таких алгебраических вычислений рассмотрим на простом примере. Предположим, не известна молярная энтальпия $\Delta_r H_{m,0}$ реакции



но известны молярные энтальпии реакций



Можно заметить, что реакции (2.10) и (2.11) являются двумя стадиями реакции (2.9). Чтобы убедиться в этом полностью, стехиометрические уравнения (2.10) и (2.11) следует сложить, как подразумевает уравнение (2.9):



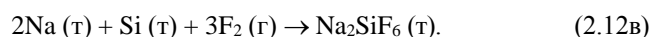
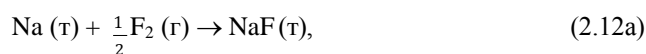
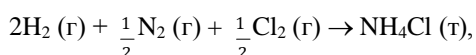
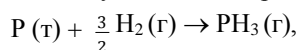
Стехиометрические коэффициенты перед $CO(\tau)$ в левой и правой частях сократились, а коэффициенты перед O_2 сложились до единицы. Так как сумма реакций (2.10) и (2.11) действительно совпадает с реакцией (2.9), то энтальпию реакции (2.9) можно получить сложением энтальпий (2.10) и (2.11):

$$\Delta_r H_{m,0}(298 \text{ К}, 1 \text{ бар}) = \Delta_r H_{m,1} + \Delta_r H_{m,2} \\ = (-110.5 \text{ кДж моль}^{-1}) + (-283.0 \text{ кДж моль}^{-1}) = -393.5 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

Аналогично, если бы не была известна энтальпия реакции (2.10), но были известны энтальпии реакций (2.9) и (2.11), её можно было бы найти вычитанием $\Delta_r H_{m,1} = \Delta_r H_{m,0} - \Delta_r H_{m,2}$.

Подобные вычисления для более сложных реакций могут быть трудоёмкими и запутанными. Поэтому существует систематический способ вычислений молярных энтальпий произвольных реакций, основанный на реакциях образования веществ, молярные энтальпии которых регулярно публикуются в справочниках физико-химических величин.

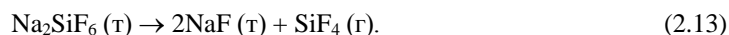
Энтальпией образования вещества (современное обозначение $\Delta_r H_m$) называется энтальпия реакции образования 1 моля данного вещества из простых веществ, устойчивых при данных p и T . Например, следующие реакции являются реакциями образования:



Общим для них является то, что вещество, об образовании которого идет речь, находится в правой части уравнения со стехиометрическим коэффициентом 1, а в левой части находятся только простые вещества.

Термин "устойчивое" вещество (в определении выше) означает, что оно может находиться в термодинамическом равновесии при данных p и T . Например, при обычных значениях p и T углерод является устойчивым в кристаллическом состоянии в модификации графита, но не в жидком состоянии и не в модификации алмаза. Кислород устойчив в виде O_2 (г), но не O (г), O_3 (г) или O_2 (ж).

Систематический способ вычисления $\Delta_f H_m$ реакции можно объяснить так. Рассмотрим в качестве примера энтальпию конкретной реакции



Предположим, что для каждого участника реакции известны абсолютные значения молярной внутренней энергии U_m и молярного объёма V_m . Тогда были бы известны абсолютные молярные энтальпии $H_m = U_m + pV_m$ каждого из веществ. Молярную энтальпию реакции можно было бы вычислить как изменение энтальпии в процессе, в начальном состоянии которого имеется 1 моль Na_2SiF_6 , а в конечном состоянии имеются 2 моля NaF и 1 моль SiF_4 :

$$\Delta_f H_m = 2H_m(NaF) + H_m(SiF_4) - H_m(Na_2SiF_6). \quad (2.14)$$

С другой стороны, для энтальпий образования участников этой реакции можно записать (см. реакции образования 2.12а,б,в):

$$\Delta_f H_m(NaF) = H_m(NaF) - H_m(Na) - \frac{1}{2}H_m(F_2), \quad (2.14a)$$

$$\Delta_f H_m(SiF_4) = H_m(SiF_4) - H_m(Si) - 2H_m(F_2), \quad (2.14б)$$

$$\Delta_f H_m(Na_2SiF_6) = H_m(Na_2SiF_6) - 2H_m(Na) - H_m(Si) - 3H_m(F_2). \quad (2.14в)$$

Выразим из этих уравнений энтальпии, которые составляют энтальпию рассматриваемой реакции (2.14):

$$H_m(NaF) = \Delta_f H_m(NaF) + H_m(Na) + \frac{1}{2}H_m(F_2),$$

$$H_m(SiF_4) = \Delta_f H_m(SiF_4) + H_m(Si) + 2H_m(F_2),$$

$$H_m(Na_2SiF_6) = \Delta_f H_m(Na_2SiF_6) + 2H_m(Na) + H_m(Si) + 3H_m(F_2).$$

Подставим полученные энтальпии веществ в уравнение (2.14):

$$\Delta_f H_m = [2\Delta_f H_m(NaF) + 2H_m(Na) + H_m(F_2)] + [\Delta_f H_m(SiF_4) + H_m(Si) + 2H_m(F_2)] - [\Delta_f H_m(Na_2SiF_6) + 2H_m(Na) + H_m(Si) + 3H_m(F_2)].$$

После раскрытия скобок и сложения получается

$$\Delta_f H_m = 2\Delta_f H_m(NaF) + \Delta_f H_m(SiF_4) - \Delta_f H_m(Na_2SiF_6). \quad (2.15)$$

Таким образом, вычисление энтальпии реакции (2.13) через абсолютные энтальпии (2.14) является эквивалентным вычислению через энтальпии образования (2.15). Этот результат является не случайным, а следует из стехиометрических соотношений этих реакций и является общим законом. Его можно обобщить так. Если стехиометрический коэффициент i -ого участника реакции обозначить ν_i , причем стехиометрические коэффициенты участников реакции в правой части уравнения (продуктов) считать положительными, а участников в левой части (исходных веществ) – отрицательными, то два эквивалентных способа вычисления заключаются в следующем:

$$\Delta_f H_m = \nu_1 H_{m,1} + \nu_2 H_{m,2} + \dots = \sum \nu_i H_{m,i}, \quad (2.16)$$

$$\Delta_f H_m = \nu_1 \Delta_f H_{m,1} + \nu_2 \Delta_f H_{m,2} + \dots = \sum \nu_i \Delta_f H_{m,i}, \quad (2.17)$$

где $H_{m,i}$ – абсолютные молярные энтальпии участников реакции, а $\Delta_f H_{m,i}$ – энтальпии образования этих участников.

Однако абсолютные значения U и, следовательно, $H_{m,i}$ принципиально не известны, тогда как энтальпии образования могут быть определены экспериментально или выведены (по закону Гесса) из экспериментальных энтальпий других реакций. Поэтому систематический способ вычислений в термохимии основан именно на энтальпиях образования (уравнение 2.17). Но важно помнить, что этот способ эквивалентен вычислению на основе абсолютных молярных энтальпий.

Энтальпии образования зависят от состояния продуктов реакции и от p и T . Поэтому в справочниках термодинамических величин указываются так называемые стандартные энтальпии образования, относящиеся к веществам в стандартных состояниях. Стандартные состояния, согласно IUPAC, приняты следующие:

Стандартным состоянием газообразного вещества, чистого или в смеси газов, является состояние чистого вещества в газовой фазе при стандартном давлении этого газа 10^5 Па (1 бар), в котором он имеет свойства идеального газа. Это состояние может быть реальным или гипотетическим.

Стандартным состоянием жидкого или твердого вещества, чистого или в смеси, является состояние данного вещества в чистой жидкой или твёрдой фазе, соответственно, находящейся под общим давлением 10^5 Па (1 бар).

Следует заметить, что стандартное давление долгое время было принято равным 1 атм, но в связи с законодательным переходом к системе единиц СИ в большинстве стран, в 1982 г организация IUPAC ввела новое стандартное значение 10^5 Па (1 бар). Начиная с этого времени литература по физической химии стала постепенно переходить к этому, новому стандарту.

Термодинамические величины, относящиеся к стандартным состояниям веществ, называются стандартными и обозначаются с помощью верхнего правого индекса \ominus (знак Плимсол) или знака градуса $^\circ$, так же справа. Например, стандартная молярная энтальпия реакции может обозначаться:

$$\Delta_f H_m^\ominus \text{ или } \Delta_f H_m^\circ$$

и часто без индекса m , потому что стандартные величины обычно являются интенсивными или молярными. В определении стандартного состояния не входит температура, однако многие справочники дают стандартные величины только при одной температуре (25 °С), потому что значения для других температур могут быть вычислены из этих данных, если известны теплоёмкости участников реакции. Этот вопрос обсуждается в дальнейшем.

Таким образом, систематически можно легко вычислять стандартные энтальпии произвольных реакций по уравнению

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum v_i \Delta_f H_{m,i}^\ominus, \quad (2.18)$$

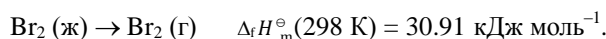
где $\Delta_f H_{m,i}^\ominus$ – стандартные молярные энтальпии образования участников реакции, а v_i – стехиометрические коэффициенты уравнения реакции, записанного в виде:

$$0 = \sum v_i A_i, \quad (2.19)$$

где A_i – символы веществ–участников реакции. Такая запись уравнения означает, что стехиометрические коэффициенты продуктов реакции являются положительными, а исходных веществ – отрицательными.

Из таблиц стандартных энтальпий образования следует, что они могут быть положительными (эндотермические реакции), отрицательными (экзотермические реакции) и могут быть равны нулю. В частности, энтальпии образования простых веществ в их устойчивом состоянии равны нулю, так как такие реакции равносильны отсутствию изменения состояния. Например, устойчивым состоянием брома при 25 °С и $p = p^\ominus = 1$ бар является жидкое. Поэтому образование Br_2 (ж) представляет реакцию–тождество: Br_2 (ж) \rightarrow Br_2 (ж) $\Delta_f H_m^\ominus = 0$.

Однако, образование простого вещества в другом состоянии (не в устойчивом при данных T и $p = p^\ominus$) имеет ненулевую энтальпию. Например,

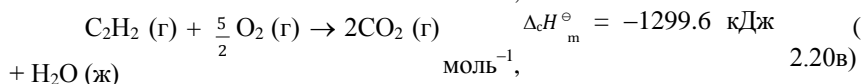
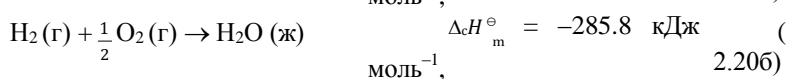


Эту реакцию следует понимать как превращение 1 моля жидкого Br_2 при 298 К и общем давлении 1 бар в 1 моль пара Br_2 при 298 К с давлением этого пара 1 бар. Энтальпия этого процесса является стандартной энтальпией испарения. Аналогично, с помощью энтальпий образования можно вычислять так же энтальпии других фазовых превращений, таких как испарение воды или превращение графита в алмаз.

Следует заметить, что энтальпии образования очень редко определяются непосредственно калориметрическим способом, так как большинство реакций образования из простых веществ неудобны для их экспериментального изучения или просто неосуществимы. Например, реакция образования ацетилена:



в действительности происходит с образованием смеси углеводородов, таких как C_2H_4 , C_2H_6 и других, наряду с C_2H_2 . Однако для каждого из участников этой реакции известна энтальпия сгорания (при 25 °С):



Если стехиометрическое уравнение (2.20а) умножить на 2, сложить с (2.20б) и из этой суммы вычесть (2.20в), то получится уравнение (2.20). Поэтому энтальпию реакции образования (2.20) можно найти из энтальпий реакций сгорания (2.20а, б, в) теми же действиями:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_2) = 2 \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}) + \Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_2),$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_2)/(\text{кДж моль}^{-1}) = 2 \times (-393.5) + (-285.8) - (-1299.6) = 226.7.$$

Этот способ вычислений можно обобщить на любые реакции, включая реакции образования, формулой:

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum v_i \Delta_c H_{m,i}^\ominus, \quad (2.21)$$

Реакции сгорания обычно изучают методом изохорной калориметрии (в адиабатической бомбе), в связи с чем часто возникает задача вычисления энтальпии сгорания из значения внутренней энергии сгорания. Для нахождения этой связи следует воспользоваться определением энтальпии $H \equiv U + pV$ и уравнением (2.16):

$$\Delta_r H_m = \sum v_i H_{m,i} = \sum v_i (U_{m,i} + p_i V_{m,i}) = \sum v_i U_{m,i} + \sum v_i p V_{m,i}.$$

Таким образом:
$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum v_i p V_{m,i}.$$

Для точного вычисления по этому уравнению необходимо знать уравнение состояния каждой из фаз, принимающих участие в реакции. Однако в большинстве случаев достаточно ограничиться приблизительным вычислением, основанным на двух упрощениях. Во-первых, молярные объёмы твердых и жидких фаз сравнительно малы, благодаря чему произведения $pV_{m,i}$ при обычных давлениях малы по сравнению с величинами внутренней энергии реакций, и их можно принять равными нулю. Во-вторых, при обычных давлениях свойства газообразных веществ близки к идеальным, в связи с чем можно принять $pV_{m,j} = RT$. Тогда получается:

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + RT \sum v_j, \quad (2.22)$$

где v_j – стехиометрические коэффициенты газообразных участников реакции (положительные – у продуктов, отрицательные – у исходных веществ).

Энтальпия химической связи

Важным аспектом термохимии является связь изменения энтальпии или внутренней энергии реакции с соответствующими характеристиками химических связей молекул веществ, участвующих в реакции. Как было установлено из анализа энтальпий образования веществ, в основном органических, эти величины приблизительно равны сумме энтальпий образования химических связей. Поэтому энтальпию образования можно вычислить приблизительно по уравнению

$$\Delta_r H_m = \sum \lambda_i \Delta H_{m,i}(\text{св}) - \sum \kappa_j \Delta H_{m,j}(\text{св}),$$

где λ_i – число разрываемых связей i -ого типа по стехиометрическому уравнению реакции, $\Delta H_{m,i}(\text{св})$ – их энтальпии, κ_j – число образуемых связей j -ого типа, $\Delta H_{m,j}(\text{св})$ – их энтальпии.

Тот факт, что энтальпии связей приблизительно аддитивны, указывает, что основным энергетическим изменением в химических реакциях является разрыв старых связей и образование новых. Неточность аддитивности можно объяснить в первую очередь различием колебательной и вращательной энергии молекул исходных веществ и продуктов реакции.

Зависимость теплоёмкости и теплоты реакции от температуры

Теплота любой реакции, в общем случае, зависит от температуры и давления. Чтобы вывести зависимость от температуры, рассмотрим энтальпию произвольной реакции как функцию T и p . Дифференциал этой функции имеет следующий вид:

$$d(\Delta_r H_m) = \left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial p} \right)_T dp.$$

В обычных химических задачах встречаются сравнительно невысокие давления, которые оказывают небольшое влияние на теплоты реакций. Поэтому ограничимся рассмотрением зависимости от T при $p = \text{const}$ ($dp = 0$):

$$d(\Delta_r H_m) = \left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial T} \right)_p dT. \quad (2.23)$$

Вспомним, что энтальпия реакции вычисляется, теоретически, через абсолютные молярные энтальпии веществ:

$$\Delta_r H_m = \sum \nu_i H_{m,i}, \quad (\text{повторение 2.16})$$

Подставим это уравнение в частную производную в (2.23):

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \sum \nu_i H_{m,i}}{\partial T} \right)_p = \sum \nu_i \left(\frac{\partial H_{m,i}}{\partial T} \right)_p = \sum \nu_i C_{p,m,i},$$

потому что производная суммы равна сумме производных, коэффициенты реакции ν_i не зависят от температуры, а производная энтальпии по T равна изобарной теплоёмкости по определению (уравнение 2.13). Таким образом,

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial T} \right)_p = \sum \nu_i C_{p,m,i}. \quad (2.24)$$

Для внутренней энергии реакции можно получить аналогично:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r U_m}{\partial T} \right)_V = \sum \nu_i C_{V,m,i}. \quad (2.24a)$$

Уравнения (2.24) и (2.24a) называются **уравнениями Кирхгофа**. Они показывают зависимость теплоты реакции от температуры при постоянном p или V . Обычно сумму в правой части этих уравнений обозначают символом $\Delta_r C_m$:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial T} \right)_p = \Delta_r C_{p,m}, \quad \left(\frac{\partial \Delta_r U_m}{\partial T} \right)_V = \Delta_r C_{V,m}, \quad (2.24б)$$

и называют **молярной теплоёмкостью реакции**:

$$\Delta_r C_{p,m} \equiv \sum \nu_i C_{p,m,i}, \quad \Delta_r C_{V,m} \equiv \sum \nu_i C_{V,m,i} \quad (2.25)$$

Таким образом, уравнение (2.23) можно переписать в виде $d(\Delta_r H_m) = \Delta_r C_{p,m} dT$.

Если энтальпия реакции известна при одной температуре T_1 , то для любой другой T_2 её можно найти интегрированием этого уравнения:

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT. \quad (2.26)$$

Под интегралом стоит сумма молярных теплоёмкостей (2.25), поэтому результат интегрирования определяется зависимостью молярных теплоёмкостей участников реакции от температуры. К сожалению, не существует общей теории для этой зависимости во всем диапазоне температур. Поэтому при вычислении интеграла приходится полагаться на эмпирические данные.

Зависимость $C_{p,m}$ от T для данной фазы обычно описывается эмпирическим уравнением вида: $C_{p,m} = a + bT + cT^2 + \dots$ или $C_{p,m} = \alpha + \beta T + \gamma T^{-2} + \dots$ где a, b, c, \dots и $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ – эмпирические коэффициенты, которые известны для многих веществ и опубликованы в справочниках.

Для интегрирования (2.26) сначала вычисляют молярную теплоёмкость реакции. Например, в случае коэффициентов a, b, c, \dots вычисляют:

$$\Delta_r C_{p,m} = \sum v_i C_{p,m,i} = \sum v_i (a_i + b_i T + c_i T^2 + \dots) = \sum v_i a_i + T \sum v_i b_i + T^2 \sum v_i c_i + \dots \quad (2.27)$$

Затем интегрируют каждую сумму и результаты складывают.

Однако во многих случаях можно пренебречь зависимостью $C_{p,m}$ от T и интегрировать, приняв молярную теплоёмкость для какого-нибудь одного значения температуры, попадающего в интервал от T_1 до T_2 :

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \Delta_r C_{p,m} \int_{T_1}^{T_2} dT = \Delta_r H_m(T_1) + \Delta_r C_{p,m} (T_2 - T_1). \quad (2.28)$$

Обычно это возможно для небольшого интервала температур, когда пределы интегрирования T_2 и T_1 отличаются менее, чем приблизительно на 100 К. В качестве предела интегрирования T_1 в большинстве случаев удобно выбрать 298 К, потому что для этой температуры легко можно вычислить энтальпию реакции с помощью стандартных энтальпий образования при 298 К. С другой стороны, для этой температуры существуют наиболее полные и точные данные о теплоёмкости веществ. Эти данные публикуются в справочниках физико-химических величин, только для стандартного состояния веществ. Поэтому они называются стандартными молярными теплоёмкостями и обозначаются соответствующим верхним индексом.

Энтропия и третий закон термодинамики

Энтропия является функцией состояния и её изменение в химических реакциях можно определить по аналогии с энтальпией реакции уравнением

$$\Delta_r S_m = \sum v_i S_{m,i}, \quad (2.29)$$

где $S_{m,i}$ – молярная энтропия i -того участника реакции, а v_i – стехиометрические коэффициенты. Однако, в отличие от $\Delta_r H_m$ или $\Delta_r U_m$, энтропия имеет свойства, которые позволяют вычислять её изменение иначе, не прибегая к энтропиям образования или сгорания веществ.

Как обнаружил впервые Нернст при экспериментальных исследованиях при низких температурах, изменение энтропии в обратимых процессах уменьшается с уменьшением температуры. Он предположил, что изменение энтропии в любом обратимом процессе стремится к нулю при уменьшении температуры до 0 К:

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ К}} \Delta S = 0. \quad (2.30)$$

Это утверждение известно как **тепловая теорема Нернста**. Иногда его называют так же **третьим законом термодинамики**, хотя для этого закона известны и другие формулировки.

Другой классик физических наук, Планк, предположил на основе (2.30), что молярные энтропии веществ стремятся к нулю при уменьшении температуры до 0 К. Это предположение иногда называют **постулатом Планка**.

Заметим, что непосредственно проверить эти утверждения невозможно, потому что нуль термодинамической температуры никогда не был получен в лаборатории и, по-видимому, он недостижим. (В 1995 г сообщалось о получении $T = 2 \times 10^{-8}$ К, но это – не нуль температуры). Кроме того, скорости процессов становятся настолько малыми с уменьшением температуры, что достижение равновесия становится трудно осуществимым. Тем не менее, экспериментальные исследования при низких температурах указывают, что, вероятно, тепловая теорема Нернста справедлива с исключениями, которые можно объяснить неспособностью некоторых веществ находиться в истинном равновесии при низких температурах. Например, стекла и другие аморфные вещества не могут находиться в истинном равновесном состоянии, из-за чего реакции или другие процессы с их участием могут не подчиняться тепловой теореме Нернста.

Третий закон ничего не добавляет к теории термодинамики, однако он важен для теории статистической механики и для термохимических расчетов молярной энтропии веществ.

На этом законе основан метод вычисления молярных энтропий веществ по калориметрическим данным. По второму закону термодинамики, в обратимом процессе $dS = \delta q/T$. С другой стороны, в закрытой системе при постоянном давлении и в отсутствие любой работы, кроме работы по изменению объёма, $\delta q = C_p dT$. Поэтому

$$dS = \frac{C_p dT}{T} \quad \text{или} \quad dS_m = \frac{C_{p,m} dT}{T}. \quad (2.31)$$

Если вещество обратимо нагревать от 0 К до произвольной температуры T и измерять $C_{p,m}$ как функцию температуры, то по результатам измерений можно вычислить энтропию интегрированием (2.31):

$$S_m(T) = S_m(0 \text{ К}) + \int_0^T \frac{C_{p,m} dT}{T}, \quad (2.32)$$

где $S_m(0 \text{ К})$ – энтропия при 0 К. Если вещество находится в равновесном состоянии при низких температурах, то $S_m(0 \text{ К})$ принимается равным нулю. Однако равновесное состояние должно пониматься в очень узком смысле. Почти для всех веществ при низких температурах это – бездефектное (идеальное) кристаллическое состояние. Об отсутствии идеальности можно судить по спектроскопическим или структурным исследованиям. Например, кристаллический СО имеет симметрию, которая отвечает полной упорядоченности молекул в кристаллической решетке, но с хаотической параллельной и антипараллельной ориентацией их относительно друг друга (СО, ОС, СО, СО ...). Такое вещество, как и некоторые другие (например, кристаллические H_2 , NO, N_2O , H_2O), не подчиняются теореме Нернста. Для них величину $S_m(0 \text{ К})$ оценивают теоретически, методами статистической механики. Способы такой оценки для каждого случая разные и здесь они не рассматриваются.

Для определения энтропии, измеряют теплоёмкость (обычно изобарную) как функцию температуры начиная с некоторой очень низкой температуры T' , которую практически можно достигнуть в калориметре (обычно около 10

К), и кончая произвольной температурой, для которой требуется определить энтропию вещества. Затем отношение теплоёмкости к температуре интегрируют, как указывает уравнение (2.32). Эта процедура усложнена тем, что теплоёмкость является непрерывной функцией температуры только в ограниченных интервалах T , и претерпевает разрывы при температурах фазовых переходов. Поэтому, фактически, энтропию находят по уравнению

$$S_m(T) = S_m(0 \text{ К}) + \int_{T'}^T \frac{C_{p,m}}{T} dT + \sum \Delta H(\text{ф.п.}) / T(\text{ф.п.})$$

Первое слагаемое в правой части уравнения представляет энтропию вещества при 0 К. Для веществ, находящихся в идеальном (бездефектном) кристаллическом состоянии при низких температурах, это слагаемое принимают равным нулю. Второе слагаемое представляет теоретическое изменение энтропии при нагревании от 0 К до наименьшей температуры T' , которая достигается экспериментально. Третье слагаемое представляет изменение энтропии при нагревании вещества в интервалах температур существования каждой фазы вещества, вплоть до верхнего предела интегрирования T . Последнее слагаемое – суммарное изменение энтропии при фазовых переходах, существующих в интервале от 0 К до T , причем $\Delta H(\text{ф.п.})$ означает энтальпию фазового перехода, $T(\text{ф.п.})$ – температура фазового перехода при данном давлении.

На основании таких измерений накоплены многочисленные данные о молярной энтропии многих веществ. Эти данные публикуются в справочниках термодинамических величин для стандартных состояний веществ. На основании их может быть вычислена стандартная энтропия произвольной реакции, по уравнению:

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_i S_{m,i}^\ominus$$

Энтропии веществ следуют нескольким важным закономерностям. Именно,

- 1) молярная энтропия вещества всегда увеличивается с увеличением температуры, пока вещество остаётся в одном фазовом состоянии
- 2) Энтропия вещества всегда увеличивается в последовательности твёрдая фаза → жидкая фаза → газ при сравнимых температурах
- 3) В ряду веществ с одинаковым строением молекул энтропия растёт с увеличением молекулярного веса вещества.

Кроме того, для многих веществ изменение энтропии при испарении (энтропия испарения) является приблизительно постоянной величиной и составляет около 90 Дж К⁻¹ моль⁻¹. Эта последняя закономерность называется **правилом Трутона**.

Энергия Гиббса химических реакций

Изменение энергии Гиббса в результате химической реакции называется кратко **энергией Гиббса реакции**. Её молярная величина определяется аналогично молярной теплоте реакции:

(2.41)

$$\Delta_r G_m = \sum \nu_i G_{m,i}$$

Как и в случае теплот и энтропий реакций, индекс m часто опускают, но в настоящем пособии эта практика не применяется, за исключением общих обсуждений, когда разница между молярными и экстенсивными величинами не существенна. Однако для молярной энергии Гиббса вещества существует специальный термин и обозначение. Именно, (парциальная) молярная энергия Гиббса вещества называется химическим потенциалом и обозначается μ . В случае чистого вещества (чистая фаза) **химический потенциал** имеет следующее определение:

$$\mu \equiv G_m \equiv G/n, \quad (2.42)$$

где G – энергия Гиббса n молей вещества. Таким образом:

$$\Delta_r G_m = \sum \nu_i \mu_i \quad (2.43)$$

По определению $G \equiv H - TS$. Поэтому $\mu = H_m - TS_m$. Тогда (2.43) имеет вид:

$$\Delta_r G_m = \sum \nu_i H_{m,i} - T \sum \nu_i S_{m,i}$$

С помощью определений (2.16) и (2.29) это выражение можно связать с энтальпией и энтропией реакции

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m \quad (2.44)$$

Чтобы воспользоваться этим уравнением, следует отдельно вычислить энтальпию реакции и энтропию реакции. Энтальпию реакции вычисляют, обычно, с помощью энтальпий образования (иногда, сгорания). Энтропию – с помощью энтропий веществ. (Не существует справочных данных об энтропиях образования веществ). Эту процедуру можно упростить, вычислив энтропии и энергии Гиббса образования различных веществ:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m \quad (2.45)$$

Тогда энергию Гиббса любой реакции можно вычислять по аналогии с энтальпией:

$$\Delta_r G_m = \sum \nu_i \Delta_r G_{m,i} \quad (2.46)$$

Справочники физико-химических величин содержат табличные энергии Гиббса образования, что избавляет от необходимости вычислять отдельно энтальпию и энтропию реакции. Эти табличные данные относятся к стандартному состоянию участников реакции и, обычно, к температуре 25 °С.

Таким образом, есть два практических способа вычисления энергии Гиббса реакции. По одному из них следует отдельно вычислить энтальпию и энтропию реакции с помощью энтальпий образования и энтропий веществ, и затем воспользоваться уравнением (2.44). По другому, можно прямо воспользоваться энергиями Гиббса образования веществ и уравнением (2.46).

Энергия Гиббса имеет особое значение в химической термодинамике. Как обсуждалось ранее, при постоянных p и T и в отсутствии других видов работы (кроме работы изменения объёма), энергия Гиббса уменьшается в самопроизвольном процессе и не изменяется при равновесии. Поэтому, если вычисленное значение энергии Гиббса реакции отрицательное, то реакция может идти, а если положительная – то не может. Так как изменение функций состояния равно разности между значениями в конечном и начальном состояниях, то изменение функции меняет знак в обратном процессе. То есть, если энергия Гиббса положительна для реакции, как она записана, то она отрицательна для обратной записи. Иными словами, вычисленное положительное значение энергии Гиббса реакции означает, что данная реакция может идти в противоположном направлении. Наконец, если энергия Гиббса реакции равна нулю, то реакция находится в равновесии при данных p и T .

Как видно из уравнения (2.44), на знак энергии Гиббса влияют величины ΔH и $-T \Delta S$. Отрицательному значению ΔG способствуют отрицательная величина ΔH и положительная ΔS . Можно сказать, поэтому, что реакционная система при постоянных p и T стремится к минимальной энтальпии и максимальной энтропии. Соответственно этим двум вкладам, принято говорить об **энтальпийном факторе** и **энтропийном факторе**.

На энтропийный фактор сильно влияет температура. Величины ΔH и ΔS по отдельности сравнительно слабо зависят от неё, но так как энтропийный фактор составляет $-T \Delta S$, то зависимость ΔG от T определяется именно им. При низких температурах его вклад мал, поэтому самопроизвольно идут только экзотермические реакции ($\Delta H < 0$). В частности, большинство реакций, которые идут при комнатной температуре, являются экзотермическими. Но при высокой температуре многие самопроизвольные реакции являются эндотермическими ($\Delta H > 0$), так как энтропийный фактор может компенсировать возрастание энтальпии. Можно сказать иначе, что повышение температуры способствует эндотермическим реакциям, а понижение – экзотермическим.

Точная зависимость энергии Гиббса реакции от температуры выводится из аналогичных зависимостей энтальпии и энтропии реакции (уравнения 2.26 и 2.40а)

$$\Delta G_r(T_2) = \Delta G_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,m} dT - T \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT. \quad (2.47)$$

Чтобы узнать, как влияет отклонение давления от стандартного, вспомним общие свойства энергии Гиббса из раздела 2.11. Там было установлено (уравнение 2.46), что производная энергии Гиббса по давлению при постоянной температуре равна объёму. Поэтому, для молярной энергии Гиббса чистого вещества можно записать аналогичное соотношение:

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T = V_m.$$

Из этого следует, что при постоянной температуре

$$dG_m = \left(\frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T dp = V_m dp.$$

Возьмем интеграл этого уравнения от нижнего предела p^\ominus , которому отвечает стандартная энергия Гиббса, до произвольного верхнего предела p :

$$\int_{G_m^\ominus}^{G_m} dG_m = \int_{p^\ominus}^p V_m dp, \text{ или } G_m - G_m^\ominus = \int_{p^\ominus}^p V_m dp, \text{ или } \mu - \mu^\ominus = \int_{p^\ominus}^p V_m dp.$$

В случае конденсированных фаз (твёрдых и жидких) молярный объём мал, поэтому разность $\mu - \mu^\ominus$ при небольших отклонениях p от p^\ominus пренебрежимо мала. В случае газов молярный объём велик, и пренебречь влиянием давления нельзя. Пусть газ имеет идеальные свойства. Тогда $V_m = RT/p$. Следовательно

$$\mu - \mu^\ominus = \int_{p^\ominus}^p \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p}{p^\ominus}.$$

Таким образом,
$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}, \quad (2.48)$$

для идеального газа.

Если нас интересует реакция при постоянных V и T , а не p и T , то следует пользоваться энергией Гельмгольца, A . Энергия Гельмгольца химической реакции определяется аналогично, через молярные величины энергии Гельмгольца участников реакции. Однако справочники физико-химических величин содержат только энергии Гиббса образования веществ. Поэтому энергию Гельмгольца реакции вычисляют из энергии Гиббса. Для этого вспомним, что $G = A + pV$ (уравнение 2.39). Поэтому для любого вещества можно записать $G_m = A_m + pV_m$ (или $\mu = A_m + pV_m$).

Подставляя в (2.41) получим: $\Delta_r G_m = \sum \nu_i G_{m,i} = \sum \nu_i (A_{m,i} + pV_{m,i}) = \sum \nu_i A_{m,i} + \sum \nu_i pV_{m,i}$.

Это выражение аналогично тому, что было получено в разделе 2.2 для связи энтальпии с внутренней энергией.

Повторяя те же рассуждения о величинах $pV_{m,i}$, приходим к уравнению:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r A_m + RT \sum \nu_j.$$

(2.49)

где ν_j – стехиометрические коэффициенты газообразных участников реакции.

Молярные характеристики химических процессов

Помимо химических реакций и фазовых переходов, в термодинамике рассматриваются другие процессы, представляющие интерес в физической химии. Таблица ниже даёт обзор таких процессов и связанных с ними терминов и обозначений. Для изменений функций состояний в каждом из них имеется общепринятое международное

обозначение (IUPAC) в виде нижнего индекса после символа Δ . Однако в настоящем пособии иногда используются другие обозначения, чтобы избежать чрезмерной зависимости от иностранного языка.

Табл. 1 Термины и обозначения для изменений функций состояния (общий символ Y) в различных химических процессах

Процесс	обозначение	
	I UPAC	принятое в пособии
реакция или хим. процесс вообще (<i>reaction</i>)	$\Delta_r Y$	$\Delta_r Y$
реакция образования (<i>formation</i>)	$\Delta_f Y$	$\Delta_f Y$
реакция сгорания (<i>combustion</i>)	$\Delta_c Y$	$\Delta_c Y$
фазовый переход (<i>phase transition</i>)	$\Delta_{ts} Y$	ΔY (ф.п.)
испарение (<i>vaporization</i>)	$\Delta_{vap} Y$	ΔY (ж \rightarrow г)
сублимация (<i>sublimation</i>)	$\Delta_{sub} Y$	ΔY (т \rightarrow г)
плавление (<i>fusion</i>)	$\Delta_{fus} Y$	ΔY (т \rightarrow ж)
смешивание жидкостей или газов (<i>mixing</i>)	$\Delta_{mix} Y$	$\Delta_{mix} Y$
растворение (<i>solution</i>)	$\Delta_{sol} Y$	$\Delta_{sol} Y$
разбавление (<i>dilution</i>)	$\Delta_{dil} Y$	–

Эти процессы, в общем, называются химическими, хотя по своему содержанию многие из них являются скорее физическими, чем химическими. Название "химические" оправдывается тем, что общим у них является изменение количества вещества в данном состоянии. Например, в реакции $aA + bB \rightarrow zZ + yY$ количества веществ A и B уменьшаются, а количества Z и Y увеличиваются. В других процессах происходят похожие изменения. Например, при плавлении вещества A уменьшается его количество в твёрдой фазе и увеличивается количество в жидкой фазе. Такой процесс можно описать схематически аналогичным способом: $A(т) \rightarrow A(ж)$.

Стехиометрические коэффициенты равны 1, если происходит только плавление, но могут отличаться от 1, если плавление осложняется химическим превращением.

В настоящем разделе мы попытаемся обобщить содержание предыдущих разделов в более формальном виде и кратко обсудить, насколько оно применимо к химическим процессам вообще. Это обобщение сделаем на примере энтальпии.

В главе 2 упоминалось, что в закрытой системе, состоящей из 1 компонента и 1 фазы, число независимых переменных равно 2. Если два параметра состояния, такие как T и p или T и V , постоянны, то никакие изменения не возможны в такой системе. Но химические процессы протекают в системах, где число компонент и/или число фаз больше 1. В них число независимых переменных другое, и процессы могут проходить при постоянных T и p или T и V . Соответственно, дифференциалы функций состояния, рассмотренные в главе 2, являются неполными в применении к химическим процессам. В частности, энтальпия должна рассматриваться в случае реакции $aA \rightarrow zZ$ как функция не только T и p , но и количества каждого участника реакции, то есть $H = H(T, p, n_A, n_Z)$. Поэтому её полный дифференциал имеет вид:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial n_A} \right)_{T,p,n} dn_A + \left(\frac{\partial H}{\partial n_Z} \right)_{T,p,n} dn_Z,$$

где частные производные берутся при постоянных количествах всех веществ, исключая тот, по которому вычисляется данная производная. Например, $(\partial H / \partial n_A)_{T,p,n}$ означает частную производную, которая берётся при постоянных T, p, n_Z .

Хотя число независимых переменных больше двух, не все количества участников реакции являются независимыми, потому что они связаны между собой стехиометрическими коэффициентами реакции. Например, когда прореагирует a молей вещества A , образуются z молей вещества Z . Обозначим изменения количеств веществ $\Delta n_A = n_A - n_{A,0}$, $\Delta n_Z = n_Z - n_{Z,0}$, и, в общем случае, $\Delta n_i = n_i - n_{i,0}$, где $n_{i,0}$ – начальное количество i -ого участника реакции, n_i – количество того же участника в данном состоянии, Δn_i – изменение его количества в результате реакции. Существует общий закон в отношении стехиометрических уравнений. Он заключается в том, что

$$\frac{\Delta n_A}{-a} = \frac{\Delta n_Z}{z}$$

для всех участников данной реакции. Это общее отношение называется **химической переменной** и обозначается ξ (греческая "кси", строчная).

Для общего случая химического процесса $aA + bB \rightarrow zZ + yY$ этот закон можно сформулировать так. Запишем реакцию в формальном алгебраическом виде

$$0 = zZ + yY - aA - bB$$

или в общих символах:
$$0 = \sum v_i A_i, \quad (2.50)$$

где A_i – символы веществ–участников реакции, v_i – их стехиометрические коэффициенты, положительные у продуктов и отрицательные у исходных веществ. Тогда, химической переменной называется величина

$$\xi \equiv \frac{\Delta n_i}{v_i} \equiv \frac{n_i - n_{i,0}}{v_i}, \quad (2.51)$$

одинаковая у всех участников реакции. Так как $n_{i,0}$ и v_i постоянные величины, то $d\xi = dn_i/v_i$ или $dn_i = v_i d\xi$. Следовательно, дифференциал можно преобразовать

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial n_A} \right)_{T,p,n} (-a d\xi) + \left(\frac{\partial H}{\partial n_Z} \right)_{T,p,n} z d\xi,$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \sum v_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,n} d\xi.$$

Таким образом, число независимых переменных в химической реакции равно 3 (T , p , и ξ), при условии, что протекает 1 реакция. В других химических процессах число переменных может быть меньше, так как T и p могут не быть независимыми, как, например, в случае фазовых переходов (глава 3).

Частная производная $(\partial H/\partial n_i)_{T,p,n}$ называется парциальной молярной энтальпией вещества (i -ого участника реакции). Она равна молярной энтальпии в случае чистых веществ. Поэтому

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \sum v_i H_{m,i} d\xi, \quad \text{где } H_{m,i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,n}.$$

Сумма перед $d\xi$ имеет смысл изменения энтальпии при прохождении реакции на 1 моль химической переменной при постоянных T и p , или, как говорилось в разделе 2.2, в одном "цикле" химической реакции. Именно её называют молярной энтальпией реакции и обозначают: $\Delta_r H_m \equiv \sum v_i H_{m,i}$.

$$\Delta_r H_m \equiv \sum v_i H_{m,i}. \quad (2.52)$$

С этим обозначение дифференциал dH имеет вид:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \Delta_r H_m d\xi.$$

С другой стороны, поскольку дифференциал является полным, то можно записать

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} d\xi \quad (2.53)$$

Из сравнения этих двух записей следует:

$$\Delta_r H_m = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (2.54)$$

Эти общие уравнения имеют простое применение к химическим процессам, каждый участник которых является чистым веществом и находится в своей фазе. (То есть, каждый участник образует подсистему с 1 компонентом и 1 фазой). Например, в реакции $\text{CaCO}_3(\text{т}) \rightarrow \text{CaO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г})$ каждый из трёх участников реакции находится в своей фазе (две твёрдые фазы и газ) и является чистым веществом. В этом случае парциальные энтальпии являются постоянным при данных T и p и равны соответствующим молярным энтальпиям. Поскольку они не изменяются в ходе реакции, то производная $(\partial H/\partial \xi)_{T,p}$ так же постоянна. Поэтому интегрирование (2.53) при постоянных T и p в пределах от $\xi = 0$ в начальном состоянии до ξ в произвольном конечном состоянии приводит к результату:

откуда следует:
$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H_m \xi}{\xi} = \frac{v_i \Delta_r H_m}{\Delta n_i} \quad \text{при } p \text{ и } T = \text{const}, \quad (2.55)$$

Фактически, на протяжении этой главы имелись в виду только такие процессы (между чистыми веществами). Если в процессе участвуют смеси веществ или растворы, которые являются многокомпонентными фазами, то необходимо учитывать зависимость парциальных энтальпий участников реакции от состава этих фаз. Например, в реакции аммиака с раствором хлористоводородной кислоты $\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ происходит изменение состава раствора. Парциальные энтальпии компонентов раствора зависят от его состава, поэтому молярная энтальпия реакции изменяется в ходе реакции. Молярные величины таких процессов обсуждаются в других главах.

Необходимо подчеркнуть, что все, сказанное в этом разделе об энтальпии, справедливо и для других молярных характеристик реакции: внутренней энергии, энтропии, энергии Гиббса и энергии Гельмгольца. Для них можно суммировать следующим образом.

Полные дифференциалы функций состояния имеют вид:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,\xi} dp + \Delta_r H_m d\xi, \quad dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,\xi} dp + \Delta_r G_m d\xi,$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} dV + \Delta_r U_m d\xi, \quad dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, \xi} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, \xi} dV + \Delta_r A_m d\xi,$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, \xi} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, \xi} dp + \Delta_r S_m d\xi,$$

где $\Delta_r H_m \equiv \sum \nu_i H_{m,i}$, $\Delta_r G_m \equiv \sum \nu_i G_{m,i}$, $\Delta_r U_m \equiv \sum \nu_i U_{m,i}$, $\Delta_r A_m \equiv \sum \nu_i A_{m,i}$, $\Delta_r S_m \equiv \sum \nu_i S_{m,i}$ называются молярными величинами процесса (молярная энтальпия, молярная энергия Гиббса, молярная внутренняя энергия, молярная энергия Гельмгольца, молярная энтропия, соответственно), хотя по историческим причинам $\Delta_r H_m$ и $\Delta_r U_m$ называются также молярной "теплотой" процесса.

Молярные величины имеют смысл изменения соответствующей функции состояния при прохождении процесса на единицу химической переменной ξ при постоянных T и p или T и V .

В процессах, участники которых являются чистыми веществами и составляют отдельные фазы, молярные величины не зависят от ξ (от глубины протекания процесса). Интегрирование молярных величин приводит к экстенсивным величинам:

при постоянных T и p : $\Delta_r H = \Delta_r H_m \xi$, $\Delta_r S = \Delta_r S_m \xi$, $\Delta_r G = \Delta_r G_m \xi$

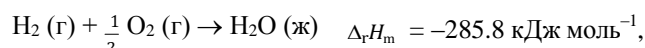
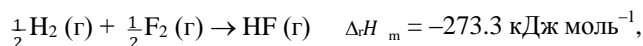
при постоянных T и V : $\Delta_r U = \Delta_r U_m \xi$, $\Delta_r S = \Delta_r S_m \xi$, $\Delta_r A = \Delta_r A_m \xi$

которые называются энтальпией процесса, энтропией процесса и т.д., причем энтальпия и внутренняя энергия процесса имеют так же общее название "теплота" или "тепловой эффект" процесса.

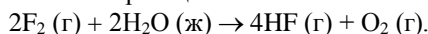
Упражнения

В калориметрической бомбе сожгли 0.325 г бензойной кислоты ($M = 122.05$) что дало повышение температуры калориметра на 1.48 °C. Затем в том же калориметре сожгли 0.69 г бензина, что привело к увеличению температуры на 4.89 °C. Чему равна теплоемкость калориметра и удельная теплота сгорания бензина $\Delta_c u$, если известна теплота сгорания бензойной кислоты $\Delta_c U_m^\ominus = -3.227 \times 10^6$ Дж моль⁻¹ ?

Зная энтальпии реакций



вычислите с помощью закона Гесса энтальпию реакции



Вычислите разность ($\Delta_r H_m^\ominus - \Delta U_m^\ominus$) при сгорании (взрыве) тринитротолуола при 25 °C: $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3(\text{NO}_2)_3 (\text{г}) + \frac{33}{4} \text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow 7\text{CO}_2 (\text{г}) + \frac{5}{2} \text{H}_2\text{O} (\text{г}) + 3\text{NO}_2 (\text{г})$.

Вычислите стандартную энтальпию образования метана, $\text{CH}_4 (\text{г})$, зная стандартные энтальпии сгорания следующих веществ: $\Delta_c H_m^\ominus (\text{C, графит}) = -393.5$ кДж моль⁻¹, $\Delta_c H_m^\ominus (\text{H}_2, \text{г}) = -285.8$ кДж моль⁻¹, $\Delta_c H_m^\ominus (\text{CH}_4, \text{г}) = -890.4$ кДж моль⁻¹.

Вычислите изменение молярных энтальпии и энтропии при нагревании жидкой ртути от 0 °C (точно) до 114.9 °C, если известно, что её теплоёмкость следует уравнению $C_{p,m}/(\text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}) = 30.093 - 4.944 \times 10^{-3} (T/\text{К})$.

Для молярной изохорной теплоёмкости этина $\text{C}_2\text{H}_2 (\text{г})$ известна следующая зависимость от температуры:

$$\frac{C_{V,m}}{R} = 16.41 - \frac{6085.9 \text{ К}}{T} + \frac{8.228 \times 10^5 \text{ К}^2}{T^2}$$

в интервале T от 300 до 1000 К. Вычислите изменение энтропии этина при изохорном нагревании от 300 до 698 К.

Тест

Отметьте неправильные утверждения, если они есть, среди следующих:

а) Когда экзотермическая химическая реакция происходит в закрытой изохорной адиабатической системе, $\Delta_r U = 0$.

б) Если вещество в стандартном состоянии, его температура равна 25 °C

в) Когда экзотермическая химическая реакция протекает в изолированной системе, $\Delta T > 0$.

г) Когда экзотермическая химическая реакция протекает в изотермической системе (в термостате), теплота меньше нуля.

Увеличивается или уменьшается энтропия в следующих реакциях, и в какой из них изменение больше по абсолютной величине?



Отметьте неправильные утверждения, если они есть, среди следующих:

а) Когда сахароза сжигается в адиабатическом изохорном калориметре, $\Delta U = 0$.

б) В реакции $\text{N}_2 (\text{г}) + 3\text{H}_2 (\text{г}) \rightarrow 2\text{NH}_3 (\text{г})$ $\Delta_r H < \Delta_r U$ при одной и той же температуре.

в) Увеличение стехиометрических коэффициентов реакции в 2 раза увеличивает молярную энтальпию реакции в 2 раза.

Какое из следующих имеет наибольшую, а какое – наименьшую молярную энтропию при одной и той же температуре:

- а) CH_2Cl_2 (г) б) CHCl_3 (г) в) CH_3Cl (г)

Выберите правильные утверждения из следующих:

- а) Стандартное состояние вещества – состояние с наибольшей термодинамической устойчивостью
 б) Стандартное состояние компонента газовой смеси – состояние того же газа в чистом виде
 в) Стандартное состояние любого вещества – состояние с определенными значениями T и p .

Химический потенциал и условие равновесия фаз

Когда речь идет о закрытой системе, состоящий из нескольких фаз, каждую фазу следует рассматривать как отдельную открытую гомогенную систему или подсистему. Открытость систем в данном случае заключается в том, что они могут обмениваться веществом между собой, но масса гетерогенной системы в целом должна быть постоянной.

Энергия Гиббса закрытой системы является функцией T и p : $G = G(T, p)$, тогда как энергия Гиббса каждой открытой подсистемы является функцией T, p и количества каждого компонента в фазе.

Для начала рассмотрим однокомпонентную гетерогенную систему. Для каждой из фаз должно быть $G = G(T, p, n)$. Любое изменение G фазы можно представить полным дифференциалом:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} dn. \quad (3.1)$$

Последний член в этом разложении представляет изменение G , которое следует из изменения количества фазы (например, вследствие её плавления, испарения и т.п.). В разделе 2.5 уже упоминался химический потенциал μ . Его полное определение – парциальная молярная энергия Гиббса:

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}, \quad (3.2)$$

которая равна просто молярной энергии Гиббса G/n в случае однокомпонентной фазы. С другой стороны, в разделе 1.10 было найдено, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (\text{повторение 1.46})$$

в закрытой системе. Очевидно, что эти соотношения применимы к соответствующим частным производным в (3.1), поскольку там они берутся при $n = \text{const}$. Поэтому для открытой системы можно записать:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn. \quad (3.3)$$

Предположим теперь, что система состоит только из двух фаз, фазы α и фазы β . Энергия Гиббса системы, будучи экстенсивной величиной, равна сумме энергий Гиббса двух фаз. Если разные фазы обозначать верхними индексами α и β , то

$$G = G^\alpha + G^\beta \quad \text{и} \quad dG = dG^\alpha + dG^\beta. \quad (3.4)$$

Пусть в системе существует термическое и механическое равновесие, так что T и p однородны по всей системе и равны в обеих фазах. Тогда $dT = 0$ и $dp = 0$ для каждой фазы. Поэтому из (3.3) и (3.4) следует:

$$dG = \mu^\alpha dn^\alpha + \mu^\beta dn^\beta.$$

Так как гетерогенная система в целом закрыта, то $dn^\beta = -dn^\alpha$ (количество вещества, которое приобретает фаза β , равно количеству, которое теряет фаза α). Поэтому

$$dG = \mu^\alpha dn^\alpha - \mu^\beta dn^\alpha = (\mu^\alpha - \mu^\beta) dn^\alpha. \quad (3.5)$$

Так как в самопроизвольном процессе $dG < 0$, то из (3.5) следует, что разность химических потенциалов и изменение количества вещества должны иметь противоположные знаки. Если в фазе α химический потенциал больше, чем в β , то изменение количества фазы α должно быть отрицательным. То есть, вещество должно переходить из фазы α в фазу β . Наоборот, если разность химических потенциалов отрицательна, то количество фазы α должно увеличиваться. Таким образом, вещество должно перемещаться в направлении меньшего значения μ . В этом смысле химический потенциал аналогичен электрическому. (Как известно, электрический ток течет в направлении более низкого электрического потенциала).

С другой стороны, из (3.5) видно, что равновесие между фазами α и β (условие: $dG = 0$ при данных T и p) достигается, когда разность химических потенциалов равна нулю. Поэтому равенство химических потенциалов является одним из условий равновесия фаз.

Это рассмотрение можно распространить на многокомпонентную гетерогенную систему. Предположим, система состоит из двух компонент, 1 и 2, которые смешиваются в каждой из двух фаз, но не реагируют. (Например, смесь спирта и воды в жидкой и газовой фазах). Для каждой из фаз можно написать:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2.$$

При термическом и механическом равновесии между фазами дифференциал энергии Гиббса всей гетерогенной системы равен:

$$dG = \mu_1^{\alpha} dn_1^{\alpha} + \mu_2^{\alpha} dn_2^{\alpha} + \mu_1^{\beta} dn_1^{\beta} + \mu_2^{\beta} dn_2^{\beta} .$$

Сохранение количества вещества в закрытой системе должно выполняться по каждому из компонент. Поэтому $dn_1^{\alpha} = -dn_1^{\beta}$, $dn_2^{\alpha} = -dn_2^{\beta}$.

$$\text{Следовательно,} \quad dG = (\mu_1^{\alpha} - \mu_1^{\beta})dn_1^{\alpha} + (\mu_2^{\alpha} - \mu_2^{\beta})dn_2^{\alpha} .$$

Рассматривая каждый компонент отдельно при условии $dn = 0$ для другого компонента, приходим к тому же выводу: самопроизвольный перенос вещества должен быть направлен в сторону меньшего химического потенциала, и равновесие достигается, когда химический потенциал каждого компонента по отдельности одинаков во всех фазах.

Таким образом, *общим условием равновесия гетерогенной системы является равенство T , p и химического потенциала μ_i каждого компонента во всех фазах. То есть:*

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\gamma} = \dots , \quad p^{\alpha} = p^{\beta} = p^{\gamma} = \dots , \quad \mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta} = \mu_1^{\gamma} = \dots , \quad \mu_2^{\alpha} = \mu_2^{\beta} = \mu_2^{\gamma} = \dots \quad \text{и т.д.}$$

Рассмотрим теперь зависимость химического потенциала чистой фазы от T и p . Если обе части (2.46) поделить на количество вещества, то получится

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S_m , \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V_m . \quad (3.6)$$

Как обсуждалось в главе 2, молярная энтропия чистой фазы всегда положительная величина, которая увеличивается с увеличением температуры, а так же при переходе от твердой фазы к жидкой и от жидкой к газу. Поэтому из (3.6) следует, что химический потенциал фазы уменьшается с увеличением температуры при постоянном давлении. Если начать с кристаллического вещества и медленно нагревать его при $p = \text{const}$, то его химический потенциал будет уменьшаться до тех пор, пока не станет равен химическому потенциалу другой фазы этого вещества. Когда первоначальная фаза полностью превратится в новую, химический потенциал последней снова будет уменьшаться, вплоть до следующего фазового перехода.

Эта последовательность показана схематически на рис. 3.1. На этом рисунке зависимость μ от T изображена отрезками прямых для каждой из фаз, хотя в действительности отрезки должны быть слегка вогнутыми к оси температур. Каждый отрезок имеет отрицательный наклон, так как энтропия вещества всегда положительна, а производная μ по T равна энтропии со знаком минус (уравнение 3.6). Кроме того, энтропия твердой фазы меньше энтропии жидкой, а последняя меньше энтропии соответствующего газа. Поэтому наклон графика зависимости μ от T является наименьшим у твердой фазы (отрезок, помеченный (т)), и наибольшим у газовой фазы (отрезок, помеченный (г)).

Отрезок, помеченный (т), отвечает нагреванию твердой фазы. Когда её химический потенциал уменьшается настолько, что становится равным химическому потенциалу жидкой фазы, система становится двухфазной, состоящей из твёрдой и жидкой фазы. Если к такой системе подводить теплоту, её температура не будет изменяться до тех пор, пока вся твёрдая фаза не превратится в жидкую. Поэтому одной температуре на графике отвечает "целый" процесс, при котором изменяются количества сосуществующих твёрдой и жидкой фаз. Эту температуру называют **температурой плавления** или **точкой плавления** (т.п.). (Термин "точка" встречается в физической химии очень часто и каждый раз означает определённую точку на графике, которая чем-то примечательна). Аналогичные изменения имеют место при переходе от жидкой фазы к газовой. Температуру равновесия между жидкостью и газом при данном давлении называют **температурой кипения** или **точкой кипения**.

Когда речь идёт о температуре плавления или кипения при давлении 1 атм (1.01325×10^5 Па), её называют **нормальной**, а при давлении 1 бар (10^5 Па) – **стандартной**.

При равновесии между фазами должно быть $d\mu = 0$. Так как $G = H - TS$ и $\mu = H_m - TS_m$, то при постоянной температуре $d\mu = dH_m - TdS_m = 0$. Интегрирование при постоянной T приводит к $\Delta H_m - T\Delta S_m = 0$. Из этого следует:

$$\Delta S_m(\text{ф.п.}) = \frac{\Delta H_m(\text{ф.п.})}{T(\text{ф.п.})} ,$$

– результат, который уже использовался в главе 2 (сокращение ф.п. означает фазовый переход). Таким образом, в точке фазового перехода энтропия меняется, но химический потенциал не изменяется.

Фазовые переходы полностью обратимы. То есть, если охлаждать газ достаточно медленно при постоянном давлении, то будет пройден тот же путь на рис. 3.1, но в обратном порядке. Сначала должна произойти конденсация пара, а затем замерзание или кристаллизация жидкости. Однако скорость фазовых переходов зависит от индивидуальных свойств вещества и от многих других условий, не имеющих отношения к термодинамике (например, от присутствия пыли в веществе, которая ускоряет фазовые переходы). Если скорость фазового перехода очень мала, то, в действительности, он может не произойти при изменении температуры. Тогда система окажется в **метастабильном** состоянии, в котором она имеет более высокий химический потенциал, чем в состоянии истинного равновесия. В сложных системах возможны ситуации, когда при одних и тех же T и p фактически могут встречаться несколько разных фаз одного вещества. Та из них, которая имеет наименьший химический потенциал, называется **стабильной фазой** (или устойчивой фазой), а фазы с более высокими химическими потенциалами называются метастабильными. Метастабильным состояниям отвечают штриховые продолжения отрезков на рис. 3.1..

О влиянии давления на химический потенциал можно судить по частной производной μ по p при постоянной T , которая равна молярному объёму (уравнение 3.6). Молярный объём – всегда положительная величина. Поэтому, μ увеличивается с увеличением давления и уменьшается – с уменьшением. Кроме того, молярный объём конденсированных фаз (твёрдых и жидких) много меньше молярного объёма газа. Поэтому давление сильнее влияет на химический потенциал газа.

На рис. 3.2а,б показана схематическая зависимость μ от T при пониженных давлениях в сравнении с рис. 3.1. При уменьшении давления зависимость μ от T у каждой фазы смещается в сторону меньших значений μ , но у газовой фазы смещение происходит в много большей степени. Поэтому, как видно из рис. 3.2а, температура кипения (т.к.) существенно уменьшается, тогда как температура плавления (т.п.) изменяется лишь немного (обычно, она уменьшается, но у некоторых веществ увеличивается). Таким образом, разность между температурой кипения и температурой плавления всегда уменьшается с уменьшением давления. При достаточно низком давлении эти две температуры могут совпадать. Тогда все три фазы имеют одинаковый химический потенциал и сосуществуют в равновесии. Соответствующую температуру и давление называют **температурой** и **давлением тройной точки**, соответственно.

При дальнейшем уменьшении давления химический потенциал жидкости оказывается выше химических потенциалов твёрдой и газовой фаз во всем диапазоне температур. В результате, жидкая фаза становится термодинамически неустойчивой и плавление больше не происходит. Вместо этого, при нагревании твердой фазы она непосредственно переходит в газовую. Такой фазовый переход называется **возгонкой** или **сублимацией**. Соответствующую температуру называют **температурой возгонки** (точка т.в. на рис. 3.2 б).

Следует заметить, что рис. 3.1 и 3.2 относятся к веществу, которое существует только в одной кристаллической модификации в твёрдой фазе при данных давлениях. В действительности, многие вещества имеют несколько кристаллических фаз, особенно при высоких давлениях. Для них линия (т) на этих рисунках должна иметь несколько изломов, соответственно фазовым переходам между кристаллическими модификациями.

Правило фаз Гиббса

Рассмотрим зависимость μ от T и p с другой точки зрения (рис. 3.1). Когда однокомпонентная система имеет одну фазу, например твёрдую, свойства этой фазы определяются двумя переменными (T и p). При данном p необходимо знать температуру, которая может быть любой в пределах линии (т) на рисунке. В отличие от этого, двухфазная система существует только при одной температуре, которая является константой для данного вещества при данном p . С изменением давления эта температура меняется. Поэтому свойства фаз в двухфазной системе зависят только от одной переменной. Получается, что с увеличением числа фаз число независимых интенсивных переменных, определяющих свойства фаз при равновесии, уменьшается.

Рассмотрим этот вопрос алгебраически. Обозначим число фаз в гетерогенной системе символом Φ (греческая "фи", прописная). Представим сначала, что Φ фаз одного и того же вещества (1 компонент), не находясь в равновесии между собой, а образуют Φ независимых систем, каждая в своём состоянии равновесия. Состояние каждой открытой системы определяется тремя независимыми переменными, из которых 2 являются интенсивными (такие как T и p) и одна – экстенсивной (такая как n , m или V). Например, в фазе α три независимые переменные могут быть T^α , p^α и n^α . Тогда общее число независимых переменных в неравновесной гетерогенной системе составляет 3Φ .

Если открытые подсистемы привести в равновесие друг с другом, то появятся уравнения связи между переменными, из-за которых число независимых переменных сократится. Во-первых, подсистемы должны быть в термическом равновесии между собой. В системе из двух фаз (α и β) это означает уравнение $T^\alpha = T^\beta$. В системе из трех фаз (α , β и γ) должны быть два уравнения $T^\alpha = T^\beta$ и $T^\beta = T^\gamma$ (уравнение $T^\alpha = T^\gamma$ не считается, так как оно не является независимым, а следует из первых двух). В общем, появляется $\Phi - 1$ уравнений, связывающих температуры фаз. Аналогично, в силу механического равновесия, должно быть $\Phi - 1$ уравнений, связывающих давление всех фаз. Наконец, химические потенциалы всех фаз должны быть равны ($\mu^\alpha = \mu^\beta = \mu^\gamma = \dots$), что даёт ещё $\Phi - 1$ уравнений. Итого, $3(\Phi - 1)$ переменных связаны между собой уравнениями фазового равновесия в гетерогенной системе. Число независимых переменных равновесной гетерогенной системы, N , составит $N = 3\Phi - 3(\Phi - 1) = 3$. Но в это число входит Φ независимых экстенсивных переменных, таких как n^α , n^β , n^γ . Эти переменные определяют размер каждой фазы и системы в целом, но они не влияют на свойства фаз. Если из $N = 3$ вычесть число этих переменных, то останется число независимых интенсивных переменных, которое называют **числом степеней свободы** или **вариантностью** системы, F :

$$F = 3 - \Phi \text{ (в однокомпонентной системе)}. \quad (3.7)$$

Это соотношение называется правилом фаз Гиббса (для однокомпонентной системы).

Для числа степеней свободы можно дать два определения. 1) Это – число независимых интенсивных переменных, которые определяют равновесное состояние системы, в дополнение к минимальному числу экстенсивных переменных. 2) Это – максимальное число независимых интенсивных переменных, которые могут изменяться без изменения числа фаз в системе.

Теперь рассмотрим систему, каждая фаза которой состоит из C компонент. В отсутствии равновесия между ними состояние каждой фазы определяется тремя переменными (например, T^α , p^α и m^α , где m^α – масса фазы α) плюс число независимых переменных, определяющих состав фазы. Состав определяется содержанием компонент, например мольными долями x_1, x_2, x_3, \dots . Число таких переменных равно числу компонент C , но только $C - 1$ являются независимыми, потому что сумма мольных долей равна определённой величине, единице. Поэтому каждая фаза имеет $3 + C - 1 = 2 + C$ независимых переменных. Тогда гетерогенная система в целом (в отсутствии равновесия между фазами) имеет $\Phi(2 + C)$ независимых переменных.

Когда фазы приводятся в равновесие, появляются уравнения связи. Термическому равновесию отвечают $\Phi - 1$ независимых уравнений. Механическому – так же $\Phi - 1$. Химическое равновесие даёт $\Phi - 1$ независимых уравнений для каждого компонента:

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = \dots \text{ всего } \Phi - 1 \text{ для компонента 1,}$$

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \mu_2^\gamma = \dots \text{ всего } \Phi - 1 \text{ для компонента 2,}$$

и т.д., итого $C(\Phi - 1)$ независимых уравнений равновесия. Вместе с уравнениями механического и термического равновесия получается $2(\Phi - 1) + C(\Phi - 1)$ независимых уравнений связи. Таким образом, число независимых переменных при равновесии между фазами равно $N = \Phi(2 + C) - 2(\Phi - 1) - C(\Phi - 1) = 2 + C$. Как и в случае однокомпонентной системы, среди них есть Φ экстенсивных переменных, которые не имеют значения для свойств фаз. Поэтому число степеней свободы равно:

$$F = 2 + C - \Phi. \quad (3.8)$$

Это является **правилом фаз Гиббса** для многокомпонентной системы. Если $C = 1$, то из (3.8) следует $F = 3 - \Phi$, как и должно быть по уравнению (3.7).

Число степеней свободы, конечно, не может быть меньше нуля. Это служит ограничением для числа фаз, которые могут находиться в равновесии. Как видно из (3.8) $F = 0$ при $\Phi = 2 + C$, что является максимальным числом фаз в C -компонентной системе, находящейся в равновесии. Когда система находится в состоянии с $F = 0$, нельзя изменить ни давление, ни температуру, не изменив число фаз в системе. Такое состояние называется **инвариантным** (другие названия: **инвариантное** и **безвариантное** состояние). В частности, если $C = 1$ (однокомпонентная система), то максимальное число фаз, из которых может состоять система при равновесии, равно 3. (Отсюда название: "тройная точка" в однокомпонентной системе). Этому состоянию отвечают определенные значения интенсивных переменных, которые нельзя изменить, не изменив число фаз в равновесии. Если $F = 1$, то система (или состояние) называется **моновариантной** или **одновариантной**, если $F = 2$, то – **бивариантной** или **двухвариантной** и т.д.

Следует подчеркнуть, что правило фаз Гиббса накладывает ограничение на число фаз, сосуществующих в состоянии равновесия, но не имеет отношения к общему числу фаз, которые могут встречаться в системе во всем диапазоне температур и давлений.

Уравнения Клапейрона и Клаузиуса-Клапейрона.

Как следует из правила фаз Гиббса, число независимых интенсивных переменных в двухфазной однокомпонентной системе равно 1. Поэтому должно существовать уравнение, связывающее p и T в такой системе. Эта связь является следствием условия равновесия фаз (α и β):

$$\mu^\alpha(p, T) = \mu^\beta(p, T), \quad (3.9)$$

где обозначение $\mu(p, T)$ используется чтобы подчеркнуть, что химический потенциал каждой фазы является функцией p и T .

Если бы зависимость μ от p и T была известна в явном виде, то (3.9) можно было бы, в принципе, решить относительно p или T и найти зависимость $p = p(T)$ или $T = T(p)$. Однако, в общем случае, зависимость μ от p и T не известна и этого сделать нельзя. Но можно найти производную от p по T (или обратную ей).

Предположим, что фазы α и β находятся в равновесии. Если изменить температуру на dT , то давление должно измениться так, чтобы химические потенциалы обеих фаз изменились одинаково, не нарушая условие равновесия (3.9). То есть

$$d\mu^\alpha = d\mu^\beta. \quad (3.10)$$

Раскладывая оба дифференциала по переменным T и p , получим

$$\left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p} \right)_T dp = \left(\frac{\partial \mu^\beta}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu^\beta}{\partial p} \right)_T dp.$$

Вместе с соотношениями (3.6) это даёт:

$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp,$$

откуда, после простого преобразования, получается:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} = \frac{\Delta S_m(\text{ф.п.})}{\Delta V_m(\text{ф.п.})}. \quad (3.11)$$

Ранее уже приводилась аргументация, что энтропия фазового перехода равна отношению энтальпии фазового перехода к соответствующей температуре. Поэтому (3.11) можно записать в форме

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m(\text{ф.п.})}{T \Delta V_m(\text{ф.п.})}, \quad (3.12)$$

где T – температура фазового перехода. Уравнения (3.11) и (3.12) эквивалентны и оба носят название **уравнение Клапейрона**.

Заметим, что отношение dp/dT в левой части можно рассматривать как полную производную, а не просто дробь, потому что, как объяснялось выше, p и T связаны функциональной зависимостью при равновесии двух фаз.

Практическое значение уравнения Клапейрона ограничено тем, что энтальпия фазового перехода и молярные объёмы фаз зависят от температуры, но соответствующие зависимости, в общем случае, не известны. Это значит, что не существует общего способа интегрирования этого уравнения. Но для небольших интервалов температур эти уравнения можно интегрировать с точностью, достаточной для многих целей, приняв те или иные приближения.

Первое приближение состоит в том, что для узкого интервала температур энтальпию фазового перехода можно принять приблизительно постоянной. То же можно сделать в отношении молярного объёма твердых и жидких фаз, так как они слабо зависят от T и p . Тогда для фазовых равновесий между твёрдыми фазами или твёрдой и жидкой фазами изменение молярного объёма можно принять так же постоянным. С этими приближениями (3.12) интегрируется так

$$\int_{p_1}^{p_2} dp \approx \frac{m}{\Delta V_m(\tau \rightarrow \text{ж})} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}, \quad p_2 \approx p_1 + \frac{m}{\Delta V_m(\tau \rightarrow \text{ж})} \frac{\Delta H(\tau \rightarrow \text{ж})}{T_1} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3.13)$$

для равновесия между твёрдой и жидкой фазами. Аналогично для равновесий между кристаллическими модификациями твердого состояния.

Молярный объём газовых фаз нельзя считать постоянным. Однако для случая невысоких давлений возможны другие приближения. Во-первых молярный объём газа при небольших давлениях много больше молярного объёма конденсированных фаз (твёрдых и жидких). Поэтому можно принять:

$$\Delta V_m(\text{к.ф.} \rightarrow \text{г}) = V_m^{\text{газ}} - V_m^{\text{к.ф.}} \approx V_m^{\text{газ}},$$

где сокращение к.ф. означает конденсированную фазу.

Кроме того, при низких давлениях газы имеют свойства, близкие к идеальным. Поэтому

$$V_m^{\text{газ}} \approx \frac{RT}{p}$$

и $\Delta V_m(\text{к.ф.} \rightarrow \text{г}) \approx \frac{RT}{p}$.

Подставляя это в уравнение (3.12), получим:

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{p \Delta H_m(\text{к.ф.} \rightarrow \text{г})}{RT^2} \quad \text{и} \quad \frac{dp}{p dT} \approx \frac{\Delta H_m(\text{к.ф.} \rightarrow \text{г})}{RT^2}.$$

Так как $dp/p = d \ln p$, то получается соотношение, известное как **уравнение Клаузиуса–Клапейрона**:

$$\frac{d \ln p}{dT} \approx \frac{\Delta H_m(\text{к.ф.} \rightarrow \text{г})}{RT^2}. \quad (3.14)$$

В приближении постоянной энтальпии фазового перехода, это уравнение интегрируется следующим образом:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} \approx - \frac{\Delta H_m(\text{к.ф.} \rightarrow \text{г})}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (3.15)$$

Энтальпии испарения и плавления при нормальном давлении (1 атм) легко доступны из многих справочников и, конечно, они практически не отличаются от соответствующих величин при стандартном давлении. Ещё более полные и распространённые данные имеются для нормальных температур кипения и плавления разных веществ. Эти данные служат основой для приблизительных вычислений с помощью уравнений 3.13 и 3.15 при давлениях, не сильно отличающихся от нормального.

Заметим, что молярные объёмы, необходимые для вычислений по уравнению 3.13, обычно не публикуются в справочниках. Но вместо них можно найти данные о плотностях конденсированных фаз. Их можно использовать для вычисления молярных объёмов, в соответствии с известными определениями

$$V_m = \frac{V}{n}, \quad \rho = \frac{m}{V}, \quad n = \frac{m}{M},$$

откуда следует: $V_m = M/\rho$, где M – молярная масса.

С другой стороны, некоторые, особенно старые справочники дают удельные "теплоты" фазовых переходов. Для этого случая уравнение (3.12) может быть записано в эквивалентной форме:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h(\text{ф.п.})}{T \Delta v(\text{ф.п.})}, \quad (3.12a)$$

где $\Delta h(\text{ф.п.})$ и $\Delta v(\text{ф.п.})$ – изменение удельной энтальпии и удельного объёма, соответственно, при фазовом переходе, причем $v = 1/\rho$.

Фазовые диаграммы однокомпонентных систем.

Графическое изображение зависимости p от T (или p от V_m) при фазовых равновесиях называется **фазовой диаграммой**. На рис 3.3 (а так же 3.4) показана схематически фазовая p – T диаграмма, типичная для однокомпонентных систем при невысоких давлениях. На ней имеются три кривые, исходящие из тройной точки (т.т.). Эти кривые представляют зависимости p от T для двухфазных равновесий. Их называют так же кривыми сосуществования фаз. Кривая 1 отвечает равновесиям газа и жидкости. Она ограничена тройной точкой и критической точкой (на рисунке не показана). Кривая 2 отвечает сосуществованию твёрдой фазы и газа. Она ограничена началом координат ($T = 0 \text{ K}$, $p = 0$) и тройной точкой. Кривая 3 отвечает равновесиям между жидкостью и твёрдой фазой. Она начинается в тройной точке и, насколько известно, не имеет ограничения со стороны высоких давлений.

Хотя теоретические зависимости p от T не известны, можно легко понять основные особенности диаграмм с помощью уравнения Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m(\text{ф.п.})}{\Delta V_m(\text{ф.п.})}. \quad (\text{повторение 3.11})$$

Это уравнение даёт производную давления по температуре, которая, как известно, имеет смысл наклона касательной, проведенной к любой точке на графике зависимости p от T .

Рассмотрим сначала кривую равновесий жидкость/газ (кривая 1). Она представляет зависимость давления газа в равновесии с жидкостью от температуры (это давление принято называть **давлением насыщенного пара**). Так как энтропия газа больше энтропии жидкости, то энтропия испарения всегда положительна. Молярный объём газа всегда больше молярного объёма жидкости, при данных p и T . Поэтому изменение молярного объёма при испарении так же является положительным. Следовательно, дробь в правой части (3.11) положительна и производная dp/dT

положительна. Это означает, что кривая 1 должна быть возрастающей. Давление насыщенного пара должно расти с увеличением температуры на всех диаграммах. Пример этого виден на рис. 3.3.

Всё то же можно сказать о зависимости p от T для равновесий твёрдая фаза/газ. Эта зависимость должна быть возрастающей по тем же причинам. Можно заметить, дополнительно, что изменение энтропии при переходе твёрдая фаза \rightarrow газ (энтропия сублимации) должно быть больше энтропии перехода жидкость \rightarrow газ (энтропия испарения) при одной и той же температуре. Поэтому, при одной и той же температуре, кривая сублимации должна быть более крутой. Это можно видеть из продолжений кривых вблизи тройной точки тонкими линиями (рис. 3.3): продолжение кривой 1 является более пологим, а продолжение кривой 2 – более крутым. Фактически, эти тонкие линии представляют метастабильные равновесия между фазами.

Поскольку энтропия является функцией состояния, то энтропию сублимации можно рассматривать как сумму энтропий последовательных процессов плавления твёрдой фазы и испарения жидкости при постоянной температуре.

$$\Delta S_m (т \rightarrow г) = \Delta S_m (т \rightarrow ж) + \Delta S_m (ж \rightarrow г).$$

В тройной точке эти процессы происходят обратимо при одной температуре. При делении этого уравнения на температуру тройной точки получается:

$$\Delta H_m (т \rightarrow г) = \Delta H_m (т \rightarrow ж) + \Delta H_m (ж \rightarrow г). \quad (3.17)$$

(Энтальпия сублимации равна сумме энтальпий плавления и испарения). Так как энтальпии фазовых переходов не слишком сильно зависят от температуры, то этим соотношением можно пользоваться не только в тройной точке, но и вблизи её.

При плавлении (кривая 3), энтропия увеличивается, как и при сублимации и испарении. Но этот процесс отличается очень малым изменением молярного объёма, потому что плотности твёрдой фазы и жидкости в точке плавления очень близки. Из-за этого знаменатель в правой части уравнения Клапейрона (3.11) очень мал. В результате, производная dp/dT очень велика, и это объясняет крутую, почти вертикальную зависимость p от T на фазовой диаграмме.

Кривая 3, всё же, имеет небольшой наклон. У большинства веществ плотность при плавлении уменьшается, из-за чего изменение молярного объёма положительно. При положительной энтропии процесса это означает положительную производную dp/dT и положительный наклон соответствующей кривой. Поэтому температура плавления у большинства веществ слегка увеличивается с увеличением давления.

Но некоторые (немногие) вещества при плавлении сжимаются (их плотность увеличивается), из-за чего изменение молярного объёма у них меньше нуля. Следствием этого является слегка отрицательный наклон кривой равновесий между твёрдой и жидкой фазами. У этих веществ температура плавления медленно уменьшается с увеличением давления (сравни рис. 3.4 и рис. 3.3). К таким веществам относятся, в частности, вода, висмут (Bi) и сурьма (Sb).

На схематических рис. 3.3 и 3.4 наклон кривых плавления преувеличен, чтобы он был заметен. В действительности, кривые плавления так круты, что они кажутся точно вертикальными при обычных давлениях. В этом можно убедиться на примере фазовой диаграммы H_2O , которая показана на рис. 3.5 для низких давлений (и на рис. 3.6, который обсуждается позже, – для более высоких давлений). У воды тройная точка находится при $0.01^\circ C$ (точно) и 4.585 мм рт. ст., тогда как нормальная точка плавления льда (давление 1 атм) – при более низкой температуре, $0^\circ C$ почти точно. (Более точно, у чистой воды $0.0000^\circ C$, а у воды, насыщенной растворённым воздухом, $0.0024^\circ C$).

Кривые сосуществования фаз являются графиками зависимости p от T при фазовых равновесиях. Одновременно, они образуют своего рода "карту", с помощью которой удобно обсуждать равновесные процессы, связанные с изменением T и p в системе.

Любое равновесное состояние вещества можно отметить на диаграмме точкой, которую называют фигуративной. Фигуративная точка, не попадающая на какую-либо кривую равновесия между фазами, оказывается в поле существования одной фазы, ограниченном кривыми сосуществования этой фазы с другими. Поэтому кривые на диаграммах можно рассматривать, кроме того, как границы однофазных состояний.

Предположим, система имеет координаты p и T , которые попадают в поле твёрдой фазы, например, приходится на слово "лёд" на рис. 3.5. При этих p и T вещество находится в твёрдом состоянии и система имеет две степени свободы. То есть, можно изменять произвольно (но в пределах поля "лёд") как p , так и T , при этом твёрдое состояние вещества не изменяется. Это видно из рисунка и это следует из правила фаз Гиббса. Если повышать температуру системы при постоянном p , то фигуративная точка будет двигаться горизонтально вправо. При этом, как обсуждалось в разделе 3.1, химический потенциал льда будет уменьшаться до тех пор, пока не станет равен химическому потенциалу жидкой воды. Это произойдет, когда фигуративная точка достигнет кривую плавления. На этой кривой меняются две фазы в равновесии и только одна степень свободы. При фиксированном p нельзя изменить T так, чтобы в равновесии оставались обе фазы. Любое изменение температуры возможно только после плавления всего льда и приводит к пересечению границы твёрдой и жидкой фазы. Когда это произойдёт, всё вещество системы окажется в жидком состоянии. При дальнейшем увеличении температуры фигуративная точка будет двигаться в поле существования жидкой воды. Химический потенциал жидкости будет уменьшаться до тех пор, пока не станет равен химическому потенциалу пара. Это произойдёт на границе фаз жидкость/пар, вдоль которой сосуществуют эти две фазы.

Как видно из диаграмм, расстояние, которое должна пройти фигуративная точка от кривой плавления до кривой испарения при постоянном p , уменьшается с уменьшением p . Это согласуется с тем, что говорилось ранее при обсуждении зависимости химического потенциала от T и p . При давлении, отвечающем тройной точке, температура плавления и температура кипения совпадают. Поэтому в этой точке сосуществуют три фазы – твёрдая фаза, жидкость

и пар. По правилу фаз Гиббса система является инвариантной в этой точке – нельзя изменить ни давление, ни температуру, не изменив число фаз.

Ниже тройной точки твёрдая фаза испаряется (сублимирует). У большинства веществ это происходит при давлениях, много ниже атмосферного. Исключение составляет диоксид углерода, CO_2 , у которого точка т.т. расположена при $-57\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 5.1 атм. Вследствие этого при атмосферном давлении 1 атм твёрдый диоксид углерода не плавится, а испаряется, откуда название – сухой лёд.

Рассмотрим теперь изотермическое сжатие газа на диаграмме воды (рис. 3.6). Предположим, пар при $115\text{ }^\circ\text{C}$ находится в цилиндре с подвижным поршнем, первоначально при нормальном давлении 1 атм (точка А, правее нормальной точки кипения при $100\text{ }^\circ\text{C}$ на рис. 3.6). Если медленно увеличивать давление при постоянной T , фигуративная точка будет двигаться вертикально до тех пор, пока не попадёт в точку В на кривой равновесия жидкость/пар. Если продолжать сжимать систему при постоянной температуре, то давление не сможет расти, потому что точка В является одновариантной, температура фиксирована (по условию) и, следовательно, давление так же фиксировано. Вместо этого, в системе начнётся конденсация жидкости. Чем больше мы сжимаем систему, тем большее количество пара переходит в жидкость при постоянных p и T . То есть, точке В (как и любой точке на кривых сосуществования фаз) соответствует одно "интенсивное" состояние двух фаз и множество "экстенсивных" состояний, отвечающих разным относительным количествам двух фаз. Эта важная мысль уже отмечалась ранее, и её дополнительно иллюстрирует рис. 3.7. На нём показано, что разным положениям поршня соответствуют разные пропорции жидкости и пара при одном и том же интенсивном состоянии В на фазовой диаграмме. Фигуративная точка сдвинется с кривой равновесия жидкость/пар только после того, как будет совершено количество работы сжатия, достаточное чтобы сконденсировать весь пар. Тогда система станет однофазной, получит дополнительную степень свободы и сможет двигаться в поле существования жидкой воды, например до точки С на рис. 3.6.

Предположим теперь, что в точке В пар сконденсирован полностью или почти полностью. В этот момент мы изменяем условия эксперимента. Поршень зафиксирован так, что система стала изохорной (постоянный объём) и к системе подводится теплота. Ясно, что температура должна увеличиваться. Но так как начальная точка В является одновариантной, давление связано с температурой уравнением Клапейрона. Поэтому фигуративная точка будет двигаться вдоль кривой равновесия жидкость/пар. При этом пропорция жидкости и пара будет, конечно, меняться. Однако это изменение трудно предсказать, потому что плотности сосуществующих фаз так же изменяются: плотности кипящей воды уменьшается с ростом температуры и давления (вдоль кривой), а плотность пара растёт. Эти плотности (вдоль кривой равновесия фаз) называются ортобарическими. С увеличением температуры они сближаются и становятся равными. У воды это происходит при $374\text{ }^\circ\text{C}$, чему соответствует давление 218 атм. Соответствующая точка на фазовой диаграмме называется **критической**. При более высокой температуре больше не возможно различить пар и жидкость, и система становится однофазной, с двумя степенями свободы.

С существованием критической точки связаны термины газ и пар. Когда это явление впервые открыл ирландский исследователь Эндрюс в экспериментах с CO_2 (критическая температура всего $31.1\text{ }^\circ\text{C}$), он ввел в обращение термины, по которым газ называется газом при температурах выше критической (когда он не может быть сконденсирован сжатием), и паром при более низких температурах. По современной терминологии слово "газ" используется для обозначения агрегатного состояния вообще, тогда как вещество при T и p выше критических называют сверхкритическим веществом. Заметим, что для атмосферных газов, O_2 , N_2 и H_2 , обычные климатические условия далеки от критических, поэтому их никогда не называют паром.

Критическое состояние вещества представляет большой научный интерес и является объектом многих современных теоретических и экспериментальных исследований. Например, в критическом состоянии наблюдаются сильные флуктуации свойств вещества. В частности, плотность и показатель преломления света подвержены локальным флуктуациями, из-за чего вещество в этом состоянии сильно рассеивает свет и выглядит мутным. (Это явление известно как критическая опалесценция).

Существование критической точки позволяет изменять состояние вещества от жидкого к газообразному и обратно непрерывно, без фазовых переходов. Этот поясняет рис. 3.8, на котором показана диаграмма состояния воды при повышенных давлениях, что даёт возможность видеть критическую точку (к.т.). (На рис. 3.8 использована логарифмическая шкала давлений по оси ординат. Поэтому диаграмма выглядит искаженной). Если начать процесс в той же точке А, как на рис. 3.8, то можно обойти критическую точку и придти в точку С в поле существования жидкости через промежуточные точки а—b—с без конденсации пара. Этот процесс обратим. Можно точно так же придти из состояния жидкости в точке С в состояние пара в точке А без кипения жидкости.

Кривые сосуществования указывают только состояния истинного равновесия между фазами. Но в реальности их иногда можно пересекать на некоторую глубину без появления новой фазы. Отсюда названия: *переохлажденная жидкость* – жидкость, охлажденная ниже точки замерзания без кристаллизации; *перегретая жидкость* – жидкость, нагретая выше точки кипения без испарения; *пересыщенный пар* – пар, охлажденный ниже точки конденсации, и т. д. Например, при нормальном давлении очень чистую жидкую воду можно переохладить до $-40\text{ }^\circ\text{C}$ без кристаллизации и перегреть до $280\text{ }^\circ\text{C}$ без кипения.

Пузырение жидкости, которое мы наблюдаем при её кипении, так же является неравновесным явлением. Его причиной является местный перегрев, который приводит к локальному образованию пузырей пара на поверхности сосуда, содержащего жидкость. Это явление возможно только тогда, когда давление насыщенного пара становится больше, на небольшую величину, давления жидкости (атмосферного давления, если жидкость сообщается с атмосферой).

Неравновесные состояния имеют более высокий химический потенциал, чем равновесная фаза при соответствующих T и p . Обычно, система приходит к истинному равновесию через некоторое время, которое требуется для фазового перехода. Но иногда система может пребывать в неравновесном состоянии неопределённо

долго (метастабильное состояние). Вывести из такого состояния её можно добавлением затравки – небольшого количества фазы, которая является равновесной (стабильной) при данных T и p . Однако этот способ трудно осуществим в случае метастабильных твёрдых фаз. Поэтому при обычных условиях существуют твёрдые вещества, которые имеют один и тот же химический состав, но разные структуры. Например, алмаз является метастабильным по отношению к графиту. Из таблицы стандартных энергий Гиббса образования веществ можно узнать, что его химический потенциал (молярная энергия Гиббса) превышает химический потенциал графита на $2.9 \text{ кДж моль}^{-1}$ при стандартных условиях. Однако, ещё никто не наблюдал самопроизвольное превращение алмаза в графит при обычных давлениях.

При высоких давлениях большинство веществ имеют изобилие полиморфных модификаций, стабильных в определенных интервалах температур и давлений. На рис. 3.9 показана фазовая диаграмма воды, при давлениях до 30 кбар (приблизительно 30000 атм). На этом рисунке нельзя видеть тройную точку лёд/жидкость/пар и кривую равновесий жидкости и пара. Они сливаются с осью абсцисс. Вместо них можно видеть 7 кристаллических модификаций льда, которые обозначены римскими цифрами, и фазу жидкой воды. Как и прежде, каждая линия отвечает равновесию между двумя фазами, а пересечение трёх линий отвечает тройной точке. В этой области давлений имеется 7 тройных точек, из которых 4 представляют равновесие между двумя твердыми фазами и жидкостью, и 3 – равновесие между тремя твёрдыми фазами. Цифра I при самом низком давлении обозначает обычный лёд, который существует при низких давлениях. На этой диаграмме можно видеть отчетливо, что кривая плавления обычного льда имеет явный отрицательный наклон – температура плавления льда I уменьшается с увеличением давления.

Упражнения

Стандартная молярная энтальпия сгорания $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}$ при 25°C составляет $-890.36 \text{ кДж моль}^{-1}$, если образуется жидкая вода, и $-802.34 \text{ кДж моль}^{-1}$, если – газообразная. Вычислите энтальпию испарения воды при 25°C .

Зная стандартные энергии Гиббса образования $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ (табл. 3.6), вычислите давление пара в равновесии с жидкой водой при 25°C . (Свойства пара примите идеальными).

Давление насыщенного пара n -пропанола равно 1.94 кПа при 293 К и 31.86 кПа при 343 К . Чему равна молярная энтальпия испарения по уравнению Клаузиуса-Клапейрона?

Определите нормальную температуру кипения иодида водорода, HI, с помощью эмпирической зависимости давления насыщенного пара этого вещества от температуры: $\ln(p/\text{мм рт. ст.}) = a + b/T$ с коэффициентами $a = 17.572$, $b = -2595.7 \text{ К}$.

Давление насыщенного пара бензола вблизи тройной точки следует эмпирическому уравнению вида $\ln(p/\text{мм Hg}) = a + b/T$ с коэффициентами $a = 18.33$, $b = -4110 \text{ К}$ для жидкой фазы и $a = 22.67$, $b = -5319 \text{ К}$ для твёрдой фазы. Определите температуру и давление тройной точки.

Тест

Выберите правильный ответ на вопрос "Как изменяется химический потенциал данной фазы вдоль кривой равновесия фаз на фазовой диаграмме ?":

а) Уменьшается с ростом температура, б) Увеличивается с ростом температуры, в) Не изменяется, г) Это зависит от индивидуальных свойств фазы

Отметьте неправильные утверждения, если они есть, среди следующих:

а) Так как тремя возможными фазами являются твердая жидкая и газовая, то по правилу фаз Гиббса максимальное число фаз равно 3.

б) Число степеней свободы F – число интенсивных переменных, необходимых для определённости термодинамического состояния.

в) по правилу фаз, минимальное возможное число фаз равно 1.

Какие из следующих утверждений неправильны?:

а) Нормальная точка кипения – это температура, при которой давление пара жидкости равно 1 атм.

б) В критической точке чистого вещества плотности пара и жидкости равны.

в) Нормальная температура кипения чистой воды равна 100°C точно.

г) вдоль любой кривой на фазовой диаграмме однокомпонентного вещества число степеней свободы равно 1.

д) Диоксид углерода не имеет нормальной точки кипения.

Какие из следующих утверждений правильны?:

а) Уравнение $d \ln p / dT \approx \Delta H / RT^2$ не применимо к равновесиям твердое/газ

б) Уравнение $d \ln p / dT \approx \Delta H / RT^2$ не применимо к равновесиям твердое/жидкость

в) Уравнение $d \ln p / dT \approx \Delta H / RT^2$ не применимо к равновесиям в тройной точке

г) Для обратимого процесса при постоянных T и p , $\Delta S = \Delta H / T$.

7.5. Правильно или неправильно?:

а) Вода не может существовать в жидком состоянии при нормальном давлении и 150°C

б) Если две фазы закрытой системы находятся в равновесии, то их химические потенциалы равны

в) Давление пара твердого чистого вещества равно давлению жидкой фазы той же жидкости в тройной точке

- г) Твердая воды (лед) не может существовать как стабильная фаза при 100 °С
 д) В тройной точке однокомпонентной системы одна фаза должна быть твёрдой, одна жидкой, и одна газовой.
 е) в однокомпонентной системе максимальное число фаз, находящихся в равновесии друг с другом, равно 3.

Выражение состава смесей и растворов

Известно, что различные вещества способны смешиваться друг с другом или растворяться друг в друге с образованием многокомпонентных фаз, состав которых может быть произвольным в некоторых пределах. Образующая фаза называется смесью или раствором, если её компоненты перемешаны друг с другом на молекулярном уровне. Слово смесь подразумевает, что компоненты рассматриваются как равноправные. Обычно это слово применяется, когда компоненты могут смешиваться в любых отношениях, без ограничений на их содержание. Слово раствор предполагает, что один или некоторые из компонент рассматриваются как растворитель, а другие – как растворённые вещества. Обычно, состав раствора ограничен растворимостью растворённых веществ. В качестве растворителя принимается тот компонент, который содержится в относительном избытке и определяет агрегатное состояние раствора. Однако разница между понятиями "раствор" и "смесь" является условной и несущественной, так как одни и те же вещества могут смешиваться ограниченно или неограниченно в зависимости от температуры и давления.

Смеси и растворы известны для любого агрегатного состояния. Например, ртуть (жидкий металл при комнатных условиях) может образовывать растворы и смеси с многими другими металлами (твёрдыми). Вода может растворяться в желатине (твёрдый полимер), а при повышенной температуре они смешиваются друг с другом в любой пропорции. Газообразный азот растворяется в металлическом титане; водород – в палладии. Множество очевидных примеров можно привести для жидких и газовых смесей или растворов.

Есть несколько способов выражения состава многокомпонентных фаз. Некоторые из них являются универсальными, то есть применимыми к смесям и растворам в любом агрегатном состоянии. Другие – применимы только к газовым смесям или только к растворам.

К универсальным способам относятся мольная доля и концентрация. **Мольной долей** компонента называется отношение количества этого компонента к общему количеству вещества в смеси:

$$x_i \equiv \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots} \equiv \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (4.1)$$

где суммирование распространяется по всем компонентам смеси. Эта величина является безразмерной. Когда речь идёт о составах двух или более фаз в системе, мольные доли в разных фазах могут обозначаться разными символами (x_i , y_i и т.д.). Можно заметить, что сумма мольных долей всех компонент фазы равна единице:

$$\sum x_i = 1. \quad (4.2)$$

Концентрацией или молярностью называется отношение количества данного компонента к объёму смеси или раствора:

$$c_i \equiv \frac{n_i}{V}. \quad (4.3)$$

Эту величину называют так же молярной концентрацией, однако следует обратить внимание, что она не является молярной величиной. (Вспомним, что молярной величиной называется интенсивная величина, полученная из экстенсивной делением на количество вещества; см. раздел 2.1). Размерность концентрации: количество вещества/объём. Единица измерения СИ [моль м⁻³], хотя на практике обычно используется [моль дм⁻³], что тождественно устаревшей единице [моль л⁻¹]. Иногда единицу измерения [моль л⁻¹] обозначают М. Например, раствор 1 моль л⁻¹ HCl может быть обозначен 1 М HCl. Но эта практика не согласуется с СИ.

Состав газовой смеси или раствора может быть выражен с помощью парциальных давлений. По определению, **парциальным давлением** компонента называется величина $p_i \equiv x_i p$, (4.4)

где p – общее давление. Парциальное давление компонента равно давлению, которое этот компонент имел бы, если бы он занимал весь объём газовой смеси один при той же температуре. При таком определении, сумма парциальных давлений всех компонент равна общему давлению, что является выражением **закона Дальтона**:

$$p = \sum p_i. \quad (4.5)$$

Если газовая смесь является идеальной, то для каждого компонента выполняется уравнение состояния идеального газа. Из этого следует связь между парциальным давлением и концентрацией компонента:

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT \quad \text{и} \quad p_i = c_i RT. \quad (4.6)$$

Содержание растворённого вещества в растворе может быть выражено с помощью специальной величины, называемой моляльностью. По определению, **моляльностью** растворённого вещества – это отношение количества растворённого компонента к массе растворителя:

$$m_i \equiv \frac{n_i}{\text{масса растворителя}}.$$

В сравнении с мольной долей эта величина удобна для выражения состава растворов с низким содержанием растворённого вещества, а в сравнении с концентрацией – тем, что она не зависит от температуры. Практически, для моляльности используется только единица измерения [моль кг⁻¹]. Другие единицы не приняты.

В дальнейшем мы будем рассматривать чаще всего смеси или растворы из двух компонент, которые называются **бинарными** (двойными). В этом случае один из компонент будем обозначать А, а другой В, причем в случае растворов символ А будет означать растворитель, а В – растворённое вещество. Тогда предыдущие определения для растворённого вещества в бинарном растворе имеют вид:

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}, \quad c_B = \frac{n_B}{V}, \quad m_B = \frac{n_B}{w_A} = \frac{n_B}{n_A M_A}, \quad (4.8)$$

где w_A – масса растворителя, M_A – молярная масса растворителя. В связи с тем, что моляльность всегда обозначается символом m , совпадающим с обычным обозначением массы, при рассмотрении свойств растворов придётся использовать символ w для массы (другое частое обозначение массы в этой ситуации – g).

При обычных единицах измерения молярности [моль дм⁻³] и моляльности [моль кг⁻¹] в водных растворах при комнатной температуре моляльность численно равна молярности при низком содержании растворённого вещества, то есть в разбавленных растворах. Для большинства веществ это справедливо при концентрациях менее приблизительно 0.1 моль дм⁻³.

Парциальные молярные величины

Если при постоянных T и p смешать жидкости с одинаковым составом, то объём смеси окажется равен сумме объёмов смешиваемых жидкостей. Например, если смешать две порции по 50 см³ воды, то получится 100 см³ воды. Это следует из того, что объём чистой фазы прямо пропорционален количеству вещества при постоянных T и p . Коэффициентом пропорциональности является молярный объём вещества.

Если смешать две разные жидкости, то, в общем случае, объём смеси оказывается не равен сумме объёмов смешиваемых жидкостей. В качестве примера на рис. 4.1 показана зависимость объёма смеси этанол/вода, который получается при смешении объёма $V/\text{см}^3$ этанола (по нижней оси абсцисс) с объёмом $100 - V/\text{см}^3$ воды (по верхней оси абсцисс). Как видно, наибольшее отклонение от ожидаемых 100 см³ наблюдается при смешивании приблизительно равных объёмов воды и этанола. Именно, если смешать 50.0 см³ этанола и 50.0 см³ воды, то получится только 96.3 см³ смеси. Причина этого заключается в том, что объём, который занимает жидкость, зависит от межмолекулярных взаимодействий. Межмолекулярные взаимодействия в смеси, в общем случае, отличаются от взаимодействий в чистых компонентах.

Другие экстенсивные свойства многокомпонентных фаз, в общем случае, так же не имеют простой связи с соответствующими свойствами чистых компонент. Поэтому вместо обычных молярных величин используются парциальные молярные величины. Если экстенсивную функцию состояния обозначить Y ($Y = V, H, S, G$, и т.д.), то **парциальной молярной величиной** Y_i i -го компонента смеси называют величину:

$$(4.9)$$

Символ $n_{j \neq i}$ в индексе при частной производной означает, что дифференцирование должно осуществляться при постоянных количествах всех компонент, кроме рассматриваемого (наряду с постоянными T и p). Так, парциальные молярные объёмы компонент бинарного раствора имеют вид:

Парциальная молярная величина в многокомпонентной системе является аналогом молярной величины чистой фазы и равна ей, если число компонент равно 1. Она представляет вклад Y_i , который вносит единица количества данного компонента в экстенсивную величину Y многокомпонентной фазы. Можно так же сказать, что Y_i представляет изменение ΔY в расчете на единицу количества компонента, которое следует при добавлении малого количества данного компонента к очень большому количеству смеси, так что состав смеси при добавлении практически не меняется.

В пределах этого раздела мы будем рассматривать свойства парциальных молярных величин на примере объёма, однако всё, что будет сказано, относится так же к другим парциальным молярным величинам.

Парциальные молярные величины происходят из разложения изменения соответствующей экстенсивной величины в полный дифференциал. Вспомним, что число независимых переменных в C -компонентной однофазной системе составляет $C + 2$ (раздел 4.2). В качестве независимых переменных мы обычно выбираем T , p и количества каждого из C компонент. Например, для объёма двухкомпонентной фазы ($C = 2$) полный дифференциал имеет вид:

(число переменных равно 4). Две последние производные в этом разложении представляют парциальные молярные величины. Если ограничиться рассмотрением систем при постоянных T и p и использовать обозначения (4.9), то получится следующее выражение для зависимости объёма от количеств компонент:

$$(4.10)$$

Вообразим теперь процесс смешения двух компонент, например жидких, при котором они подаются в ёмкость с постоянными скоростями, так что объём смеси растёт, а состав остаётся неизменным. Постоянны так же T и p . Так как T , p и состав постоянны, то парциальные молярные объёмы так же постоянны. Поэтому, если интегрировать уравнение (4.10) от нулевого момента времени до произвольного текущего времени, то получится

$$(4.11)$$

Это уравнение является общим математическим свойством экстенсивных величин и называется **правилом аддитивности** парциальных молярных величин. Оно позволяет вычислять экстенсивную величину многокомпонентной фазы из количеств компонент, если известны соответствующие парциальные молярные величины.

Продифференцируем (4.11) по обычным правилам математики:

Если вычесть из этого уравнения уравнение (4.10), то получится

(4.12)

Это является уравнением **Гиббса-Дюгема** для бинарной смеси в применении к объёму. Если обе части его разделить на полное количество вещества $n_A + n_B$, то получится другая форма этого уравнения

$$x_A dV_A + x_B dV_B = 0. \quad (4.13)$$

Эти уравнения показывают, что парциальные молярные величины не являются независимыми и изменяются согласовано при изменении состава. Именно,

(4.14)

Эта связь приводит к тому, что зависимость парциальных молярных величин от состава фазы является, в некотором смысле, зеркальной: когда V_A увеличивается, V_B уменьшается; если на графике зависимости V_A есть максимум, то на графике V_B – минимум, и т.д. (см. пример на рис. 4.2 А и В).

Есть несколько методов определения парциальных молярных величин. Если известна аналитическая зависимость экстенсивной величины от количеств компонент, то парциальная молярная величина может быть найдена аналитическим дифференцированием этой зависимости, в соответствии с определением (4.9). Чаше приходится иметь дело с графическими зависимостями, которые строят на основании экспериментальных данных.

По "методу отрезков", следует построить график в координатах x_B (по оси абсцисс) и $V_m = V/n$ (по оси ординат), где $n = n_A + n_B$ – общее количество вещества в бинарном растворе. (Величину V_m называют средним молярным объёмом раствора). Этот график соответствует уравнению

$$V_m = V_A x_A + V_B x_B, \quad (4.15)$$

которое получается делением (4.11) на $n = n_A + n_B$. Затем к графику проводят касательную при том значении x_B , для которого требуется определить парциальный молярный объём. Как можно вывести из (4.15), касательная отсекает по оси V_m (при $x_B = 0$) величину $V_m = V_A$, а при $x_B = 1$ (на правой оси ординат) она имеет ординату $V_m = V_B$.

Разновидностью этого способа является построение графика зависимости объёма раствора, содержащего 1 кг растворителя, от количества растворённого вещества n_B . В этом случае находят парциальный молярный объём растворённого вещества по наклону касательной к этому графику при нужном значении n_B .

Оба этих варианта имеют тот недостаток, что в большинстве случаев график имеет только незначительное отклонение от линейности, что затрудняет построение касательной. Трудность можно избежать в другом методе, по которому строят зависимость молярного объёма смешения от мольной доли одного из компонент. **Объёмом смешения** называют разность между объёмом смеси и суммой объёмов чистых компонент:

$$\Delta_{\text{mix}} V = V - n_A V_{m,A}^* - n_B V_{m,B}^*,$$

где "звёздочка" в верхнем индексе означает принадлежность величины к чистой фазе (нижний индекс m означает молярную величину, как обычно). **Молярным объёмом смешения** называют отношение этой величины к общему количеству раствора $n = n_A + n_B$:

Касательная, проведенная к любой точке этой зависимости, отсекает на оси ординат (при $x_B = 0$) величину $V_A - V_{m,A}^*$. Из неё можно вычислить парциальный молярный объём этого компонента, зная молярный объём чистой фазы компонента А. Аналогично, парциальный молярный объём компонента В находят из значения ординаты касательной при $x_B = 1$.

В заключении заметим, что у некоторых веществ объём смешения равен нулю. То есть, их парциальные молярные объёмы в смеси равны молярным объёмам чистых компонент. В отношении жидких смесей это явление обсуждается в следующих разделах (соответствующие смеси или растворы называют идеальными). В отношении смесей идеальных газов это свойство следует из их уравнения состояния. Для идеальной газовой смеси компонент А и В уравнение состояния имеет вид $V = (n_A + n_B)RT/p$. По определению (4.9) для компонента А получается:

=.

Аналогично для компонента В.

Энтальпия смешения и энтальпия растворения

Смешением называют процесс, в начальном состоянии которого имеются только чистые вещества, каждое в своей фазе, а в конечном состоянии – смесь этих веществ в одной фазе при тех же значениях p и T . В предыдущем разделе уже обсуждалось изменение объёма при смешении жидкостей. В общем случае, оно не равно нулю из-за различия межмолекулярных взаимодействий в растворе и в чистых компонентах. По этой же причине смешение или растворение, обычно, сопровождается изменением энтальпии. В изобарной изотермической системе величина этого изменения равна количеству теплоты, которым обменивается система и окружающая среда. Поэтому, энтальпию смешения можно найти экспериментально с помощью калориметра, как упоминалось в главе 2. Отношение энтальпии смешения к количеству вещества в смеси называется молярной энтальпией смешения. Например, для смешения компонент А и В:

$$\Delta_{\text{mix}} H_m =$$

(нижний индекс mix – от английского *mixing* – процесс смешения).

Энтальпия смешения, как и объём смешения, зависит от состава образующейся смеси. Рис. 4.6 а и б показывают два примера таких зависимостей (обе кривые сглажены – на рис. а по большому числу экспериментальных точек, на рис. б – по тем, что показаны). Как видно из этих рисунков, смешение жидкостей может быть экзотермическим (рис. а) и эндотермическим (рис. б), причем оно показывает максимум или минимум энтальпии при промежуточных составах смеси.

С другой стороны, $\Delta_{\text{mix}}H$ можно выразить через парциальные вклады компонент. Поскольку в начальном состоянии имеются чистые фазы А и В, то энтальпия в начальном состоянии равна сумме их энтальпий, которые в свою очередь выражаются через молярные энтальпии и количество каждой фазы:

$$\Delta_{\text{mix}}H = H(\text{конечное}) - H(\text{начальное}) = H(\text{конечное}) -$$

где верхний индекс (*) означает чистую фазу соответствующего компонента, а нижний индекс m – молярную величину, как обычно. Точно так же, энтальпию конечного состояния можно выразить через парциальные молярные энтальпии (по аналогии с объёмом смеси в уравнении 4.11): $H(\text{конечное}) = H_A^{n_A} + H_B^{n_B}$,

где H_A и H_B равны, по определению,

Таким образом: $\Delta_{\text{mix}}H =$,

$$\Delta_{\text{mix}}H =$$

Если разделить последнее уравнение на общее количество вещества $n = n_A + n_B$, то получится молярная энтальпия процесса:

$$\Delta_{\text{mix}}H_m = \quad (4.16)$$

Это уравнение подсказывает другое объяснение для энтальпии смешения. Так как молярная энтальпия чистой фазы равна её парциальной молярной энтальпии, то можно сказать, что величины в скобках в этом уравнении представляют изменение парциальной молярной энтальпии каждого компонента при его переходе из чистой фазы в смесь, причем эти два изменения вносят вклад в энтальпию смешения пропорционально их молярным долям в смеси.

Разности в скобках в последнем уравнении называются относительными парциальными энтальпиями смешения. Эти величины указывают на величину изменения энергии межмолекулярных взаимодействий. Их можно получить из экспериментальных измерений такими же графическими методами, как молярный объём смешения. При $x_B = 0$ касательная отсекает на оси ординат величину: $\Delta_{\text{mix}}H_m =$,

При $x_B = 1$ касательная имеет ординату $\Delta_{\text{mix}}H_m =$.

Отличие от молярного объёма смешения есть только в том, что в случае объёма мы можем определять абсолютные величины парциального и молярного объёмов, а в случае энтальпии приходится довольствоваться разностью между парциальной молярной энтальпией в смеси и молярной энтальпией в чистой фазе.

Если компоненты смешиваются ограниченно, то процесс их ограниченного смешения называют растворением, а соответствующую энтальпию – энтальпией растворения. По физическому смыслу, энтальпия растворения и энтальпия смешения эквивалентны, но экспериментальные методики их определения отличаются. При смешении удобно изменять количества обоих компонент (если их два), тогда как при растворении изменяют количество растворённого вещества при постоянном количестве растворителя.

Представим, что в калориметре находится 1 кг воды (растворителя) и мы добавляем к нему порциями растворимое вещество, например кристаллический нитрат кальция. Если после каждой порции регистрировать температуру и вычислять накопленную "теплоту" растворения, то получится зависимость энтальпии растворения от количества растворённого вещества, как показано на рис. 4.4. (В данном примере – экзотермическое растворение). Из этой зависимости можно получить молярную энтальпию растворения двумя способами. По одному из них, энтальпию растворения делят на соответствующее количество растворённого вещества. Эта величина называется **интегральной молярной энтальпией растворения**:

$$\Delta_{\text{sol}}H_m^{\text{int}} =$$

(нижний индекс sol – от английского *solution* – процесс растворения, верхний индекс int – от английского *integral* – интегральный).

Например, при $n_B = 10$ моль $\Delta_{\text{sol}}H = -220$ Дж моль⁻¹, откуда следует $\Delta_{\text{sol}}H_m^{\text{int}} = -22$ Дж моль⁻¹. Но заметим, что из этого не следует, что при $n_B = 20$ моль $\Delta_{\text{sol}}H = -440$ Дж моль⁻¹, потому что зависимость энтальпии растворения от n_B , в общем случае, не является пропорциональной.

По другому способу, при данном количестве растворённого вещества находят производную энтальпии растворения по количеству вещества

$$\Delta_{\text{sol}}H_m =$$

Эта величина называется **дифференциальной молярной энтальпией растворения**. (Иногда её обозначают верхним индексом dif или d). Она равна разности между парциальной молярной энтальпией компонента В в растворе и его молярной энтальпией в чистой фазе:

$$\Delta_{\text{sol}}H_m =$$

Интегральной молярной энтальпии при данной величине n_B отвечает коэффициент наклона прямой, проходящей через данную точку на графике и через начало координат, а дифференциальной молярной энтальпии отвечает наклон касательной, проведённой через данную точку. Это соотношение иллюстрирует рис. 4.8 для точки при $n_B = 10$ моль кг⁻¹. Как видно из этой иллюстрации, наклоны этих линий могут быть разными и, кроме того, они зависят от содержания растворённого вещества. Однако при уменьшении n_B они в любом случае различаются всё меньше, и совпадают в пределе, при нулевом содержании растворённого вещества.

Если провести касательную к графику в начале координат, то она будет иметь определённый наклон. Соответствующую величину наклона называют молярной энтальпией при бесконечном разбавлении и обозначают верхним индексом ∞ . Эта величина имеет смысл изменения энтальпии (в расчете на единицу количества вещества) при растворении очень малого количества вещества в большом количестве растворителя, в результате которого растворитель остаётся практически чистым.

Энтальпия растворения или смешения при бесконечном разбавлении имеет особое теоретическое значение. Соответствующая разность парциальной молярной величины и молярной величины:

$$H_B^{\infty} - H_{m,B}^*$$

является наиболее объективной мерой разности энергий межмолекулярных взаимодействий молекул В с молекулами растворителя в растворе и между собой в чистой фазе. Из известных данных следует, что кислоты, щелочи и спирты растворяются в воде с экзотермическим эффектом. Это указывает, что межмолекулярные взаимодействия их молекул с молекулами воды более интенсивны, чем взаимодействия их молекул между собой в чистых фазах. Другие вещества могут растворяться как экзотермически, так и эндотермически.

Идеальные смеси. Закон Рауля

Ключевую роль в термодинамике многокомпонентных систем играет химический потенциал. Ранее уже упоминалось, что химическим потенциалом называется парциальная молярная энергия Гиббса. В соответствии с общим определением парциальных молярных величин, химический потенциал i -ого компонента смеси определяется как производная:

$$(4.9)$$

В случае однокомпонентной фазы химический потенциал равен молярной энергии Гиббса. В главе 2 было найдено, что в однокомпонентной системе идеального газа:

$$(4.10)$$

Перейдем теперь к рассмотрению того, как химический потенциал компонента смеси зависит от её состава. Рассмотрим начнем со смеси идеальных газов. Вообразим две камеры, сообщающиеся через **полупроницаемую мембрану**. Так называется твёрдая перегородка, которая в силу своего внутреннего строения служит препятствием для молекул одного сорта (обозначим их В), но свободно пропускает молекулы другого сорта (обозначим их А) и не является адиабатической, то есть не препятствует термическому равновесию. (Например, металлический палладий пропускает для молекул водорода, но не пропускает для других газов). Пусть в правой камере находится смесь идеальных газов А и В (рис. 4.5). Так как перегородка полупроницаема, то при равновесии левая камера содержит газ А, но не содержит В. Две камеры можно рассматривать как две фазы в равновесии. Если параметры состояния левой фазы обозначать одним штрихом ('), а правой – двумя (''), то условиями равновесия должно быть $T' = T''$ (А), (Б),

потому что перегородка не препятствует обмену теплотой и веществом А между камерами. Однако не может выполняться $\mu'_B = \mu''_B$ и $p' = p''$, так как перегородка не пропускает молекулы В и препятствует механическому равновесию между фазами. Поскольку для молекул А перегородка не существует, то их концентрации в правой и левой камерах должны быть равны. С учетом уравнений состояния идеального газа для А и равенство концентраций означает условие равновесия $p' = p''_A$ (В). Тогда из (3.48) следует для левой камеры

$$\text{Из этого уравнения и условия (Б) следует для правой камеры: } \mu'' = \mu_A^\ominus + RT \ln(p'/p^\ominus),$$

а с учетом условия (В) получается

То есть, *химический потенциал компонента идеальной газовой смеси зависит от его парциального давления так же, как химический потенциал чистого газа от его давления*. Очевидно, этот вывод не ограничен экспериментом с двумя камерами, разделенными полупроницаемой перегородкой. Поэтому можно опустить штрихи и записать общее уравнение для i -ого компонента идеальной газовой смеси:

$$(4.10)$$

Это выражение иногда удобно записывать через мольные доли. Так как в дальнейшем мы будем рассматривать как газовые, так и жидкие смеси, то условимся обозначать мольную долю в газовой смеси y , а мольную долю в жидкой смеси x . Тогда уравнение (4.10) для газовой смеси выражается через y_i таким образом:

$$\text{где принято обозначение } \mu_i^* = \mu_i^\ominus + RT \ln(p/p^\ominus) \text{ – химический потенциал } i\text{-ого компонента при } y_i = 1, \text{ то есть}$$

химический потенциал чистого газа. Следует обратить внимание, что эта величина является функцией T и p , в отличие от стандартного химического потенциала, который является функцией только температуры.

С помощью (4.10) и (4.11) можно вывести зависимости функций смешения идеальных газов от состава смеси. Сделаем это для функций смешения двух газов, А и В. Повторяя те же аргументы, что излагались в предыдущем разделе для энтальпии смешения, получим для энергии Гиббса и энтропии:

$$\Delta_{\text{mix}}G = \dots (4.12)$$

$$\Delta_{\text{mix}}S = n_A(S_A - S_{m,A}^*) + n_B(S_B - S_{m,B}^*). (4.13)$$

Так как, согласно (4.11), $\mu_i - \mu_i^* = RT \ln y_i$, то из (4.12) следует

$$\Delta_{\text{mix}}G = n_A RT \ln y_A + n_B RT \ln y_B.$$

После деления на общее количество вещества $n = n_A + n_B$ получим

$$\Delta_{\text{mix}}G_m = RT (y_A \ln y_A + y_B \ln y_B). (4.14)$$

Парциальные молярные энтропии в (4.13) можно выразить через химические потенциалы. Для этого вспомним уравнение (1.46) из главы 1:

для закрытой системы ($n = \text{const}$). В соответствии с общим определением парциальной молярной величины, возьмем частную производную от обеих частей этого уравнения по количеству одного из компонент:

В правой части получилась парциальная молярная энтропия S_A со знаком минус. Поскольку порядок дифференцирования не имеет значения, то

С учетом (4.11), из этого следует

$$S_A = -(\partial \mu_A^* / \partial T)_{p,n} - R \ln y_A = S_{m,A}^* - R \ln y_A \quad \text{или} \quad S_A - S_{m,A}^* = -R \ln y_A .$$

Точно то же – для компонента В. Подставив это в (4.13), получим:

$$\Delta_{\text{mix}} S = -n_A R \ln y_A - n_B R \ln y_B \quad \text{или} \quad \Delta_{\text{mix}} S_m = . \quad (4.15)$$

Заметим, по поводу уравнений (4.14) и (4.15), что мольные доли компонент всегда положительны и меньше единицы, поэтому логарифмы в (4.14) и (4.15) отрицательны. Поскольку в правой части (4.15) стоит знак минус перед скобкой, то энтропия смешения идеальных газов положительна. В отличие от этого, правая часть (4.14) отрицательна. То есть, энергия Гиббса при смешении газов уменьшается, как и должно быть в самопроизвольном процессе.

Выражение для энтропии смешения (4.15) можно получить так же другим способом, с помощью уравнения энтропии идеального газа:

$$S = C_V \ln T + n R \ln V + C. \quad (\text{повторение 1.22})$$

Так как смешением мы называем процесс при постоянных T и p , то из этого уравнения ясно, что энтропия смешения является результатом увеличения объема: газ А получает возможность распространяться на объем газа В, а газ В – на объем газа А. Каждый из газов увеличивает свой объем, что приводит к увеличению энтропии. Таким образом, по своей физической сути энтропия смешения аналогична энтропии расширения газа в пустоту, что рассматривалось в главе 1.

С помощью определения энергии Гиббса $G = H - TS$ можно, кроме того, показать, что $\Delta_{\text{mix}} H_m = \Delta_{\text{mix}} G_m + T \Delta_{\text{mix}} S_m$.

Подставив в это уравнение выражения (4.14) и (4.15), получим для энтальпии смешения идеальных газов: $\Delta_{\text{mix}} H_m = 0$.

То есть, смешение идеальных газов в изобарной изотермической системе не сопровождается обменом теплотой с внешней средой. Из этого ясно, что энергия Гиббса изменяется при смешении только как результат изменения энтропии.

В дополнение к этому, вспомним из раздела 4.2, что объем смешения идеальных газов так же равен нулю.

Уравнение зависимости химического потенциала компонента газовой смеси от её состава позволяет установить аналогичную зависимость для жидкой смеси. Представим двухфазную систему, состоящую из жидкой смеси компонент А и В в равновесии с газовой смесью, содержащей А и В. Условием фазового равновесия в этой системе является равенство температур и давлений в обоих фазах, а так же равенство химических потенциалов компонент А и В в фазах:

$$\mu_{A(\text{ж})} = \mu_{A(\text{г})}, \quad \mu_{B(\text{ж})} = \mu_{B(\text{г})}. \quad (4.16)$$

Нам известна зависимость химических потенциалов компонент газовой фазы от их парциальных давлений (уравнение 4.10). Если бы была известна зависимость парциальных давлений компонент пара от состава жидкой фазы, в виде $p_A = f(x_A)$ (x_A – мольная доля А в жидкой фазе), то, очевидно, с её помощью можно было бы вывести зависимость $\mu_{A(\text{ж})}$ от x_A (аналогично – для компонента В).

В действительности, для подавляющего большинства жидких смесей и растворов зависимости давления пара от состава являются такими, что их невозможно выразить каким либо универсальным уравнением, справедливым для любых компонент. Однако существует небольшое число смесей, которые обнаруживают очень простую зависимость $p_A = f(x_A)$. К ним относятся комбинации веществ с очень близким химическим строением молекул. Например, смеси бензол/толуол, циклопентан/циклогексан, 1-пропанол/2-пропанол, гексан/гептан, о-ксилол/п-ксилол (ксилол – тривиальное название диметилбензола) и некоторые другие. У этих смесей парциальные давления в газовой фазе зависят от состава жидкой фазы по уравнениям

$$p_A = x_A p_A^*, \quad p_B = x_B p_B^*, \quad (4.17)$$

которые называются **законом Рауля**. (Как и ранее, давление со "звездочкой" означает давление насыщенного пара при мольной доле 1 (чистое вещество)).

Жидкие смеси (или растворы), которые подчиняются закону Рауля, называются идеальными. Как видно из этого закона, парциальное давление каждого компонента бинарной смеси прямо пропорционально мольной доли этого компонента в жидкой фазе. С другой стороны, так как $x_A + x_B = 1$, то общее давление пара зависит линейно от состава жидкости:

$$. \quad (4.18)$$

Эти соотношения принято представлять графически на одной, общей диаграмме тремя графиками зависимостей p_A , p_B и $p = p_A + p_B$ от мольной доли одного из компонент. На рис. 4.6 показан пример такой диаграммы.

Теперь рассмотрим химический потенциал компонента идеальной жидкой смеси. Скомбинируем (4.10), (4.16) и, затем, (4.17) для компонента А:

$$\mu_{A(\text{ж})} = \mu_{A(\text{г})} = , \\ \mu_{A(\text{ж})} = .$$

Выражение в скобках не зависит от состава смеси. Фактически оно равно химическому потенциалу компонента А при его мольной доле, равной 1, то есть – химическому потенциалу чистого компонента А при тех же p и T , что и рассматриваемая смесь. Поэтому, для компонента жидкой фазы получается:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A . \quad (4.19)$$

Это выражение аналогично уравнению (4.11) для идеальной газовой смеси. Следовательно, всё, что было выведено выше для функций смешения идеальных газов, справедливо так же для функций смешения компонент, дающих идеальные жидкие смеси. Мы можем суммировать это следующими уравнениями:

$$=, \quad (4.20)$$

$$=, \quad (4.21)$$

$$, \quad (4.22)$$

На рис. 4.7 показаны графики этих зависимостей при 25 °С. Как можно видеть, энтропия смешения положительна, а энергия Гиббса смешения отрицательна при всех составах идеальной смеси. Первая достигает максимума, а вторая – минимума, в обоих случаях при мольной доле ½ (эквимолярная смесь). Особенностью этих зависимостей является то, что производные:

и

стремятся к $+\infty$ и $-\infty$, соответственно, при $x_B \rightarrow 0$ и $x_B \rightarrow 1$, то есть на краях интервала мольной доли. (Аналогично для x_A). Это значит, что касательные к графикам энтропии и энергии Гиббса на рис. 4.7 точно вертикальны при $x_B = 0$ и $x_B = 1$.

Выше было дано определение, что жидкая смесь или раствор называется идеальной, если для неё выполняется закон Рауля. Однако может быть дано и другое определение – *смесь называется идеальной, если химические потенциалы её компонент зависят от состава по уравнению (4.19)*. Для жидкой смеси два определения эквивалентны, потому что из закона Рауля следует (4.19), а из (4.19) следует закон Рауля (это легко можно доказать с помощью уравнения Гиббса-Дюгема). Кроме того, любое из этих определений ведёт к функциям смешения по уравнениям (4.20–4.22). Но в современной термодинамике принято именно последнее определение (через химический потенциал), потому что оно применимо к идеальным смесям в любом агрегатном состоянии – газовом, жидком и твёрдом. Действительно, выше было найдено, что химические потенциалы компонент смеси идеальных газов и идеальной жидкой смеси зависят одинаково от мольной доли (уравнения 4.11 и 4.19). Твёрдая смесь, например сплав металлов, так же называется идеальной, если для неё справедливо аналогичное уравнение.

Важно заметить, что определение идеальной смеси в любом случае подразумевает, что уравнение (4.19) и следствия из него должны выполняться во всем диапазоне составов. Поэтому раствор с ограниченной растворимостью компонент не может быть идеальным. Тем не менее, термин "идеальный раствор" применяется повсеместно как синоним термина "идеальная смесь".

Реальные смеси и растворы. Закон Генри

Термины "идеальная смесь" и "идеальный раствор" предполагают, что свойства смеси или раствора являются идеализированными, не соответствующими действительности. Это действительно так, хотя некоторые реальные смеси могут обнаруживать свойства, согласующиеся с идеальными в пределах точности измерений. В случае газовых смесей, при не слишком высоких давлениях, отклонения от идеальности сравнительно невелики. Но большинство жидких смесей и растворов показывают очевидные отклонения от идеальности. Поскольку идеальная жидкая смесь должна следовать закону Рауля, то критерием отклонения от идеальности могут служить реальные зависимости парциальных давлений пара от состава жидкой фазы. Рис. 4.8 показывает два примера. Жирные кривые представляют экспериментальные данные (сглаженные), а тонкие штриховые линии показывают давления, которые должны были бы наблюдаться по закону Рауля.

Как видно из рис. 4.8, в системе вода/этанол действительные парциальные давления превышают давления по закону Рауля, а в системе хлороформ/метилацетат они лежат ниже. Соответственно, в первом случае говорят о положительных отклонениях от идеальности, а во втором – об отрицательных. Среди изученных бинарных смесей, положительные отклонения встречаются чаще, а отрицательные – редко. Объяснение этим отклонениям связано с межмолекулярными взаимодействиями. При положительных отклонениях межмолекулярные взаимодействия в смеси слабее, чем в чистых фазах, а при отрицательных отклонениях – сильнее, чем в чистых фазах. Например, в смесях воды с разными спиртами отклонения от закона Рауля растут с увеличением длины углеводородной цепи спирта. Это объясняется отталкиванием (отсутствием межмолекулярного связывания) между молекулами воды и атомами углеводородного радикала. В отличие от этого, в смеси хлороформ/метил-ацетат имеется сравнительно сильное водородное связывание между кислородом карбонильной группы С=О метилацетата, который обладает нуклеофильными свойствами, и водородом хлороформа (CHCl₃), который обладает электрофильными свойствами. Однако более общее обсуждение молекулярных аспектов смешения или растворения будет дано в следующем разделе.

Важным свойством реальных бинарных систем является то, что по мере увеличения содержания одного из компонент жидкой фазы, его парциальное давление в газовой фазе отклоняется от идеального давления всё меньше. Как видно из рис. 4.8, тонкие штриховые линии закона Рауля являются касательными к кривым реальных давлений при давлениях чистых компонент. Это можно выразить математически следующим образом:

Поскольку химические потенциалы компонент связаны уравнением Гиббса-Дюгема, то это поведение значит, что при уменьшении содержания компонента, например $x_B \rightarrow 0$, его парциальное давление p_B должно стремиться к аналогичной простой зависимости от x_B . Эту связь можно получить, начав с выражения для химического потенциала компонента газовой фазы и уравнения Гиббса-Дюгема для химических потенциалов: . (повторение 4.10)

(повторение 4.23)

При постоянной температуре и постоянном общем давлении дифференциал химического потенциала выражается так:

где только p_i зависит от x_i . Поэтому. Тогда (4.23) имеет вид

Так как $x_A + x_B = 1$, то $dx_A = -dx_B$. Отсюда следует:

Теперь рассмотрим ситуацию при $x_A \rightarrow 1$. В этом случае $p_A \rightarrow x_A p_A^*$ и $x_B \rightarrow 0$ и предыдущее уравнение принимает вид:

$$= 1.$$

Если разделить переменные, то получается уравнение $\ln p_B = dx_B/x_B$. Неопределённый интеграл имеет вид $\ln p_B = \ln x_B + C$, где C – постоянная интегрирования. Отсюда:

$$(4.24)$$

с коэффициентом $K_{H,B} = \exp C$. То есть, при низком содержании компонента в жидком растворе парциальное давление его пара пропорционально его мольной доле в растворе. Этот вывод называется **законом Генри**, а коэффициент пропорциональности $K_{H,B}$ называется константой Генри для компонента В. (Нижний индекс "H" – по первой букве в имени Henry). Константа Генри, естественно, зависит от температуры и общего давления, но не зависит от состава данной смеси.

Чтобы лучше понять смысл этого закона, сосредоточимся на поведении одного компонента. На рис. 4.9 показано парциальное давление метилацетата над его смесью с хлороформом. Жирная кривая показывает реальную зависимость p_B от x_B . Тонкая штриховая линия – касательная к этой кривой при $x_B = 1$, а тонкая непрерывная линия – касательная к кривой при $x_B = 0$. Если бы закон Рауля выполнялся во всей области составов, а не только при $x_B \rightarrow 1$, то график зависимости p_B от x_B проходил бы по штриховой линии. А если бы закон Генри выполнялся во всей области составов, а не только при $x_B \rightarrow 0$, то график проходил бы по непрерывной линии. Коэффициент наклона штриховой линии равен давлению насыщенного пара чистого компонента В, а коэффициент наклона непрерывной линии равен константе Генри. Поэтому, в случае идеального раствора, когда зависимость парциального давления от мольной доли является пропорциональной, константа Генри равна давлению чистого компонента В и оба закона становятся тождественными.

Факт, что законы Рауля и Генри тождественны для идеальной жидкой смеси, лежит в основе двух способов количественного описания отклонений от идеальности. По одному из них принимается, что реальная зависимость парциальных давлений компонент от состава жидкой фазы имеет вид:

$$\text{или } p_B = a_B p_B^* \quad (4.25)$$

где γ_B (греческая "гамма", строчная) называется **коэффициентом активности**, а произведение $x_B \gamma_B = a_B$ называется **активностью** компонента В. (Аналогично для компонента А). Коэффициент γ является мерой отклонения от идеальности и имеет свойство $\gamma_B \rightarrow 1$ при $x_B \rightarrow 1$. Его можно найти из зависимости парциальных давлений от состава как отношение действительного (измеренного) парциального давления пара В к давлению, которое было бы при данном составе, если бы смесь была идеальной. Этот способ поясняет рис. 4.10 для состава $x_B = 0.5$. Отрезок с длиной p_B представляет действительное давление, а отрезок с длиной $x_B p_B^*$ представляет давление по закону Рауля. Коэффициент активности находится как отношение отрезков:

Если парциальное давление в уравнении для химического потенциала компонента газовой фазы выразить с помощью (4.25) и приравнять его к химическому потенциалу того же компонента жидкой фазы (как это уже делалось в предыдущем разделе), то получится:

$$\text{или } \quad (4.26)$$

где μ_B^* – химический потенциал чистого компонента В при тех же T и p , что и рассматриваемая жидкая фаза.

Этот способ определения коэффициента активности называется конвенцией I (римская I) или конвенцией на основе закона Рауля. ("Конвенция" – условность, договорённость).

По другому способу, который называется конвенцией II или конвенцией на основе закона Генри, принимается, что реальная зависимость парциального давления пара от состава жидкой фазы имеет форму:

$$\text{или } \quad (4.27)$$

где смысл символов тот же, что был определен ранее, а верхний индекс II использован, чтобы различать величины γ и a в этих двух способах. Коэффициент активности выполняет ту же роль меры неидеальности, но имеет свойство $\gamma_B^{\text{II}} \rightarrow 1$ при $x_B \rightarrow 0$.

По этой конвенции коэффициент активности компонента можно найти из зависимости парциального давления от состава раствора как отношение действительного (измеренного) парциального давления пара В к парциальному давлению, которое было бы при данном составе, если бы закон Генри выполнялся во всём диапазоне составов. Этот способ иллюстрирует рис. 4.11. Отрезок p_B представляет действительное давление, а отрезок с длиной $x_B K_{H,B}$ – давление, которое было бы, если бы закон Генри был справедлив для всех составов. Коэффициент активности находится как отношение отрезков:

По этой конвенции, зависимость химического потенциала от состава получается не совсем так, как для идеальной смеси в предыдущем разделе. Чтобы её получить, запишем условие равновесия между газовой и жидкой фазами и затем подставим в него парциальное давление согласно (4.27):

$$\mu_{\text{B}}(\text{ж}) = \mu_{\text{B}}(\text{г}) =$$

Преобразуем правую часть уравнения так, чтобы все величины, не зависящие от содержания компонента В, были сгруппированы в одном слагаемом:

$$\mu_{B(ж)} =$$

В квадратных скобках находится величина, которая зависит от T и p , но не зависит от содержания B . Используем для неё обозначение:

$$\mu_B^{**} =, \quad (4.28)$$

$$\mu_B = \text{или } \mu_B =. \quad (4.29)$$

Заметим, что коэффициенты активности зависят от того, вычислены они на основе закона Рауля или на основе закона Генри. Это очевидно из сравнения рис. 4.10 и 4.11. Но химические потенциалы не зависят от этого. Это объясняется тем, что логарифмические слагаемые в правых частях уравнений (4.26) и (4.29) представляют, фактически, отклонения от химических потенциалов в состояниях сравнения, которые различаются в этих конвенциях. В конвенции на основе закона Рауля состоянием сравнения является состояние чистого компонента при данных p и T . Ему соответствует черная точка при $x_B = 1$ на рис. 4.10. В конвенции по закону Генри состояние сравнения является гипотетическим, в котором компонент является чистым ($x_B = 1$), но имеет свойства, присущие бесконечно разбавленному раствору, так как именно в таких растворах справедлив закон Генри ($\gamma_B^i \rightarrow 1$ при $x_B \rightarrow 0$). Этому гипотетическому состоянию отвечает черная точка при $x_B = 1$ на рис. 4.11.

Конвенция на основе закона Генри оказывается удобной во всех случаях, когда содержание компонента в растворе ограничено, то есть не может изменяться в интервале мольной доли от 0 до 1. К этим случаям относятся, например, растворы газов или твёрдых веществ в жидкостях. Эта конвенция используется даже тогда, когда парциальное давление компонента раствора слишком мало, чтобы его измерить (например, в случае растворов твёрдых веществ в жидких растворителях). С другой стороны, конвенция на основе закона Рауля удобна в применении к компонентам, содержание которых в жидкой фазе может меняться вплоть до мольной доли 1. Поэтому в химической термодинамике приняты два стандартных состояния для компонентов смесей и растворов:

Стандартным состоянием компонента жидкой или твёрдой смеси, которые смешиваются во всех пропорциях, а так же растворителя в жидком или твёрдом растворе является чистое вещество в том же агрегатном состоянии, при той же температуре и при стандартном давлении.

Стандартным состоянием растворённого вещества в жидком или твёрдом растворе является гипотетическое состояние в растворе, в котором оно имеет свойства, присущие бесконечно разбавленному раствору, при стандартном содержании этого вещества, при данной температуре и при стандартном давлении. Стандартным содержанием вещества в гипотетическом растворе могут быть единичные значения мольной доли, моляльности или концентрации: $x^\circ = 1$ или $m^\circ = 1 \text{ моль кг}^{-1}$ или $c^\circ = 1 \text{ моль дм}^{-3}$.

Заметим теперь, что состояния сравнения по двум конвенциям, которым отвечают химические потенциалы μ_B^* и μ_B^\dagger , отличаются от стандартных состояний тем, что они не относятся к постоянному (стандартному) давлению. Однако свойства конденсированных фаз слабо зависят от давления, поэтому для многих целей можно пренебречь этим различием и вместо двух уравнений (4.26) и (4.29) использовать одно приближенное:

$$\text{или } . \quad (4.30)$$

При такой записи имеются в виду стандартные состояния, сформулированные выше согласно IUPAC. Если речь идёт о жидкой смеси, то коэффициенты активности вычисляются на основе закона Рауля, а стандартный химический потенциал относится к чистой фазе компонента i при той же температуре, что и температура смеси, и при давлении 1 бар. Он имеет нижний индекс x , чтобы отличать его от других стандартных химических потенциалов. То же относится к растворителю в жидком растворе. В обоих этих случаях коэффициент активности и активность равны единице в чистой фазе данного компонента. Если речь идёт о растворённом веществе в растворе, то коэффициент активности вычисляется на основе закона Генри, а стандартный химический потенциал относится к состоянию этого вещества в гипотетическом растворе с $x_i = 1$ и свойствами бесконечно разбавленного раствора по этому компоненту, при той же температуре и при давлении 1 бар. Такой выбор стандартных состояний иногда называют симметричным и несимметричным, соответственно. То есть, если рассматривается смесь, где оба компонента равноправны, то для них выбираются одинаковые стандартные состояния (симметричный выбор). Если рассматривается бинарный раствор, то для растворителя принимается одно стандартное состояние, а для растворённого вещества – другое (несимметричный выбор).

С другой стороны, для растворённого вещества удобно использовать моляльность или концентрацию вместо мольных долей. Можно легко показать, что при $x_B \rightarrow 0$ выполняется

$$x_B = M_{AMB} \quad \text{и} \quad .$$

То есть, мольная доля прямо пропорциональна моляльности и концентрации при бесконечном разбавлении. Можно подставить эти выражения в (4.29) и преобразовать уравнение так, чтобы все величины, не зависящие от содержания растворённого вещества, были выделены в химический потенциал в состоянии сравнения. Но поскольку аргумент логарифма должен быть безразмерным, то в качестве независимых переменных должны использоваться относительные величины. Для моляльности:

$$\text{или } , \quad (4.31)$$

$$=. \quad (4.32)$$

Нижний индекс "m" стоит у тех величин, которые зависят от способа выражения состава, а индекс B означает растворённое вещество. Аналогично для концентрации:

$$\text{или } , \quad (4.33)$$

$$=, \quad (4.34)$$

где ρ_0 – плотность раствора при $x_B \rightarrow 0$, то есть плотность растворителя.

Заметим, что при разных стандартных состояниях активности и коэффициенты активности безразмерны, но имеют разные численные значения. Величины γ и a , относящиеся к моляльности и молярности, часто называют практическими, в отличие от величин в шкале мольных долей. Последние называют рациональными.

Выше говорилось, что коэффициенты активности являются мерой неидеальности раствора. Вычисленные при разных способах выражения содержания компонентов, они представляют меру неидеальности раствора в разных шкалах содержания – по шкале мольной доли, по шкале моляльности и по шкале концентрации. В отношении активности можно сказать, что a_x (активность, вычисленная на основе мольной доли) имеет смысл эффективной мольной доли, при которой идеальный раствор имел бы тот же химический потенциал, что и реальный при данной мольной доле x . В отношении a_c можно сказать, что эта активность имеет смысл эффективной концентрации с аналогичным свойством, a_m – эффективная моляльность и т.д.

При правильном выборе стандартного состояния, отклонения от идеальности обоих компонент бинарного раствора уменьшаются при уменьшении содержания растворенного вещества. Соответственно, коэффициенты активности приближаются к 1. Наконец, в области очень высоких разбавлений (очень низких концентраций растворённого вещества) коэффициенты активности обоих компонент становятся равными единице. Тогда растворённое вещество в точности следует закону Генри, а растворитель – закону Рауля. Такие растворы называются идеальными разбавленными или идеально разбавленными. То есть, **идеально разбавленный раствор** – это реальный раствор, состав которого находится в области таких высоких разбавлений, что коэффициент активности растворённого вещества практически равен единице. Верхняя граница этой области разбавлений зависит от природы вещества и, главное, от того, каковы наши требования к точности соблюдения идеальных свойств. Для идеальных разбавленных растворов, коэффициентами активности пренебрегают, и уравнения для химических потенциалов записывают с этим пренебрежением:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (4.33)$$

Наконец, для точного выражения химического потенциала неидеальных газов и их смесей используется понятие фугитивности и коэффициента фугитивности. **Фугитивность** f – эффективное давление, при котором гипотетический идеальный газ имел бы тот же химический потенциал, что и рассматриваемый газ при данной температуре. Для чистого реального газа и компонента реальной газовой смеси фугитивность определяется уравнениями:

Коэффициентом фугитивности ϕ называют отношение фугитивности к реальному давлению газа: $\phi = f/p$ для чистого газа и $\phi_i = f_i/p_i$ для компонента смеси. Коэффициент фугитивности газа играет ту же роль меры неидеальности, что и коэффициент активности компонента жидкой или твёрдой фазы. Однако следует обратить внимание, что фугитивность имеет размерность давления и не является аналогом активности. Вместо этого, активностью газа называют величину $a = f/p^\ominus$ у чистого газа и $a_i = f_i/p_i^\ominus$ у компонента газовой смеси (безразмерная величина). Таким образом, для реального газа $\mu = \mu^\ominus + RT \ln a$, $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$. В этом отношении, идеальный газ следует рассматривать как частный случай реального, для которого коэффициент фугитивности равен 1, фугитивность равна давлению, а активность равна $a = p/p^\ominus$.

Для нахождения этих характеристик реальных газов необходимо знание зависимости молярного объёма газа от давления (в случае чистого газа) или парциального молярного объёма компонента газовой смеси от давления:

Молекулярная интерпретация растворов

Известно, что энергия межмолекулярных взаимодействий сильно зависит от расстояния между молекулами. В газах, при обычных давлениях, расстояния между ними в среднем так велики, что межмолекулярное притяжение практически отсутствует. Поэтому, когда два газа, первоначально каждый в своём объёме, получают возможность занимать суммарный объём, то единственное изменение, которое происходит – это увеличение энтропии, как уже обсуждалось в главе 1. Это даёт объяснение тому, что газы при обычных условиях смешиваются неограниченно.

Ситуация с конденсированными фазами отличается кардинально, потому что молекулы в них находятся на достаточно близком расстоянии для межмолекулярных взаимодействий. Предположим, две чистые жидкости А и В получают возможность занимать их общий объём, образуя смесь А + В. Предположим далее, что это происходит в системе, которая изолирована полностью, с тем лишь исключением, что можно открыть кран, удалить перегородку или сделать ещё что-то, что позволит им смешиваться. В такой системе равновесие достигается, когда энтропия достигает максимума. Несомненно, что хаотическое распределение молекул А и В по всему объёму, само по себе, должно вести к увеличению числа доступных микросостояний системы и к увеличению энтропии. Однако при этом может измениться потенциальная энергия взаимодействий между молекулами. Если молекулы А и В в смеси притягиваются слабее, чем молекулы А между собой в чистой фазе А и/или молекулы В между собой в чистой фазе В, то перемешивание молекул приведёт к росту потенциальной энергии. Так как система изолирована, то полная энергия должна сохраниться. Чем может быть компенсирован рост потенциальной энергии в изолированной системе? Очевидно, уменьшением кинетической энергии молекул, то есть уменьшением энергии теплового движения. Это приведёт к более пологому распределению Больцмана и к уменьшению числа доступных микросостояний. Таким образом, распространение молекул по суммарному объёму двух фаз ведёт к росту энтропии, но их перемешивание между собой может вести к уменьшению энтропии. Поэтому, в зависимости от природы смешиваемых жидкостей, может оказаться, что максимум энтропии достигается при неполном смешении, или даже при фактическом отсутствии такового.

На практике мы редко имеем дело с адиабатическими системами. Но те же соображения можно изложить с помощью энергии Гиббса, которая является термодинамическим потенциалом при постоянных T и p . По определению

$G = H - TS$, и эта величина минимальна при равновесии. Поэтому при постоянных T и p мы должны рассмотреть энтропийный фактор TS и энтальпийный фактор H отдельно.

Из предыдущего обсуждения следует, что энтропия должна, в большинстве случаев, достигать максимума при полном смешении в изотермической системе, так как здесь изменение потенциальной энергии молекул компенсируется теплотой, которую поставляет термостат через границу системы, когда температура её меняется (или "пытается" измениться). То есть, изменение конфигурационной энтропии является единственным фактором изменения энтропии.

Для обсуждения энтальпии, обозначим ϵ_{AB} потенциальную энергию межмолекулярного контакта А–В, ϵ_{AA} – энергию контакта А–А, и ϵ_{BB} – энергию аналогичного контакта В–В. Предположим для упрощения, что молекулы А и В очень близки по размерам и форме. В этом случае, в среднем, они имеют одинаковое геометрическое окружение в каждой фазе. То есть, число молекул z , с которыми данная молекула находится в непосредственном контакте, одинаково в чистых фазах А и В и в растворе А + В. (Это число называют координационным числом). Предположим, кроме того, что межмолекулярное взаимодействие есть только между ближайшими соседями. Тогда изменение потенциальной энергии при переносе одной молекулы А из чистой фазы А в фазу В и одной молекулы В из чистой фазы В в фазу А составит

$$z(2\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} - \epsilon_{BB}).$$

Очевидно, эта величина отвечает за изменение энтальпии в этом микроскопическом процессе.

Заметим, что потенциальная энергия межмолекулярных взаимодействий – это отрицательная величина, иначе молекулы отталкивались бы друг от друга. Поэтому это выражение удобно записать через абсолютные величины:

$$-z(2|\epsilon_{AB}| - |\epsilon_{AA}| - |\epsilon_{BB}|).$$

Таким образом, если по абсолютной величине энергия контакта А–В меньше, чем полусумма энергий контактов А–А и В–В, то изменение энтальпии ΔH положительно и уменьшение функции $G = H - TS$ может происходить только за счет роста энтропии. Если энергия контакта А–В много меньше полусуммы энергий А–А и В–В (по абсолютным величинам), то может оказаться $\Delta H > T\Delta S$, следовательно $\Delta G > 0$, и растворение не сможет происходить вовсе.

Насколько известно, энергия межмолекулярного взаимодействия между разнородными молекулами, которые сильно отличаются друг от друга по своей химической природе, обычно много меньше энергии взаимодействия между соответствующими одинаковыми молекулами. Поэтому такие вещества практически не растворимы друг в друге. Например, молекулы воды имеют сравнительно сильное водородное связывание между собой, но не могут образовывать водородные связи с молекулами неполярных веществ. В этом случае $|\epsilon_{AB}| \ll (|\epsilon_{AA}| + |\epsilon_{BB}|)/2$, из-за чего вода практически не растворяет неполярные вещества и не растворяется в них. К примерам таких веществ относятся все углеводороды, их галогензамещенные аналоги, различные жиры и масла. Но молекулы воды могут образовывать водородные связи с полярными молекулами, такими как ацетон CH_3COCH_3 , этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, формальдегид HCHO . Такие вещества смешиваются с водой или хорошо растворяются в ней. В то же время, молекулы неполярных веществ взаимодействуют между собой посредством дисперсионных сил, приблизительно одинаковых во всех чистых фазах и в их смесях. Для них справедливо $|\epsilon_{AB}| \approx (|\epsilon_{AA}| + |\epsilon_{BB}|)/2$. Поэтому неполярные вещества обычно хорошо растворяются друг в друге. Эти соображения объясняют существование эмпирического правила, по которому "подобное растворяется в подобном".

Таким образом, если смешиваемые вещества имеют очень близкую химическую природу, то для них может быть $|\epsilon_{AB}| = (|\epsilon_{AA}| + |\epsilon_{BB}|)/2$, и, как следствие, $\Delta H = 0$. Если рассмотреть этот случай более подробно, методами статистической механики, то можно прийти к точно такому выражению для химических потенциалов компонент, какие известны для идеальной смеси (5.19). Это, однако получается при условии, что не только $|\epsilon_{AB}| = (|\epsilon_{AA}| + |\epsilon_{BB}|)/2$, то и смешиваемые молекулы имеют точно одинаковые форму и размеры. Из этого можно дать следующую молекулярную интерпретацию идеальному раствору или смеси:

Смесь компонентов А и В является идеальной, если их молекулы удовлетворяют двум условиям: 1) их размеры и форма одинаковы, 2) энергия межмолекулярных контактов А–В равна полусумме энергий межмолекулярных контактов А–А и В–В.

Отклонение от этих условий ведёт к неидеальности. Например, молекулы полимеров намного превышают молекулы обычных растворителей по размеру, поэтому свойства растворов полимеров сильно отклоняются от идеальных. Молекулы обычных веществ так же могут различаться по размерам, но чаще всего более важную роль играет нарушение второго условия. Если А и В характеризуются более сильным межмолекулярным взаимодействием, то величина $-z(2|\epsilon_{AB}| - |\epsilon_{AA}| - |\epsilon_{BB}|)$ отрицательна, и отрицательна энтальпия растворения. Это приводит к более отрицательной энергии Гиббса смешения, и к коэффициенту активности, меньше единицы. То есть, результатом является отрицательное отклонение от закона Рауля. Если А и В взаимодействуют слабее, чем А с А и В с В в среднем, то величина $-z(2|\epsilon_{AB}| - |\epsilon_{AA}| - |\epsilon_{BB}|)$ положительна, и положительна энтальпия растворения. Это приведёт к менее отрицательной энергии Гиббса смешения, к коэффициенту активности, больше единицы, и к положительному отклонению от закона Рауля.

Коллигативные свойства растворов

Химический потенциал растворителя в разбавленных растворах всегда меньше химического потенциала чистого растворителя при тех же p и T . Это следует из уравнения для химического потенциала растворителя в идеально разбавленном растворе:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A, \quad (\text{повторение 4.19})$$

в котором x_A меньше единицы и, поэтому, логарифмический член отрицателен. Это лежит в основе нескольких родственных свойств жидких растворов, которые называются **коллигативными**. Коллигативные (от латинских "co-" – вместе, и "ligare" – связывать) означает "связанные вместе", имеется в виду – общим происхождением. При бесконечном разбавлении эти свойства зависят только от концентрации растворённых частиц и не зависят от их природы. К ним относятся следующее:

1) Понижение давления пара над раствором в сравнении с давлением пара над чистым растворителем (при условии, что растворённое вещество является нелетучим; то есть, его парциальное давление над раствором практически равно нулю).

2) Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя (при условии, что растворённое вещество нерастворимо в твёрдой фазе растворителя).

3) Повышение температуры кипения раствора в сравнении с температурой кипения чистого растворителя (при условии нелетучести растворённого вещества).

4) Повышение давления раствора по сравнению с давлением чистого растворителя при их равновесии через полупроницаемую, жесткую и диатермическую мембрану (осмотическое давление).

Общее происхождение второго и третьего свойств можно видеть из схематического рисунка 4.12, изображающего химический потенциал в зависимости от температуры. Непрерывная ломанная линия показывает зависимость для чистого растворителя. Как обсуждалось в разделе 3.1, химический потенциал вещества уменьшается с увеличением температуры при постоянном давлении, и наклон этой зависимости меняется при температурах фазовых переходов. Если к растворителю добавить растворимое вещество, то линия химического потенциала жидкой фазы понизится (штриховая линия). Если это вещество не растворимо в твёрдой фазе растворителя, то химический потенциал твёрдой фазы не изменится. В результате пересечение линий жидкой и твёрдой фаз сместится в сторону уменьшения температуры. То есть, температура замерзания уменьшится на величину ΔT (т.з.). Если растворённое вещество имеет практически нулевое давление пара, то линия химического потенциала газовой фазы не изменится. Поэтому пересечение линии жидкой фазы с ней сместится в сторону увеличения температуры. В результате, температура кипения раствора окажется выше температуры кипения чистого растворителя на величину ΔT (т.к.). Можно заметить, что $\Delta T(\text{т.з.}) > \Delta T(\text{т.к.})$ по абсолютной величине. Это является общим правилом.

Те же изменения можно видеть на схематической фазовой диаграмме в координатах p, T (рис. 4.13). Кроме того, можно видеть, что кривая равновесия жидкости и пара смещается в сторону низких давлений. Это объясняет понижение давления пара растворителя при данной температуре.

Теперь рассмотрим эти свойства отдельно.

Понижение давления пара над раствором.

Большинство твёрдых веществ при обычных температурах имеют пренебрежимо малое давление сублимации. Соответственно, их растворы в жидких растворителях имеют практически нулевое парциальное давление растворённого вещества. В этом случае, общее давление пара p над раствором равно давлению пара растворителя, и зависит от его мольной доли согласно уравнению (4.25):

$$p = p_A, \quad p_A = x_A \gamma_A p_A^*.$$

Если обозначить понижение давления пара $\Delta p = p - p_A^*$, то получится:

$$\Delta p = p - p_A^* = x_A \gamma_A p_A^* - p_A^* = p_A^* (x_A \gamma_A - 1).$$

При последовательном разбавлении $x_B \rightarrow 0, x_A \rightarrow 1$, и $\gamma_A \rightarrow 1$. Поэтому

$$\Delta p = p_A^* (x_A \gamma_A - 1) \text{ при } x_A \rightarrow 1. \quad (4.37)$$

В пределе, коэффициент активности равен единице и понижение давления пара не зависит от природы растворённого вещества.

Рис. 4.14 показывает понижение давления пара раствора сахарозы в воде в зависимости от содержания сахарозы. Можно видеть, что эта зависимость приближается к линейному уравнению (4.37) по мере уменьшения концентрации. При выбранном масштабе графика, раствор становится идеальным разбавленным приблизительно при $x_B < 0.02$ или $x_A > 0.98$.

Понижение температуры замерзания раствора.

Если медленно понижать температуру разбавленного раствора при постоянном давлении, то при некоторой температуре раствор окажется в равновесии с твёрдой фазой растворителя. Например, при охлаждении водного раствора, раствор окажется в равновесии со льдом при температуре замерзания. Если продолжать отводить теплоту от системы, то количество льда и концентрация раствора будут расти, а количество раствора будет уменьшаться, при постоянной температуре. Мы ограничимся рассмотрением разбавленных растворов (при условии, что растворённое вещество жидкой фазы не растворимо в твёрдой фазе растворителя).

Одним из условий этого равновесия является равенство химических потенциалов растворителя в жидкой фазе и в твёрдой фазе, $\mu_A^*(\tau) = \mu_A(\text{ж})$. Зная зависимость химического потенциала от состава раствора (4.26), можем записать для этого равновесия:

$$\mu_A^*(\tau) = \mu_A^*(\text{ж}) + RT \ln \gamma_A x_A.$$

Найдем из этого уравнения зависимость температуры замерзания раствора от его состава. Для этого преобразуем его, как показано ниже, и учтем, что химический потенциал чистого вещества равен молярной энергии Гиббса этого вещества:

$$\ln \gamma_A x_A = \frac{\mu_A^*(\tau) - \mu_A^*(\text{ж})}{RT} = \frac{G_{m,A}^*(\tau) - G_{m,A}^*(\text{ж})}{RT}.$$

Теперь вспомним из главы 1 уравнение Гиббса–Гельмгольца:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = - \frac{H}{T^2}. \quad (\text{повторение 1.48})$$

Если обе части уравнения (1.48) разделить на количество вещества А, то получится аналогичное соотношение для молярных величин. Если, далее, предыдущее уравнение продифференцировать по температуре при постоянном давлении и количестве вещества n_A , то получится

$$\frac{\partial \ln \gamma_A x_A}{\partial T} = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial G_{m,A}^*(\tau)/T}{\partial T} - \frac{\partial G_{m,A}^*(\text{ж})/T}{\partial T} \right) = - \frac{H_{m,A}^*(\tau) - H_{m,A}^*(\text{ж})}{RT^2}.$$

Заметим, что в числителе правой части находится разность молярных энтальпий чистых фаз растворителя – твёрдой и жидкой. Эта разность равна энтальпии плавления чистого растворителя. Поэтому

$$\frac{\partial \ln \gamma_A x_A}{\partial T} = - \frac{\Delta H_m(\tau \rightarrow \text{ж})}{RT^2}. \quad (4.38)$$

Проинтегрируем теперь по температуре в пределах от температуры замерзания чистого растворителя T^* до температуры замерзания раствора T :

$$\ln \gamma_A x_A = - \int_{T^*}^T \frac{\Delta H_m(\tau \rightarrow \text{ж})}{RT^2} dT. \quad (4.39)$$

Уравнения (4.38 и 4.39) являются точными, но чтобы получить из них сравнительно простую зависимость температуры от состава, необходимо сделать несколько приближений. Для этого мы ограничимся очень разбавленными растворами и, соответственно, малыми величинами разности $T - T^*$. В этом случае $\gamma_A \approx 1$, и энтальпия плавления приблизительно постоянна. Поэтому интегрирование (4.39) даёт:

$$\ln x_A \approx - \frac{\Delta H_m(\tau \rightarrow \text{ж})}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) = - \frac{\Delta H_m(\tau \rightarrow \text{ж})}{R} \left(\frac{T^* - T}{TT^*} \right). \quad (4.40)$$

Разность температур в числителе правой части уравнения обозначим $-\Delta T$ ($\Delta T = T - T^*$). Для очень разбавленных растворов эта разность очень мала по сравнению с T и T^* . Поэтому в знаменателе можно с тем же уровнем приближения записать $(T^*)^2$ вместо TT^* .

$$\ln x_A \approx \frac{\Delta H_m(\tau \rightarrow \text{ж}) \Delta T}{R(T^*)^2} \quad \text{или} \quad \Delta T \approx \frac{R(T^*)^2 \ln x_A}{\Delta H_m(\tau \rightarrow \text{ж})}.$$

Так как $x_A + x_B = 1$, то $\ln x_A = \ln(1 - x_B)$. В связи с этим вспомним из математики, что при $-1 < x < 1$ такой логарифм можно разложить в бесконечный ряд:

$$\ln(1 - x_B) = -x_B - \frac{x_B^2}{2} - \frac{x_B^3}{3} - \frac{x_B^4}{4} - \dots.$$

Так как речь идет о разбавленных растворах, то $x_B \ll 1$. Поэтому можно пренебречь всеми слагаемыми в этом ряду по сравнению с первым. Тогда,

$$\ln(1 - x_B) \approx -x_B, \quad (4.41)$$

$$\Delta T \approx - \frac{R(T^*)^2 x_B}{\Delta H_m(\tau \rightarrow \text{ж})}.$$

Молярная доля – не очень удобный способ выражения содержания растворенного вещества в разбавленном растворе. Ранее уже использовалось соотношение $x_B = M_{\Delta} m_B$ для разбавленных растворов. Если воспользоваться им снова, то результат этих математических преобразований запишется в наиболее удобном виде:

$$\Delta T(\text{т.з.}) \approx -K_{\text{срво}} m_B, \quad \text{где} \quad K_{\text{срво}} = \frac{M_A R (T^*)^2}{\Delta H_m(\tau \rightarrow \text{ж})} \quad (4.42)$$

Сокращение т.з. в скобках служит для напоминания, что речь идёт о понижении температуры замерзания. Коэффициент $K_{\text{срво}}$ называется **криоскопической постоянной** растворителя или константой понижения температуры. Как видно, криоскопическая постоянная зависит только от свойств растворителя: от его температуры замерзания (или плавления), его молярной массы и энтальпии плавления. Таким образом, понижение температуры разбавленных растворов не зависит от свойств растворённого вещества, а только от его содержания в растворе и от свойств растворителя.

На рис. 4.15 приведены справочные экспериментальные данные для $\Delta T(\text{т.з.})$ раствора этиленгликоля в воде (отдельные точки) и результаты вычислений по уравнению (4.42) (тонкая прямая линия). Как видно, результаты измерений тем ближе к вычисленной зависимости, чем ниже содержание растворенного вещества. Удовлетворительное согласие в этой системе наблюдается при $m < 1.5$ моль кг^{-1} (молярная доля $x_B < 0.03$).

По измерениям понижения температуры замерзания можно определять коэффициенты активности растворителя и молярную массу растворённого вещества. Эти экспериментальные методы называются криоскопическими или криоскопией. Для определения коэффициентов активности криоскопия применяется сравнительно редко, но определение молярной массы является обычным. Для этого готовят растворы исследуемого вещества В в растворителе с известной криоскопической постоянной. Измеряют понижение температуры замерзания $\Delta T(\text{т.з.})$ и вычисляют молярность раствора по уравнению (4.42). Вычисляют затем количество растворённого

вещества n_B из уравнения $m_B = n_B/w_A$, где w_A – известная масса растворителя. Зная массу растворённого вещества m_B , вычисляют молярную массу $M_B = w_B/n_B$.

Факт понижения температуры замерзания растворов находит многочисленные применения в технике. Для борьбы с гололедом используются различные соли, снижающие температуру замерзания воды. В автомобильных радиаторах используются антифризы – жидкие смеси, имеющие сравнительно низкую температуру замерзания – обычно растворы этиленгликоля, двухатомного спирта $C_2H_4(OH)_2$. Некоторые живые существа (рыбы, насекомые и даже млекопитающие), вынужденные переносить температуру ниже $0^\circ C$, вырабатывают антифризы в том или ином количестве в зависимости от сезонных колебаний температуры (обычно глицерин, сахара или специальные белки).

Повышение температуры кипения раствора.

Если медленно повышать температуру разбавленного раствора при постоянном давлении, то при некоторой температуре раствор окажется в равновесии с паром. Если растворенное вещество жидкой фазы имеет пренебрежимо малое парциальное давление при данной температуре, то над раствором будет только пар растворителя. В этом случае для равновесия между газовой фазой и жидкой фазой можно записать $\mu_A^*(г) = \mu_A(ж)$. Сделав точно такие же математические выкладки и приближения, как выше при рассмотрении температуры замерзания, перейдем к результату:

$$\Delta T_{\text{т.к.}} \approx K_{\text{ebu}} m_B, \quad \text{где } K_{\text{ebu}} \equiv \frac{M_A R (T^*)^2}{\Delta H_m(\text{ж} \rightarrow \text{г})}. \quad (4.43)$$

Здесь $\Delta T(\text{т.к.}) = T - T^*$, T – температура кипения раствора, T^* – температура кипения чистого растворителя, причем обе температуры относятся к одному общему давлению. Коэффициент с обозначением K_{ebu} называется **эбулиоскопической постоянной** или константой повышения температуры кипения. Как видно, он зависит только от свойств растворителя: от его температуры кипения, молярной массы и энтальпии испарения, $\Delta H_m(\text{ж} \rightarrow \text{г})$.

Повышение температуры кипения так же может использоваться для определения коэффициента активности растворителя и молярной массы растворённого вещества. Соответствующие методы называются эбулиоскопическими или эбулиоскопией. Однако, эти методы не достаточно точны в сравнении с криоскопическими, поэтому они почти не применяются.

Осмотическое давление и осмос.

В разделе 4.4 упоминалось о существовании полупроницаемых мембран для газов. Еще более распространёнными являются аналогичные мембраны для жидкостей. Представим две камеры одного сосуда, в одной из которых находится бинарный раствор А и В, а в другой – чистый растворитель А, в одинаковых объёмах. Камеры разделены перегородкой, которая является жёсткой, диатермической, непроницаемой для молекул растворённого вещества В, но проницаемой для растворителя А. Обе камеры сообщаются с атмосферой.

Предположим, в начальном состоянии раствор и растворитель имеют одинаковые T и p , о чем можно судить с помощью термометра и уровней жидкости в манометрических трубках, как показано на рис. 4.16. Из-за разности составов, химические потенциалы компонент в двух камерах в начальном состоянии не равны. Если обозначить параметры состояния левой и правой камер одним и двумя штрихами соответственно, то начальное состояние можно описать так:

$$T'' = T', \quad p'' = p', \quad \mu'_B \neq \mu''_B, \quad \mu'_A \neq \mu''_A$$

В разделе 3.1 было сделано заключение, что в самопроизвольном процессе вещество перемещается в сторону более низкого химического потенциала. В данном случае, химический потенциал компонента А в растворе ниже, чем в чистом растворителе, на величину $RT \ln \gamma_{A,A}$, тогда как химический потенциал компонента В ниже в чистом растворителе (теоретически, там он имеет бесконечное отрицательное значение, так как он просто отсутствует). Поскольку перегородка не препятствует перемещению молекул А, то растворитель из левой камеры будет переходить в правую. Но так как количество вещества В в правой камере не может измениться, то в ней будет расти гидростатическое давление, о чем можно судить по высоте уровня жидкости в правой трубке (рис. 4.16). Чтобы понять состояние, при котором будет достигнуто равновесие, необходимо вспомнить, что химический потенциал является функцией давления. В главе 1 было установлено, что $(\partial G/\partial p)_T = V$. Если взять частную производную обеих частей этого равенства по количеству вещества А, то получится $(\partial \mu_A/\partial p)_T = V_A$. Так как парциальный молярный объём обычно положителен, то химический потенциал растёт с увеличением давления. Поэтому, давление в правой камере будет расти до тех пор, пока химический потенциал растворителя в ней не увеличится до значения химического потенциала чистого растворителя при той же температуре. Таким образом, в конечном состоянии должно быть:

$$T'' = T', \quad p'' \neq p', \quad \mu'_B \neq \mu''_B, \quad \mu'_A = \mu''_A.$$

Равенства и неравенства при равновесии следуют из свойств мембраны. Поэтому такое равновесие называется **мембранным**.

Обозначим давление в чистом растворителе просто p , а давление в растворе $p + \Pi$ (Π – греческая "пи", прописная). Величина Π называется **осмотическим давлением**. Оно представляет избыточное давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы химический потенциал растворителя в нем был равен химическому потенциалу чистого растворителя при той же температуре.

Чтобы найти зависимость Π от состава раствора, запишем уравнение для равновесия по компоненту А:

$$\mu_A^*(p, T) = \mu_A^*(p + \Pi, T) + RT \ln \gamma_{A,A}. \quad (4.44)$$

(В левой части уравнения находится потенциал чистого растворителя в левой камере при значениях p и T , а в правой части – потенциал растворителя в правой камере, при той же температуре и при давлении $p + \Pi$). С другой

стороны, изменение химического потенциала при повышении давления на величину Π можно найти из уравнения $(\partial\mu_A/\partial p)_T = V_A$ интегрированием. Поскольку нас интересует химический потенциал чистого вещества (со звёздочкой в (4.44)), то интегрировать будем с учетом этого:

$$\mu_A^*(p + \Pi, T) - \mu_A^*(p, T) = \int_p^{p+\Pi} V_{m,A}^* dp .$$

Молярный объём в подынтегральном выражении очень мало зависит от давления. Поэтому его можно принять постоянным со следующим результатом:

$$\mu_A^*(p + \Pi, T) - \mu_A^*(p, T) = V_{m,A}^* \times (p + \Pi - p) = V_{m,A}^* \Pi . \quad (4.45)$$

Комбинируя (4.44) и (4.45) получим:

$$\Pi = - \frac{RT \ln \gamma_A x_A}{V_{m,A}^*} . \quad (4.46)$$

Это уравнение является точным. Его можно упростить для идеально разбавленного раствора, как это уже делалось при рассмотрении понижения температуры замерзания. Именно, при $x_B \rightarrow 0$ коэффициент активности стремится к единице. Поэтому $\ln \gamma_A x_A \approx \ln x_A$. Далее, $\ln x_A = \ln(1 - x_B)$, но для малых значений x_B в разбавленном растворе $\ln(1 - x_B) = -x_B$ (уравнение 4.41). Можно сделать дополнительное приближение, связанное с тем, что количество растворённого вещества В много меньше количества растворителя А:

$$\Pi \approx \frac{RT x_B}{V_{m,A}^*} = \frac{RT n_B}{V_{m,A}^* n_B + n_A} \approx \frac{RT n_B}{V_{m,A}^* n_A} .$$

Произведение молярного объёма вещества А и количества вещества А в знаменателе практически равно объёму разбавленного раствора, а отношение количества растворённого вещества В к объёму равно концентрации вещества В. Таким образом,

$$\Pi \approx c_B RT . \quad (4.47)$$

Этот результат называется **законом Вант-Гоффа**. Он, разумеется, справедлив только для идеально разбавленных растворов.

На рис. 4.17 показана зависимость осмотического давления раствора сахарозы в воде от концентрации. Отдельные точки представляют известные экспериментальные данные, а тонкая прямая представляет зависимость по уравнению (4.47). Можно видеть, что с уменьшением концентрации расхождение между законом Вант-Гоффа и действительным давлением уменьшается, так что хорошее согласие наблюдается при $c_B < 0.3$ моль дм^{-3} ($x_B < 0.006$).

Измерение осмотического давления широко применяется для определения молярной массы растворённого вещества. Такие методы называются **осмометрией**. По этому методу измеряют осмотическое давление раствора с известной весовой концентрацией растворённого вещества ρ_B . Из результатов измерений находят молярность c_B , и затем вычисляют молярную массу по уравнению $M_B = \rho_B / c_B$. Практика таких измерений осложнена тем, что идеальные полупроницаемые мембраны не существуют. В качестве материала для мембраны используют, обычно, тонкопористые твёрдые вещества, такие как ацетат целлюлозы. Мембрана служит своей цели тем лучше, чем больше разница размеров молекул растворителя и растворённого вещества. Поэтому наибольшее применение метод находит для определения молярной массы полимеров в низкомолекулярных (то есть, в обычных) растворителях. Но большая разница размеров молекул растворённого вещества и растворителя ведёт к сильной неидеальности раствора, даже при низком содержании полимера. Поэтому в уравнение (4.47) вносят поправки на коэффициент активности.

Процесс течения растворителя или других веществ через полупроницаемую мембрану называется **осмосом**. Этот процесс имеет важное значение в биологии. Клетки живой ткани окружены полупроницаемыми мембранами, которые пропускают многие вещества, такие как H_2O , CO_2 , O_2 , N_2 , глюкозу и аминокислоты, но не пропускают белки, полисахариды и некоторые другие вещества. Если жидкость, окружающая клетку (кровь, лимфа или сок), имеет более высокую активность растворённых веществ, не пропускаемых мембраной, то вода покидает содержимое клетки и клетка обезвоживается. Такая жидкость называется **гипертонической** по отношению к клетке. Если концентрация этих веществ в окружении клетки понижена, то вода течёт из окружающей жидкости в клетку, в результате чего клетки набухают и могут лопаться. В этом случае, окружающая жидкость называется **гипотонической** по отношению к клетке. Но в нормальном состоянии окружающая жидкость находится в равновесии с внутриклеточной жидкостью. В этом случае говорят, что обе жидкости являются **изотоническими**. Например, для жизни растений необходимо, чтобы грунтовая вода была гипотонической по отношению к их клеткам. В медицине, при внутривенном кормлении или других инъекциях, используются растворы, изотонические по отношению к клеткам крови.

Равновесие твёрдая фаза–жидкость

В предыдущем разделе, при выводе уравнения для понижения температуры замерзания растворителя, рассматривалось равновесие между твёрдой фазой чистого растворителя А и жидкой фазой раствора А + В. Как промежуточный результат, было выведено уравнение (4.40), связывающее мольную долю А в идеальном разбавленном растворе с температурой равновесия между фазами (то есть, с температурой замерзания компонента А). Но, с точки зрения термодинамики, различие между растворителем и растворённым веществом является произвольным. Поэтому для растворённого вещества В можно сделать точно такие же математические выкладки, с той же аргументацией, и получить уравнение, аналогичное уравнению (4.40):

$$\ln x_B \approx - \frac{\Delta H_{m,B}(T \rightarrow ж)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B^*} \right) . \quad (4.48)$$

где T^* – температура плавления компонента В (растворенного вещества), T – температура равновесия между жидким раствором и чистой твёрдой фазой компонента В.

Само уравнение (4.40) можно выразить через мольную долю растворённого вещества В. Для бинарного раствора оно будет иметь вид:

$$\ln(1 - x_B) \approx - \frac{\Delta H_{m,A}(T \rightarrow ж)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A^*} \right). \quad (4.40a)$$

Если эти уравнения решить относительно температуры

$$T = \left(\frac{1}{T_A^*} - \frac{R \ln x_B}{\Delta H_{m,B}(T \rightarrow ж)} \right)^{-1}, \quad T = \left(\frac{1}{T^*} - \frac{R \ln(1 - x_B)}{\Delta H_{m,A}(T \rightarrow ж)} \right)^{-1} \quad (4.49)$$

и построить по ним графики при некоторых значениях энтальпий и температур плавления чистых фаз А и В, то получатся две ветви, например, как показано на рис. 4.18. Левая ветвь (штриховая линия) представляет температуру кристаллизации компонента А в зависимости от x_B , а правая ветвь представляет температуру кристаллизации компонента В, в той же зависимости. Точка, где эти ветви смыкаются, называется точкой эвтектики, или просто эвтектикой. В этой точке, раствор находится в равновесии с твёрдыми фазами обоих компонент.

Рисунок такого вида можно рассматривать по разному. Если мы считаем компонент А растворителем, а В – растворённым веществом, то штриховая ветвь (при малых x_B и, соответственно, больших x_A) называется кривой замерзания растворителя, а непрерывная кривая (при сравнительно больших x_B и малых x_A) называется кривой растворимости вещества В в растворителе А. Например, возьмем состав $x_{B,1}$ (рис. 4.18). Ему соответствует температура T_1 . Разность $T_1 - T_A^*$ представляет понижение температуры замерзания растворителя $\Delta T(т.з.)$ при данном $x_A = 1 - x_B$. Возьмем температуру T_2 . По кривой растворимости, ей отвечает содержание В $x_{B,2}$, которое называется растворимостью вещества В в растворителе А при данной температуре T_2 .

Вообще, **растворимость вещества** в данном растворителе – это его содержание в растворе, при котором раствор и чистая фаза растворенного вещества находятся в равновесии при данных T и p . Раствор, в этом случае, называется **насыщенным** по веществу В. Хотя сейчас рассматривается равновесие между твёрдой фазой и жидким раствором, термин растворимость применим к любым агрегатным состояниям раствора и чистой фазы растворенного вещества. Растворимость может быть выражена любыми способами (в шкале концентрации, моляльности, мольной доли, весовой концентрации, процентного содержания и т.д.)

Уравнение (4.48) можно решить относительно растворимости x_B и получить явную зависимость её от температуры:

$$x_B \approx \exp \left[- \frac{\Delta H_{m,B}(T \rightarrow ж)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B^*} \right) \right]. \quad (4.50)$$

Это соотношение называют уравнением **Шрёдера**. В связи с ним, важно вспомнить, что уравнение (4.40), из которого следует (4.49), было получено в предположении, что раствор является идеальным, что энтальпия плавления не зависит от температуры, и что твёрдая фаза является чистой. Поэтому растворимость, вычисляемая по (4.50), называется **идеальной растворимостью твёрдого вещества**. Она является неточной даже в благоприятных случаях.

Как видно из (4.50), идеальная растворимость твёрдого вещества зависит только от энтальпии и температуры плавления этого вещества, и не зависит от свойств растворителя. Она увеличивается с увеличением температуры.

Рис. 4.18 можно рассматривать иначе, как фазовую диаграмму двухкомпонентной системы А–В в координатах состав–температура (при постоянном давлении). С этой точки зрения, кривые линии на диаграмме являются границами области существования фазы жидкого раствора (выше этих кривых) и областей сосуществования жидкой фазы раствора и твёрдых фаз (ниже этих кривых, но выше температуры эвтектики). В частности, на рис. 4.18 компоненты А и В смешиваются полностью выше температур плавления чистых фаз. Поэтому любая точка на диаграмме выше кривых отвечает жидкому раствору. Любая точка, лежащая ниже кривых, но выше температуры эвтектики, отвечает равновесию между жидким раствором и твёрдой фазой чистого компонента А или В. Любая точка, лежащая ниже температуры эвтектики, отвечает чистым твёрдым фазам А и В.

Возьмем произвольную точку p , как показано на рис. 4.19. Эта фигуративная точка представляет жидкую фазу с содержанием $x_B = 0.30$. Если отнимать у системы теплоту, то температура будет понижаться. Фигуративная точка на диаграмме будет двигаться вниз, по вертикальной линии, называемой **изоплетой** (линия $p-v$). При достижении границы между однофазной и двухфазной областями (точка q), начинается кристаллизация твёрдой фазы. При дальнейшем охлаждении, когда фигуративная точка системы движется по отрезку изоплеты $q-u$, количество твёрдой фазы в системе растёт, а количество жидкого раствора уменьшается, и меняется его состав. При достижении эвтектической температуры T_E остающийся жидкий раствор кристаллизуется без изменения температуры и состава, и дальнейшее понижение температуры на участке $u-v$ отвечает охлаждению кристаллических фаз А и В.

Когда фигуративная точка системы находится в двухфазной области, состав раствора и относительные количества раствора и твёрдой фазы можно определить с помощью горизонтальной соединительной линии, которую называют **нодой** или **конодой**. Например, возьмем точку $г$ в двухфазной области на рис. 4.19. Конец соединительной линии $s-t$ показывают состав твёрдой фазы в точке s ($x_B = 0$, $x_A = 1 - x_B = 1$) – чистая фаза компонента А. Конец линии в точке t , на границе области существования жидкого раствора, показывает состав раствора (в данном случае, $x_B = 0.44$, $x_A = 1 - 0.44 = 0.56$). По этому признаку границу существования жидкого раствора называют ликвидусом или кривой ликвидуса. Именно, **ликвидус** – линия на фазовой диаграмме двухкомпонентной системы, показывающая состав жидкого раствора, находящегося в равновесии с другой фазой.

Таким образом, точка g показывает валовый состав системы, точка s – состав твёрдой фазы, а точка t – состав жидкого раствора.

Относительное содержание фаз находят по **правилу рычага**. В общем виде, это правило заключается в следующем. Пусть в равновесии находятся две фазы, α и β , с количествами n^α и n^β , соответственно. Пусть L^α – расстояние вдоль коноды от фигуративной точки системы до конца линии, показывающего состав фазы α . Пусть L^β – аналогичное расстояние до конца коноды, показывающего состав фазы β . По правилу рычага,

$$n^\alpha L^\alpha = n^\beta L^\beta \quad \text{или} \quad \frac{n^\alpha}{n^\beta} = \frac{L^\beta}{L^\alpha}. \quad (4.51)$$

Мы можем понять смысл этого правила, если представим, что линия s – g – t – это рычаг с точкой опоры g и с массами на его концах, численно равными количествам соответствующих фаз. Ясно, что рычаг находится в равновесии при условии (4.51). Этим объясняется название этого правила.

В применении к фигуративной точке g на рис. 4.19, правило рычага даёт следующее отношение количеств твёрдой и жидкой фаз:

$$\frac{n^T}{n^Ж} = \frac{\text{длина плеча } t - g}{\text{длина плеча } g - s} = \frac{0.44 - 0.30}{0.30 - 0} = 0.47.$$

Таким образом, при движении фигуративной точки от q до u состав раствора меняется вдоль кривой ликвидуса, при этом он обедняется компонентом A , который выделяется в виде твёрдой фазы, а его относительное количество уменьшается. Когда температура становится равной эвтектической, изменение состава раствора прекращается, и его относительное количество больше не может быть найдено по правилу рычага. Наконец, на участке охлаждения u – v происходит охлаждение твёрдых фаз A и B . Соединительная линия, проведённая через любую точку на этом участке, показывает, по правилу рычага, постоянное относительное количество этих двух фаз.

Как упоминалось, в точке эвтектики жидкость кристаллизуется без изменения состава при постоянной температуре. В этой точке в равновесии находятся жидкая фаза и две твёрдые фазы. По правилу фаз Гиббса (3.8), $F = 2 + C - \Phi = 2 + 2 - 3 = 1$, то есть, система является моновариантной. При постоянном давлении нельзя изменить ни температуру, ни состав какой либо фазы, не изменив числа фаз. Поэтому кристаллизация жидкого раствора происходит без изменения температуры.

Заметим, что температура эвтектики является самой низкой температурой кристаллизации в системе. Происхождение слова "эвтектика" связано с этим фактом (от греческого eutektos – "легко плавящийся").

Диаграмма на рис. 4.19 является схематической, построенной для идеального раствора, из которого кристаллизуются чистые фазы компонент. Реальные диаграммы могут быть похожи на рис. 4.19, но могут иметь так же многочисленные осложнения. Одно из них касается образования твёрдых растворов. В этом случае, помимо кривой ликвидуса (граница области однофазных жидких растворов), на диаграмме имеется кривая **солидуса** (граница области однофазных твёрдых растворов), которая показывает состав твёрдого раствора в равновесии с жидкой фазой. К другим осложнениям относится образование твёрдых соединений между компонентами, таких как AB , AB_2 , A_2B_3 и т.д. Эти соединения имеют свою собственную точку плавления в чистой фазе. Из-за этого фазовая диаграмма разделяется на поддиаграммы, в пределах которых есть свои линии ликвидуса и солидуса.

В зависимости от точки зрения, двухкомпонентную жидкость на фазовой диаграмме можно рассматривать как жидкий раствор или как расплав, полученный плавлением твёрдых фаз. Поэтому такие диаграммы часто называют **диаграммами плавкости**.

Диаграммы плавкости строят по экспериментальным данным, которые получают методами "физико-химического анализа". Наиболее распространённым методом является **термический анализ**. В этом методе измеряют скорость изменения температуры системы при приблизительно постоянной скорости отвода теплоты и строят кривые в координатах время–температура. Скорость понижения температуры расплава приблизительно обратно пропорциональна его теплоёмкости. Поэтому, пока фигуративная точка движется в пределах области однофазных состояний, получается приблизительно линейная зависимость температуры от времени (рис. 4.20; линия p – q). При достижении этой границы, скорость уменьшения температуры снижается, так как часть теплоты расходуется теперь на кристаллизацию, и только часть на понижение температуры расплава и кристаллической фазы. (См. линия q – u). Переход из однофазной области в двухфазную отражается на кривой охлаждения изломом (точка q). При достижении эвтектической температуры, на кривой охлаждения наблюдается "остановка", то есть температура перестаёт изменяться со временем. Она длится до тех пор, пока весь раствор или расплав не закристаллизуется, после чего температура снова уменьшается с постоянной скоростью, соответственно теплоёмкости твёрдых фаз. (Линия u – v). Записав кривую охлаждения для данного состава раствора или расплава, получают одну точку кривой ликвидуса и узнают температуру эвтектики. Повторив измерения для многих составов, строят полную диаграмму.

Равновесие жидкость–жидкость

Хотя на рис. 4.19 два компонента жидкой фазы смешиваются друг с другом неограниченно, многие жидкости имеют ограниченную растворимость друг в друге. Например, спирты метанол и этанол смешиваются с водой неограниченно, но бутанол имеет ограниченную растворимость в воде, а вода – ограниченную растворимость в бутаноле при комнатной температуре. Растворимость жидкостей друг в друге зависит от температуры, так что две чистые жидкости могут смешиваться между собой ограниченно в некотором интервале температур и неограниченно за пределами этого интервала. Давление так же имеет значение, но много меньшее, чем температура.

Рис. 4.21 показывает схематически один из типов фазовой диаграммы жидкость–жидкость. Кривая в виде купола на этом рисунке представляет зависимость температуры равновесия между двумя жидкими растворами от состава системы. Любая фигуративная точка вне этого купола отвечает однофазному состоянию (жидкий раствор или

смесь). Любая точка внутри купола представляет двухфазное состояние, при котором в равновесии есть два жидких раствора.

Представим, что к чистой жидкости А (точка р) добавляется жидкость В малыми порциями при постоянной температуре. Первые порции жидкости В растворяются полностью, и фигуративная точка системы движется по отрезку р–q. Абсцисса каждой точки на этом отрезке показывает содержание компонента В в системе, а так же в единственной фазе – жидком растворе компонента В в растворителе А. Когда содержание компонента В достигает точку q, раствор становится насыщенным. Любая новая добавка компонента В приведёт к образованию двух фаз: насыщенного раствора В в А (точка q) и насыщенного раствора А в В (точка s). В обычных опытах, проводимых в сосуде для смешения, это проявляется как образование двух слоёв жидкости, что называется расслоением. Если плотность чистой жидкости А больше, чем плотность жидкости В, то раствор В в А образует нижний слой (более "тяжелый"), а раствор А в В – верхний слой (более "легкий"). При дальнейшем добавлении компонента В фигуративная точка системы движется в направлении увеличения x_B . Пока валовое содержание В находится в пределах отрезка q–s, система остаётся двухфазной, а составы фаз остаются постоянными, отвечающими точкам q и s. Единственно, что меняется при движении фигуративной точки – это относительные количества фаз. Количество раствора В в А уменьшается, а раствора А в В – увеличивается. Это происходит до тех пор, пока валовый состав системы не достигнет точку s. Тогда раствор В в А исчезнет и останется только раствор А в В. Система станет однофазной. Дальнейшее добавление В приведёт к разбавлению раствора А в В.

Как видно из рис. 4.21, расстояние q–s внутри купола зависит от температуры. На данной диаграмме оно уменьшается с увеличением температуры и становится равным нулю при температуре T_c . Выше этой температуры, жидкости А и В смешиваются в любом отношении. Температура T_c называется критической температурой, по аналогии с известной точкой в однокомпонентных системах. Аналогия объясняется тем, что при нагревании двух насыщенных жидких фаз, находящихся в равновесии, их составы и свойства изменяются всё меньше и становятся одинаковыми при температуре T_c .

Жидкости, ограниченно растворимые друг в друге, не всегда имеют такую диаграмму, как на рис. 4.21. На некоторых диаграммах купол расслоения может быть перевернут, так что критическая точка является не максимальной температурой расслоения, а минимальной (рис. 4.22). Диаграммы первого вида называют диаграммами с верхней критической точкой (ВКТ), а второго вида – диаграммами с нижней критической точкой (НКТ). Диаграммы с ВКТ являются более распространёнными, а диаграммы с НКТ – более редкими. Кроме этого, известны диаграммы с ВКТ и НКТ одновременно. Хорошо известными примерами являются системы вода–никотин и вода–фенол.

Существование ВКТ и НКТ имеет простое объяснение для некоторых систем. В частности, НКТ объясняется, обычно, водородным связыванием между молекулами смешиваемых компонент. Водородное связывание в межмолекулярных контактах А–В позволяет компонентам смешиваться полностью, но с увеличением температуры энергия теплового движения молекул становится больше потенциальной энергии водородных связей. Они разрушаются, и энтальпийный фактор становится неблагоприятным, что ведёт к расслоению. В свою очередь, ВКТ объясняется ростом энтропийного фактора с увеличением температуры.

В заключении заметим, что аналогичная ограниченная растворимость друг в друге известна для некоторых газов, например в системах $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3\text{--CH}_4$, н-бутан–гелий. Расслаивание в этих системах наблюдается при температурах, выше критических, где они являются не жидкостями, а настоящими газами, но далеко не идеальными.

Равновесие жидкость–пар

Полная фазовая диаграмма двухкомпонентной системы представляет собой графическое изображение областей существования твёрдых, жидких и газовых фаз. Очень часто такие диаграммы являются крайне сложными. Поэтому, обычно, равновесия между фазами в разных агрегатных состояниях рассматриваются отдельно. В предыдущих разделах речь шла о равновесиях между конденсированными фазами. Они зависят существенно только от температуры, поэтому их диаграммы изображаются, как правило, только в координатах состав–температура. В отличие от этого, равновесия между конденсированными фазами и газовой фазой одинаково сильно зависят от температуры и давления. Они могут изображаться в координатах состав–давление при постоянной температуре и в координатах состав–температура при постоянном давлении. Любая из таких диаграмм должна рассматриваться как плоское сечение трехмерной зависимости равновесий от состава, температуры и давления.

Рис. 4.23 показывает диаграмму равновесий жидкость–пар в системе, компоненты которой образуют идеальные смеси в обоих фазах. На этой диаграмме есть три области: область существования только жидкой фазы (при высоких давлениях, вверху диаграммы), область существования только газовой фазы (область низких давлений, внизу диаграммы) и область двухфазных состояний, ограниченная двумя кривыми. Верхняя кривая (фактически, прямая линия в случае идеальной жидкой смеси) представляет зависимость давления насыщенного пара от состава жидкой фазы. Для идеальных смесей эта зависимость может быть вычислена с помощью закона Рауля, по уравнению

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_B + p_B^* x_A \quad (\text{повторение 4.18})$$

Нижняя кривая представляет зависимость давления насыщенного пара от состава пара. Фактически, она вычисляется как зависимость состава газовой фазы от общего давления: $y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{x_B p_B^*}{p}$.

Поскольку мольная доля меняется от 0 до 1, то обе зависимости могут быть изображены в виде графиков с одной осью абсцисс. При таком изображении, показания по оси абсцисс имеют разный смысл в зависимости от того, какой элемент диаграммы рассматривается. Например, при давлении 50 мм рт. ст. верхняя кривая (точка t) показывает состав жидкой фазы по оси абсцисс $x_B = 0.3$, а нижняя кривая (точка t') – состав газовой фазы $y_B = 0.6$.

Таким образом, верхняя кривая показывает состав жидкой фазы в равновесии с паром в зависимости от p , а нижняя кривая – состав пара в равновесии с жидкой фазой в зависимости от p . Соответственно этим ролям, верхняя кривая называется кривой ликвидуса или кривой кипения, а нижняя кривая – кривой vaporуса или кривой конденсации. Названия кривых кипения и конденсации (и их латинских аналогов) следуют из того, что при уменьшении давления жидкая фаза начинает кипеть, когда её фигуративная точка попадает на верхнюю кривую (точка q), а при повышении давления пара (точка v) он начинает конденсироваться, когда его фигуративная точка попадает на нижнюю кривую (точка u').

Предположим, фигуративная точка в начальном состоянии находится в области однофазных состояний жидкости (точка p). Если снижать давление при постоянной температуре, то она будет двигаться вертикально вниз по диаграмме. (Этот путь называется изоплетой). Когда она достигает кривую кипения (точка q), образуется очень малое количество насыщенного пара (точка q'). Соответствующий состав пара находится с помощью соединительной линии $q-q'$. Следует заметить, что абсцисса этой первой точки равновесия жидкость–пар (q) представляет как состав жидкости, так и валовый состав системы, потому что количество равновесного пара в точке q' равно, теоретически, нулю. При дальнейшем снижении давления, фигуративная точка системы движется по отрезку изоплеты $q-u'$. Абсцисса изоплеты в любой момент представляет валовый состав системы, тогда как составы равновесных фаз находятся с помощью соединительных линий. Именно, состав кипящей жидкости меняется в последовательности $q-g-s-t-u$, тогда как состав равновесного пара меняется в соответствующей последовательности $q'-g'-s'-t'-u'$. При этом, относительное количество жидкой фазы уменьшается (она выкипает), а количество пара растёт. В этом можно убедиться последовательным применением правила рычага к парам точек $q-q'$, $g-g'$, $s-s'$, $t-t'$, $u-u'$. В точке u испаряется последняя капля жидкости и система становится однофазной, состоящей из пара того же состава, что и исходная жидкость.

Если начать из области газовой фазы (точка v), то будет пройден аналогичный путь. Пока фигуративная точка системы пересекает область двухфазных состояний по отрезку $u'-q$, состав пара изменяется вдоль кривой конденсации (последовательность $u'-t'-s'-g'-q'$), а состав жидкой фазы (конденсата) меняется вдоль кривой кипения (последовательность $u-t-s-g-q$).

Рис. 4.24 показывает аналогичную фазовую диаграмму в координатах состав–температура при постоянном давлении. В случае идеального смешения компонент в обоих фазах, такая диаграмма может быть вычислена из известной зависимости давления насыщенного пара чистых компонент от температуры (интегральное уравнение Клаузиуса–Клапейрона). На таких диаграммах области существования жидкой и газовой фаз имеют обратное расположение по сравнению с диаграммами состава–давление. Здесь область однофазных состояний пара находится вверху диаграммы (при высоких температурах), а область однофазных состояний жидкости – внизу диаграммы (при низких температурах). Соответственно, кривая конденсации является верхней, а кривая кипения – нижней.

Правила пользования такой диаграммой аналогичны. Если начать с жидкости при низкой температуре (точка p) и нагревать её при постоянном давлении, то кипение начнётся, когда фигуративная точка достигнет нижней кривую (точка q). Состав первого пара даётся абсциссой точки q' на верхней кривой. При дальнейшем нагревании, фигуративная точка системы движется по вертикальному отрезку $q-t'$, состав кипящей жидкости меняется вдоль кривой кипения (последовательность точек $q-g-s-t$), а состав пара – вдоль кривой конденсации (последовательность $q'-g'-s'-t'$). Когда достигается температура, соответствующая точке t' , испаряется последняя капля жидкости и система становится однофазной.

Заметим теперь, что на обоих рисунках (рис. 4.23 и рис. 4.24), которые представляют систему бензол–толуол, при двухфазном состоянии пар всегда имеет большее содержание бензола, чем валовое содержание бензола в системе. Чистый бензол имеет более низкую температуру кипения (при данном давлении) и более высокое давление насыщенного пара (при данной температуре), чем толуол. Это иллюстрирует общее правило, известное как **первый закон Коновалова**:

Насыщенный пар над жидкой смесью относительно богаче тем компонентом, добавление которого к смеси повышает общее давление пара при данной температуре или понижает температуру кипения смеси при данном давлении.

Этот факт находит применение для разделения компонент смесей или растворов с помощью процесса, называемого **дистилляцией или перегонкой**. Представим, что смесь бензола и толуола с мольной долей 0.5 каждого нагрели до 95 °C при нормальном давлении. При этих условиях пар над жидкостью обогащён бензолом (точка g' на рис. 4.24). Если "систему открыть" и пар сконденсировать отдельно от кипящей жидкости, то получится жидкость (конденсат), обогащённая бензолом по сравнению с исходной смесью. Если этот конденсат нагреть приблизительно до 90 °C и повторить конденсацию пара отдельно от равновесной жидкости, то получится смесь, ещё более богатая бензолом. Повторяя этот процесс много раз, можно получить практически чистый бензол. Аналогичный процесс разделения компонент можно осуществить при постоянной температуре путем понижения давления для испарения и последующего повышения давления для конденсации в отдельной ёмкости. Такой способ разделения называется **изотермической перегонкой**.

На практике, вместо стадийной конденсации в разных ёмкостях, используется фактически непрерывный процесс, при котором пар и жидкость движутся в вертикальной фракционной колонке над ёмкостью, содержащей исходный раствор. Пар поднимается по колонке, в которой имеется множество "полочек" для конденсации. Жидкость стекает по полкам в противоположном направлении. В стационарном режиме, который устанавливается после некоторого времени работы установки, температура в колонке плавно распределена по высоте, от высоких температур внизу до более низких вверху. Так как состав жидкости и пара является функцией температуры, то на низких полках конденсируется пар с относительно высоким содержанием компонента, имеющего более высокую температуру кипения, тогда как поднимающийся по колонке пар обогащён компонентом с более низкой температурой

кипения. В результате последовательной конденсации на своём пути вверх, пар последовательно обогащается одним компонентом и, в заключение, конденсируется в отдельную ёмкость. Рис. 4.25 даёт представление о способе осуществления этого процесса в лаборатории. Фракционная колонка в такой установке называется **дефлегматором**. Она представляет собой полую трубку (обычно стеклянную) с теплоизолирующей рубашкой вокруг неё и множеством мелких стеклянных деталей внутри (например, насыпанные стеклянные кольца или радиальные выступы из стеклянных стенок).

Степень обогащения пара одним компонентом зависит от длины и конструкции фракционной колонки. С этой точки зрения процесс характеризуют числом "теоретических тарелок" (тарелок, на которых могла бы происходить последовательная конденсация и испарение смеси). Это число подсчитывается с помощью диаграммы жидкость–пар, как если бы процесс последовательного испарения и конденсации происходил с максимальным возможным обогащением на каждой стадии (на каждой тарелке). Например, если в результате дистилляции смесь бензол–толуол обогащается от $x_B = 0.2$ до $x_B = 0.81$, то число теоретических тарелок по фазовой диаграмме этой системы равно трём (рис. 4.26).

В промышленности фракционная дистилляция обычно называется **ректификацией**. Для промышленного производства, ректификационная колонна может иметь высоту до 75 м и может характеризоваться тысячами теоретических тарелок. Это необходимо для разделения смесей, компоненты которых имеют близкие температуры кипения. Однако, если требуется очистить растворитель от растворённых веществ, имеющих очень высокую температуру кипения и очень низкое давление пара (таких, как неорганические соли), то достаточно применить однократную перегонку: выпарить жидкость и сконденсировать её в отдельной ёмкости. Такая простая дистилляция повсеместно применяется для очистки воды от "солей жесткости" и от гидроксидов железа, которые являются обычной примесью водопроводной воды во многих городах.

Выше рассматривались фазовые диаграммы систем с идеальным смешением компонент в обоих фазах. Фазовые диаграммы неидеальных смесей имеют более сложные кривые кипения и конденсации. Если отклонения от закона Рауля очень велики, то на зависимости давления пара от состава жидкой фазы может быть экстремум – максимум или минимум. Согласно **второму закону Коновалова**, в точке экстремума кривой давления пара (или температуры кипения) составы равновесных жидкой и газовой фаз совпадают. На фазовой диаграмме это проявляется в том, что кривая кипения и кривая конденсации совпадают в точке экстремума. Сильные положительные отклонения от закона Рауля приводят к максимуму в координат состав–давление и к минимуму – в координатах состав–температура. Наоборот, сильные отрицательные отклонения приводят к минимуму в координатах состав–давление и к максимуму – в координатах состав–температура.

На рис. 4.27 приведен пример фазовых диаграмм с сильным отрицательным отклонением. Как видно, точки экстремума на кривых кипения и конденсации являются общими. Это значит, что жидкость, состав которой отвечает абсциссе экстремума, при нагревании или снижении давления переходит в пар без изменения состава, а пар данного состава конденсируется без изменения состава. По этой причине экстремум называют **azeotropic point** или точкой азеотропа, а соответствующий состав смеси – азеотропным составом (азеотропный – от греческого "кипящий без изменения"). Точка азеотропа делает невозможным полное разделение жидкой смеси на компоненты. При любом начальном составе смеси (за исключением чистых компонент и самого азеотропа), перегонка заканчивается двумя жидкостями – один чистый компонент и азеотроп. Например, смесь этанола и воды имеет азеотропный состав 96 % этанола и 4 % воды (при нормальном давлении). Это содержание этанола является максимальным, которое может быть получено при дистилляции любой смеси с начальным содержанием воды более 4 %. С другой стороны, существование азеотропной точки позволяет получать двухкомпонентные смеси с точно определённым и известным составом. Например, концентрированная хлористоводородная кислота (водный раствор) имеет содержание HCl точно 20.222 %, если она получена дистилляцией при 760 мм рт. ст. Такой промышленный продукт применяется в лабораториях аналитической химии для приготовления стандартных растворов HCl с точно известной концентрацией.

Упражнения

Вычислите мольную долю глюкозы ($M = 180.6$ г моль⁻¹) в водном растворе с моляльностью 0.561 моль кг⁻¹.

Раствор, содержащий 72.061 г H₂O (A) и 192.252 г CH₃OH (B), при 25 °C и 1 атм имеет объём 307.09 см³. Известно, что $V_A = 16.49$ см³ моль⁻¹. Вычислите V_B .

Вычислите криоскопическую константу нитробензола ($M = 123.11$ г моль⁻¹), зная его точку замерзания 5.7 °C и энтальпию плавления 11.59 кДж моль⁻¹.

Раствор, содержащий 0.80 г белка в 100 см³ раствора, имеет осмотическое давление 2.06 мм рт. ст. при 25 °C. Чему равна молярная масса белка ?

Вычислите идеальную растворимость антрацена C₁₄H₁₀ ($M = 178$ г моль⁻¹) в бензоле при 60 °C, зная его удельную энтальпию плавления 162 Дж г⁻¹ и нормальную температуру плавления 216 °C.

В 100.0 г бензола ($M_A = 78.11$ г моль⁻¹) растворяется 70.85 г нафталина ($M_B = 128.2$ г моль⁻¹) при 25 °C, а при 35 °C растворяется 103.66 г. Вычислите температуру и энтальпию плавления нафталина.

Тест

Выберите правильный ответ на вопрос "Отличается ли объём смеси спирта и воды от суммы объёмов спирта и воды, из которых смесь приготовлена при данных T и p ?": а) Объём смеси равен сумме объёмов, б) Объём смеси меньше суммы объёмов, в) Объём смеси больше суммы объёмов

Отметьте неправильные утверждения, если они есть, среди следующих:

а) Если компонент раствора находится в стандартном состоянии, его коэффициент активности равен 1.

б) Чем выше химический потенциал компонента раствора при данных T и p , тем больше его коэффициент активности.

в) Активность и коэффициент активности являются интенсивными величинами.

г) Любой коэффициент активности стремится к 1, когда мольная доля соответствующего компонента приближается к 1.

Какие из следующих утверждений неправильны?:

а) Чем больше молекулярный вес растворенного вещества, тем меньше снижается температура замерзания при добавлении 1 г вещества на 1 кг растворителя.

б) Осмотическое давление – давление, которое оказывают молекулы растворённого вещества на полупроницаемую мембрану.

в) Если $\Delta T(\text{т.з.}) = -1.45 \text{ }^\circ\text{C}$, то $\Delta T(\text{т.з.}) = -1.45 \text{ K}$.

г) Уравнение $\Delta T(\text{т.з.}) \approx -K_{\text{сгво}} m_B$ верно, если растворенное вещество не летуче.

Какие из следующих утверждений правильны?:

а) При данных T и p химический потенциал растворителя в разбавленном растворе ниже, чем химический потенциал чистого растворителя

б) При данных T и p химический потенциал растворителя в любом растворе ниже, чем химический потенциал чистого растворителя.

в) Присутствие нелетучего растворенного вещества в разбавленном растворе снижает давление пара растворителя.

г) Присутствие растворенного вещества в любом растворе снижает давление пара растворителя.

Правильно или неправильно?:

а) При постоянных T и p энергия Гиббса смешения является отрицательной у идеального раствора

б) При постоянных T и p энергия Гиббса смешения является отрицательной у любого раствора

в) При постоянных T и p процесс смешения характеризуется $\Delta S = \Delta H/T$ у идеального раствора

г) При равновесии между жидкой смесью и паром химические потенциалы любого компонента одинаковы в обеих фазах

д) При равновесии между жидкой смесью и паром мольные доли любого компонента одинаковы в обеих фазах

е) В идеальном растворе парциальный молярный объём компонента равен молярному объёму этого компонента в чистой фазе

Энергия Гиббса реакционной смеси

Ранее, в главе 2, было дано краткое обсуждение изменения энергии Гиббса в химических реакциях. Однако там мы ограничились примером реакции, участники которой находятся в разных фазах, то есть являются чистыми веществами. Теперь рассмотрим чем отличается такая реакционная система от системы, участники которой смешиваются между собой в одной фазе. В действительности, большинство химических реакций протекают в газовой смеси или в жидком растворе, то есть в одной фазе. Поэтому необходимо иметь ясное понимание различия между этими типами реакций. Чтобы понять суть дела, рассмотрим очень простое стехио-метрическое уравнение: $A + B \rightarrow Z$ (все стехиометрические коэффициенты равны 1).

Пусть количества веществ-участников реакции обозначаются n_A , n_B , n_Z . На любой стадии прохождения реакции энергию Гиббса (экстенсивную величину) можно выразить через химические потенциалы:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_Z \mu_Z. \quad (5.1)$$

Эта величина зависит от T и p , и она изменяется по мере прохождения реакции. Предположим, что T и p постоянны, и рассмотрим изменение G при прохождении реакции в двух случаях:

1) A , B и Z – чистые вещества, каждое в своей фазе, как например в реакции $\text{CO}_2(\text{г}) + \text{CaO}(\text{т}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{т})$,

2) A , B и Z – компоненты газовой смеси, которые начинают реагировать после установления некоторых значений T и p , как например в реакции $\text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightarrow \text{COCl}_2(\text{г})$.

В первом случае каждый химический потенциал в (5.1) равен молярной энергии Гиббса соответствующей чистой фазы, и зависит только от T и p . Поэтому (5.1) для этого случая запишется в виде

$$G = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^* + n_Z \mu_Z^*, \quad (5.2)$$

где "звездочки" использованы чтобы подчеркнуть, что речь идёт о чистых веществах.

Изменения количеств участников реакции можно выразить с помощью химической переменной $\xi = (n_i - n_{i,0})/\nu_i$, где ν_i – стехиометрический коэффициент (положительный у продуктов реакции и отрицательный у исходных веществ). Для реакции $A + B \rightarrow Z$ $\nu_Z = 1$, $\nu_A = -1$, $\nu_B = -1$. То есть, $n_Z = n_{Z,0} + \xi$, $n_A = n_{A,0} - \xi$, $n_B = n_{B,0} - \xi$. Переменная ξ имеет здесь очень простой смысл. Она равна количеству образовавшегося вещества Z . Она равна так же прореагировавшим количествам A и B , но со знаком минус. Таким образом,

$$G = (n_{A,0} - \xi) \mu_A^* + (n_{B,0} - \xi) \mu_B^* + (n_{Z,0} + \xi) \mu_Z^*.$$

Пусть, для определённости, начальные количества веществ равны $n_{A,0} = 10$ моль, $n_{B,0} = 10$ моль, $n_{Z,0} = 0$. Тогда

$$G = (10 \text{ моль} - \xi)(\mu_A^* + \mu_B^*) + \xi \mu_Z^* \quad (5.3)$$

Как видно, энергия Гиббса является линейной функцией ξ . Если реакция является самопроизвольной, то G уменьшается линейно с увеличением ξ до тех пор, пока не будут израсходованы исходные вещества А и В (рис. 5.1). Окончание реакции достигается при $\xi = 10$ моль, а значение G при $\xi = 10$ моль является минимальным доступным в этой системе. То есть, оно отвечает химическому равновесию. Соответствующее изменение энергии Гиббса $\Delta_r G$ (энергия Гиббса реакции) равно разности, показанной на рис. 5.1. Изменение энергии Гиббса на единицу химической переменной равно молярной энергии Гиббса реакции. Так как зависимость G от ξ является линейной, то её можно найти делением:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G / \xi.$$

Эта величина равна наклону прямой на рис. 5.1, который является постоянным (не зависит от ξ).

Рассмотрим теперь второй случай, когда А, В и Z находятся в газовой смеси. Энергия Гиббса выражается через химические потенциалы тем же уравнением (5.1). Но теперь химические потенциалы являются функцией состава смеси, меняющегося в ходе реакции. Пусть газовая смесь имеет идеальные свойства. С помощью уравнения (5.11) можно записать для каждого из компонент:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i,$$

где x_i – мольная доля компонента смеси. Подставляя это в (5.1), получим:

$$(5.4)$$

Первая сумма в скобках представляет энергию Гиббса чистых веществ А, В, и Z, то есть энергию Гиббса, которую имела бы система, если бы каждый из трех компонент находился в отдельной фазе. Смысл второго слагаемого можно понять из сравнения с уравнением (5.14) – оно представляет энергию Гиббса смешения трёх компонент идеального газа. Из сравнения (5.4) с (5.2) видно, что энергия Гиббса в этом случае отличается от первого случая только энергией Гиббса смешения компонент. Это можно записать условно в виде:

где G^* – энергия Гиббса, которую имела бы система, если бы участники реакции находились в разных фазах, а не в смеси.

Для дальнейшего сравнения с первым случаем рассмотрим те же начальные условия $n_{A,0} = 10$ моль, $n_{B,0} = 10$ моль, $n_{Z,0} = 0$. Текущие количества компонент составляют $n_A = 10$ моль – ξ , $n_B = 10$ моль – ξ , $n_Z = \xi$, $n = n_A + n_B + n_Z = 20$ моль – ξ . Поэтому получается следующая зависимость от химической переменной:

$$G = (10 \text{ моль} - \xi)(\mu_A^* + \mu_B^*) + \xi \mu_Z^* +$$

$$+ \quad (5.5)$$

Из сравнения с аналогичным уравнением для первого случая (уравнение 5.3) можно видеть, что к линейной зависимости G от ξ в (5.3) добавилась нелинейная функция, состоящая из суммы логарифмов. Эта нелинейная функция приводит к минимуму G при промежуточных значениях ξ , как показано на рис. 5.2. Минимум отвечает выигрышу энергии при смешении исходных веществ с продуктом. Так как равновесие достигается при минимальном значении G , то реакция может идти самопроизвольно только до соответствующего значения ξ , и не может идти до полного превращения исходных веществ в продукты. Это является общим свойством химических реакций, у которых исходные вещества и продукты находятся в одной фазе.

Изменение энергии Гиббса $\Delta_r G$ (энергия Гиббса реакции) равно разности, показанной на рис. 5.2. Но изменение энергии Гиббса на единицу ξ зависит от ξ . Поэтому молярная энергия Гиббса реакции равна производной G по ξ :

Она равна наклону касательной, проведённой к графику зависимости G от ξ при данном значении ξ . Как должно быть ясно из рисунка, наклон касательной меняется с изменением ξ : от $-\infty$ при $\xi = 0$ до нуля при значении ξ , отвечающем минимуму G ($\xi \approx 5$ моль на рис. 5.2). Он становится положительным при больших ξ и стремится к $+\infty$ при полном превращении в продукты. Эту величину можно рассматривать как движущую силу реакции, которая максимальна при $\xi = 0$ и уменьшается по мере прохождения реакции. В точке минимума производная становится равной нулю, и движущая сила реакции исчезает.

Минимум на обсуждаемом графике отвечает компромиссу между изменением энергии Гиббса в результате превращения исходных веществ в продукты и энергией Гиббса смешения исходных веществ и продуктов. Если они смешиваются между собой, то $\Delta_{\text{mix}} G$ – отрицательная величина. Поэтому, минимум G достигается при промежуточных значениях ξ всегда, даже в тех случаях, когда превращение исходных веществ в продукты имеет положительную величину ΔG^* . В этом заключается другое отличие реакций в одной фазе от реакций между чистыми веществами. Именно, если участники реакции $A + B \rightarrow Z$ являются чистыми веществами, то реакция идёт до конца либо в одном направлении, либо в другом, в зависимости от T и p , которые влияют на знак $\Delta_r G_m$. Но если продукт Z смешивается с А или с В или с обоими, то реакция может идти в том и другом направлении в зависимости от начального состава смеси, при данных T и p . Например, предположим $n_{A,0} = 0$, $n_{B,0} = 0$, $n_{Z,0} = 10$ моль в частном примере, который иллюстрирует рис. 5.2. Этому составу отвечает величина G при $\xi = 10$ моль на рис. 5.2. Она больше, чем минимальное значение G при $\xi \approx 5$ моль. Поэтому должна протекать реакция $Z \rightarrow A + B$ до равновесного состава смеси.

Значение ξ при минимуме G зависит от начальных количеств реагирующих веществ и от разности между энергией Гиббса чистых продуктов реакции и чистых исходных веществ.

Предположим, в начале реакции имеется избыток реагента В по отношению к А. Тогда положение минимума сместится в сторону большего образования Z и большего расходования А, как показано на рис. 5.3 для случая $n_{A,0} = 10$ моль, $n_{B,0} = 50$ моль, $n_{Z,0} = 0$. Очевидно, что при очень большом избытке В минимум G сместится очень близко к $\xi = 10$ моль (почти полное превращение А в продукт Z), а профиль графика станет почти таким, как на рис. 5.1. То есть, график станет почти линейным. Аналогично, если в начале реакции имеется некоторое количество продукта Z, то минимум смещается в сторону $\xi = 0$, как показано на рис. 5.4 для случая $n_{A,0} = 10$ моль, $n_{B,0} = 10$ моль, $n_{Z,0} = 5$ моль.

Аналогичное влияние оказывают относительные величины химических потенциалов чистых исходных веществ и продуктов реакции. Если

$$\mu_A^* + \mu_B^* \gg \mu_Z^*,$$

то относительный вклад энергии Гиббса смешения мал, и минимум графика зависимости G от ξ смещён в сторону больших значений ξ . При очень большом неравенстве реакция может идти до почти полного исчезновения исходных веществ. Если неравенство обратное

$$\mu_A^* + \mu_B^* \ll \mu_Z^*,$$

то смещение произойдет в сторону меньших значений ξ , так что реакция почти не продвинется.

Таким образом, если исходные вещества и продукты реакции смешиваются друг с другом, то реакция при данных T и p может идти как в одном, так и в обратном направлении, в зависимости от начального состава, и в принципе никогда не доходит до полного исчезновения исходных веществ. В этом смысле, реакции в одной фазе называют обратимыми. Именно в этом смысле, так как с точки зрения термодинамики все химические реакции являются самопроизвольными и необратимыми. Однако часто говорят о необратимых реакциях (в противоположность обратимым), когда хотят сказать, что равновесный состав реакционной смеси смещён в сторону одного из компонент так, что содержание другого практически равно нулю. Как обсуждалось выше, причиной этого может быть либо большой избыток одного из исходных веществ по сравнению с другими, либо большая разность между энергией Гиббса исходных веществ и энергией Гиббса продуктов реакции.

Константа гомогенного равновесия

Реакции, протекающие в пределах одной фазы, называются **гомогенными**. Рассмотрим изменение энергии Гиббса в таких реакциях в общем, формальном виде.

Пусть речь идет о гомогенной реакции



где А, В, ..., Z, Y, ... – символы веществ–участников реакции, величины a, b, \dots, z, y, \dots – стехиометрические коэффициенты (безразмерные величины). Запишем эту реакцию в формальном алгебраическом виде:

$$0 = zZ + yY + \dots - aA - bB + \dots = \sum v_i A_i, \quad (5.7)$$

где A_i – символы участников реакции А, В, ..., Z, Y, ..., а v_i – стехиометрические коэффициенты $-a, -b, \dots, z, y, \dots$ (положительные у продуктов и отрицательные у исходных веществ).

Энергия Гиббса гомогенной системы является функцией переменных $T, p, n_A, n_B, \dots, n_Z, n_Y, \dots$. Её полный дифференциал имеет вид:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i, \quad (5.8)$$

где μ_i – химический потенциал компонента i (5.9)

В действительности, в закрытой системе, переменные $n_A, n_B, \dots, n_Z, n_Y, \dots$ не являются все независимыми, так как они связаны стехиометрией реакции. В этом дифференциале можно оставить только три независимые переменные. Это удобно сделать, выразив изменение состава системы через химическую переменную ξ :

$$\text{для любого } i. \quad (5.10)$$

Так как $n_{i,0}$ и v_i – постоянные величины, то $d\xi = dn_i/v_i$ и $dn_i = v_i d\xi$. Подставляя $dn_i = v_i d\xi$ в (5.8), получим:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum v_i \mu_i d\xi. \quad (5.11)$$

Сумма в скобках, по определению, называется молярной энергией Гиббса химической реакции:

$$\Delta_r G = \sum v_i \mu_i \quad (5.12)$$

Следует отметить, что отрицательная величина этой суммы называется **средством химической реакции** и обозначается буквой A . Эта величина широко используется в некоторых европейских (континентальных) курсах химической термодинамики, хотя она не имеет принципиального преимущества перед молярной энергией Гиббса.

Так как (5.11) является выражением полного дифференциала для закрытой системы, то (5.11) можно сравнить с разложением дифференциала G по частным производным в общем виде:

Из сравнения с (5.11) следует:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G. \quad (5.13)$$

Примем теперь во внимание, что химический потенциал компонента фазы может быть выражен через его активность, a_i .

Уравнение (5.13) тогда преобразуется:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum (v_i \mu_i^\ominus + v_i RT \ln a_i) = \sum v_i \mu_i^\ominus + RT \sum v_i \ln a_i.$$

На этой стадии воспользуемся свойствами логарифмов, согласно которым $x \ln y = \ln y^x$ и сумма логарифмов равна логарифму произведения аргументов: $\ln y_1 + \ln y_2 = \ln y_1 y_2$:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \dots \quad (5.14)$$

В последнем выражении большая греческая "пи" означает произведение множителей, стоящих после неё; по аналогии с большой "сигмой" Σ , означающей суммирование многих слагаемых.

Теперь обратим внимание, что сумма стандартных химических потенциалов, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты (в правой части уравнения 5.14), равна стандартной молярной энергии Гиббса реакции, а производная G по ξ равна молярной энергии Гиббса реакции, согласно (5.12) и (5.13). Поэтому (5.14) может быть записано в двух эквивалентных формах:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \dots \quad (5.14a)$$

$$\Delta_r G_m = \dots \quad (5.15)$$

Этому уравнению иногда даётся специальное название. В отечественной литературе его называют **уравнением изотермы** или изотермо-изобары химической реакции, тогда как в зарубежной литературе его называют иногда уравнением Льюиса. (Снова подчеркнем, что индекс m при молярной энергии Гиббса часто опускают, но эта практика не применяется в настоящем пособии).

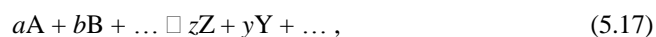
Стандартная молярная энергия Гиббса в этом уравнении представляет изменение G_m , которое было бы, если бы участники реакции находились в стандартных состояниях. Второе слагаемое, содержащее логарифм произведения, представляет изменение энергии Гиббса в связи с отклонением от стандартных состояний (в частности, в связи со смешением компонент).

При равновесии производная G по ξ при постоянных T и p равна нулю. Поэтому для равновесного состояния из этих уравнений следует:

$$\dots \quad (5.16)$$

причем аргумент логарифма при равновесии называется константой равновесия химической реакции:

Чтобы отличать эту константу от "практических" констант, о которых речь идет ниже, её называют **стандартной** или **термодинамической константой равновесия**. Константа химического равновесия содержит в себе информацию о составе реакционной смеси, при котором достигается равновесие. Поэтому она играет важную роль в различных расчетах, связанных с химическими реакциями. Для рассматриваемого равновесия



развёрнутое выражение для константы имеет вид:

$$\dots \quad (5.18)$$

С другой стороны, для многих расчетов используются так называемые **практические константы равновесия**, которые следуют из этого общего выражения, если принять коэффициенты активности или фугитивности равными единице и пренебречь связью константы со стандартными состояниями участников реакции.

В частности, для химического равновесия в газовой смеси, которая рассматривается как идеальная, можно принять $a_i = p_i/p^\ominus$:

$$\dots =, \quad (5.19)$$

где величина K_p называется константой равновесия на основе давления (практическая константа):

$$\dots \quad (5.19a)$$

Кроме того, парциальные давления можно выразить через мольные доли по уравнению (5.4) или через концентрации по уравнению (5.6). При этом получаются практические константы на основе мольной доли и на основе концентрации:

$$\dots =, \quad (5.20)$$

$$\dots \quad (5.20a)$$

$$\dots =, \quad (5.21)$$

$$\dots \quad (5.21a)$$

Для равновесия (5.17) в жидкой смеси стандартным состоянием участников реакции является чистое вещество (мольная доля, равная 1) при стандартном давлении. Поэтому практическую константу для жидкой смеси выражают почти всегда через мольные доли. Её связь с термодинамической константой при стандартном давлении даётся следующим образом:

$$\dots =, \quad (5.22)$$

где практическая константа K_x определяется так же, как в (5.20a).

Для равновесия между растворёнными веществами в растворе могут использоваться константы на основе молярности (K_m), на основе концентрации (K_c) и на основе мольной доли (K_x):

==

$$\dots, \quad (5.23)$$

$$\dots \quad (5.23a)$$

==

$$\dots, \quad (5.24)$$

где практическая константа на основе концентраций (K_c) определяется так же, как для газовой смеси в (5.21a), а константа на основе мольной доли – так же, как в (5.20a). (В стехиометрическом уравнении (5.17), в данном контексте, вещество А не должно рассматриваться как растворитель. О равновесиях в растворе с участием растворителя речь пойдет в дальнейшем).

Следует обратить внимание, что термодинамическая константа равновесия является безразмерной величиной, в отличие от практических констант, которые, в общем случае, имеют размерность, соответственно способу выражения состава равновесной смеси.

Из определения термодинамическая константы равновесия в (5.16)

$$\text{из } \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (5.25)$$

видно, что стандартная энергия Гиббса реакции отрицательна, если величина термодинамической константы больше единицы. Если она очень велика, то равновесие сильно смещено в сторону продуктов реакции. Если она меньше единицы, то стандартная энергия Гиббса положительна, и равновесие смещено в сторону исходных веществ. Наконец, если термодинамическая константа равна единице, то стандартная энергия Гиббса реакции равна нулю, и движущей силой реакции является только смещение исходных веществ и продуктов в одной фазе.

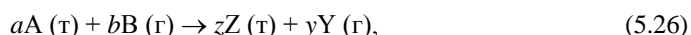
Стандартные константы равновесий зависят только от температуры. Они относятся к стандартному давлению и не зависят от состава смеси (от содержания компонент смеси). Практические константы зависят от температуры и давления. Они не зависят или почти не зависят от состава смеси или раствора в некотором диапазоне составов, где коэффициенты активности или фугитивности равны 1. В частности, в газовой смеси константы K_p , K_x , и K_c не зависят от состава, пока смесь является идеальной. В жидких смесях константа K_x не зависит от состава настолько точно, насколько близки свойства смеси к идеальным. В случае растворов, константы K_m , K_c и K_x постоянны, пока состав раствора остаётся в области идеального разбавления.

Практические константы равновесий имеют самостоятельную ценность в химии, так как они могут быть определены экспериментально методами аналитической химии для произвольного равновесного состояния, и затем использованы для различных технологических расчетов. С помощью приведённых выше соотношений, их можно так же вычислять из стандартной энергии Гиббса реакции, которая, в свою очередь, может быть вычислена из стандартных энергий Гиббса образования участников реакции. Однако математическая связь термодинамической константы со стандартной энергией Гиббса реакции (5.25) является неблагоприятной с точки зрения вычислительной точности (см. пример 5.1).

Константа гетерогенного равновесия

Если в химической реакции участвуют вещества, находящиеся в разных фазах, то реакция называется гетерогенной. Равновесное состояние в таких реакциях так же можно описать с помощью констант равновесия. Результаты предыдущего раздела могут быть перенесены на такие реакции почти механически. Однако при этом необходимо уделять особое внимание стандартным состояниям участников реакции.

Рассмотрим реакцию



такую, например, как $2PbS(\tau) + O_2(\Gamma) \rightarrow 2PbO(\tau) + 2SO_2(\Gamma)$. Предположим, что в ходе реакции система содержит три фазы: чистые вещества А и Z, каждое в своей твёрдой фазе, и смесь газов В и Y. При постоянных p и T энергия Гиббса зависит от химической переменной согласно (5.13). При равновесии имеем:

$$(\partial G / \partial \xi)_{T,p} = z\mu_Z + y\mu_Y - a\mu_A - b\mu_B = 0. \quad (5.27)$$

Каждый химический потенциал можно представить как функцию давления и состава с помощью активности соответствующего вещества. При обычном давлении активность чистого вещества в конденсированной фазе равна единице. Поэтому, при невысоких давлениях:

$$\mu_A = \mu_A^\ominus, \dots, \mu_Y = \mu_Y^\ominus + RT \ln a_Y.$$

Из этого следует:

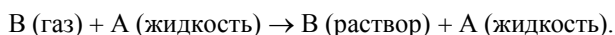
$$z\mu_Z^\ominus + y\mu_Y^\ominus - a\mu_A^\ominus - b\mu_B^\ominus + RT(y \ln a_Y - b \ln a_B) = 0.$$

Сумма стандартных химических потенциалов равна стандартной молярной энергии Гиббса реакции, а аргумент логарифма в правой части является термодинамической константой равновесия:

Сравнивая эти уравнения с уравнениями (5.17) и (5.18) для гомогенных равновесий, можно убедиться, что они вытекают непосредственно из (5.17) и (5.18), если принять активности чистых фаз равными единице. То есть, активности чистых твёрдых или жидких фаз просто не появляются в выражении для константы при обычном давлении. Однако, в выражении для стандартной молярной энергии Гиббса реакции присутствуют стандартные химические потенциалы всех участников реакции.

Таким образом, с помощью константы равновесия можно охарактеризовать почти любое равновесие, включая такие, которые не являются, по существу, химическими реакциями.

Рассмотрим, в частности, растворение газа в жидкости, вида



Например, речь может идти о растворении кислорода или азота в воде.

Полное выражение для термодинамической константы имеет такой же вид, как при гомогенном равновесии (5.18). Так как активность чистого растворителя А равна 1, то её следует опустить:

$$= .$$

Если давление газа не очень велико, то его можно рассматривать как идеальный. С другой стороны, если газ не вступает в химическую реакцию с растворителем, то его растворимость, как правило, мала при невысоком давлении.

В этом случае раствор имеет свойства идеально разбавленного раствора, с активностью растворителя, практически равной 1, и коэффициентом активности растворённого газа, равным 1. То есть, в этом случае:

$$K_s = \frac{x_B}{p_B}$$

где K_s – практическая константа. Такая константа называется **константой растворимости** и, обычно, обозначается индексом S (от английского *solubility* – растворимость). В данном случае она является смешанной, так как стандартное состояние газа основано на давлении, а стандартное состояние растворённого газа – на мольной доле. Содержание растворённого вещества при равновесии между раствором и чистой фазой называется растворимостью. Поэтому, растворимость газа равна:

$$x_B = K_s p_B \quad (5.28)$$

Как видно, она пропорциональна давлению газа. Это находится в соответствии с законом Генри. В разделе 5.5 этот закон применялся к давлению насыщенного пара над жидкой смесью. Но с точки зрения термодинамики, нет различия между паром и газом над конденсированной фазой. Поэтому тот же закон устанавливает связь между давлением газа и его растворимостью в жидкости. Если сравнить (5.28) с законом Генри (5.24), то можно увидеть, что константа Генри обратно пропорциональна константе растворимости, когда обе они основаны на одном способе выражения состава раствора.

Аналогично, для растворения твёрдого вещества В в жидком растворителе А можно записать константу растворимости:

$$K_s = m_B$$

при условии, что мольная доля растворителя в насыщенном растворе близка к 1.

Теперь сформулируем некоторые практические рекомендации по составлению констант равновесия:

1. Выражение для константы равновесия должно относиться к определённому стехиометрическому уравнению реакции, так как величина константы равновесия зависит от стехиометрических коэффициентов. Поэтому прежде чем составить это выражение, необходимо написать полное стехиометрическое уравнение реакции.

2. Независимо от того, составляется выражение для термодинамической константы или для практической константы, при написании необходимо иметь в виду активности, которые в случае практической константы сводятся к соответствующим переменным состава (мольная доля, моляльность, концентрация и т. д.)

3. Активности чистых конденсированных фаз, участвующих в равновесии, следует принять равными 1 и опустить из выражения.

4. Активность растворителя, когда он участвует в реакции, можно принять равной 1, если заведомо известно, что при равновесии раствор является разбавленным.

5. Активности участников реакции и переменные состава смеси или раствора (мольная доля, моляльность, концентрация и т. д.) должны отвечать определённым стандартным состояниям.

Последняя рекомендация требует особого комментария.

В принципе, стандартные состояния являются произвольными. Но если константа, с которой мы имеем дело, предназначена для термодинамических расчётов, то важно иметь в виду, что доступные в печати термодинамические функции относятся к определённым стандартным состояниям. Как правило, эти состояния являются конвенционными (общепринятыми), и согласуются с теми, что рекомендованы IUPAC.

Например, для равновесия в жидкой фазе

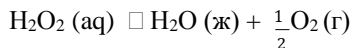


можно записать константу на основе концентраций. Величину такой константы можно определить экспериментально методами аналитической химии, и использовать её для расчетов равновесных составов. Но в справочниках термодинамических величин можно найти величины энергии Гиббса образования всех участников этой реакции только в стандартном состоянии чистого жидкого вещества. Это значит, что из энергии Гиббса реакции можно непосредственно вычислить (по уравнению 5.25) только константу равновесия на основе мольных долей. Аналогично, если попытаться подставить константу на основе концентраций в уравнение (5.25), то получится величина энергии Гиббса, которая не будет согласоваться со стандартными величинами в справочниках. Это объясняется тем, что все участники этой реакции рассматриваются, обычно, как потенциальные компоненты жидкой смеси, а не как растворенные вещества в растворе. Для компонента жидкой смеси стандартным состоянием является состояние чистой жидкости с единичной мольной долей, а не с какой-либо концентрацией в растворе. Поэтому "естественной" константой для этого равновесия является константа на основе мольных долей.

Стандартные состояния обсуждались в предыдущих главах. В табл. 5.1 они собраны вместе для общего обзора. Для экономии места, в таблице опущено условие, что для вещества при данной температуре стандартное состояние имеет ту же температуру. Это условие является общим для всех стандартных состояний.

По поводу стандартных состояний растворённого вещества необходимо добавить, что в случае растворов твёрдых веществ в жидких растворителях преимущество отдаётся стандартному состоянию на основе моляльности, а в случае растворов газов в жидких растворителях – на основе мольной доли. Исключение концентрации из этих предпочтений не снижает её практического значения, потому что, как упоминалось в главе 5, при комнатной температуре моляльность и концентрация разбавленных водных растворов практически равны численно, если они выражены в единицах моль кг^{-1} и моль дм^{-3} , соответственно. Поэтому для многих равновесий различие между практическими константами на основе моляльности и молярности заключается только в единицах измерения.

Пример Составьте выражение для практической константы следующего равновесия в соответствии с конвенционными стандартными состояниями:



(aq – *aqueous* – состояние в водном растворе)

Решение. Составим сначала термодинамическую константу (А). Затем примем во внимание, что пероксид водорода и вода при нормальных условиях являются жидкостями, поэтому их стандартные состояния основаны на мольной доле. Кислород – газ, со стандартным состоянием на основе давления. С учетом этого получим практическую константу (Б). Если содержание H_2O_2 в растворе мало, то мольную долю воды можно принять равной 1. Получится (В).

(А), (Б), (В).

Зависимость константы равновесия от T

Рис. 5.5 А и Б показывают типичные зависимости константы равновесия от температуры (в шкале Цельсия). Обычно, такие зависимости являются нелинейными. С увеличением температуры, константа увеличивается в случае эндотермических реакций ($\Delta_r H > 0$) и уменьшается в случае экзотермических реакций ($\Delta_r H < 0$).

Чтобы найти теоретическую зависимость константы равновесия от T , следует продифференцировать определяющее уравнение (5.25) по T :

Молярная энергия Гиббса реакции равна сумме химических потенциалов участников реакции, умноженных на их стехиометрические коэффициенты. Поэтому

(5.29)

Выражение в квадратных скобках преобразуется с помощью уравнения Гиббса–Гельмгольца, которое было выведено ранее в общем виде для энергии Гиббса:

(повторение 1.48)

Если продифференцировать (1.48) по количеству компонента i , то получится:

где в правой части (в числителе) находится парциальная молярная энтальпия компонента i . Теперь примем, как подсказывает интуиция, что аналогичное уравнение справедливо для компонента i в стандартном состоянии †:

(5.30)

Здесь использована полная производная, потому что стандартное состояние относится к постоянному (стандартному) давлению в закрытой системе.

Подставляя в (5.29), получим

Сумма в правой части уравнения, по определению (уравнение 3.52), равна молярной энтальпии реакции. Поэтому

(5.31)

Это уравнение называется **уравнением Вант Гоффа**. Иногда его называют так же уравнением изобары Вант Гоффа. Как видно, по своей математической форме оно похоже на уравнение Клаузиуса–Клапейрона.

Для точного интегрирования (5.31) нужно знать зависимость энтальпии реакции от температуры. Как обсуждалось в главе 2, в небольшом интервале температур энтальпию реакции можно считать приблизительно постоянной. Для этого случая интегрирование приводит к результату:

(5.32)

где C – постоянная интегрирования. Явная зависимость имеет вид:

(5.33)

где A (предэкспоненциальный множитель) обозначает $\exp C$.

Уравнение (5.33) показывает приблизительную функцию, лежащую в основе графиков на рис. 5.5. Как видно из этого уравнения, знак энтальпии реакции влияет на знак показателя экспоненциальной функции, что объясняет разную зависимость константы от температуры у экзотермических и эндотермических реакций. С другой стороны, из уравнения (5.32) следует, что зависимость логарифма константы равновесия от обратной величины температуры должна быть приблизительно линейной. На рис. 5.6 А и Б те же данные, что на рис. 5.5, изображены в координатах $1/T$ — $\ln K^\ominus$. Как видно, графики действительно получаются приблизительно линейными. Из таких графиков можно определить энтальпию реакции. Именно, если построить касательную к графику при некоторой температуре, то её наклон должен быть равен величине $-\Delta_r H_m^\ominus/R$ при этой температуре.

Если известна стандартная энтальпия реакции и константа равновесия при одной температуре (T_1), то можно вычислить константу равновесия при другой температуре (T_2). Для этого нужно взять интеграл (5.32) в соответствующих пределах. Если принять постоянную энтальпию реакции, то интеграл имеет вид:

$$\ln K^\ominus = \ln K^\ominus + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} dT \approx \ln K^\ominus - \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5.34)$$

Смещение равновесия

† в действительности, это справедливо в для любого стандартного состояния, кроме основанного на концентрации. При постоянном (стандартном) давлении объём раствора зависит от температуры, поэтому уравнение (5.30) является неточным для стандартного состояния на основе молярности.

Если система находится в химическом равновесии, то изменение термодинамических параметров, в общем случае, приводит к смещению равновесия. Очень часто нам важно знать, как изменится равновесный состав смеси, если изменится тот или иной параметр.

Из предыдущего раздела уже известно, что увеличение температуры приводит к увеличению константы эндотермической реакции и к уменьшению константы экзотермической реакции. Следовательно, в первом случае равновесие смещается в сторону продуктов, а во втором – в сторону исходных веществ. Давление не влияет на константу равновесия, но это не значит, что оно не влияет на равновесный состав. В этом разделе мы рассмотрим в общем виде проблему влияния T и p на состав при равновесии.

Как объяснялось в разделе 5.1, молярная энергия Гиббса реакции зависит от химической переменной. Конечно, она зависит так же от T и p . Поэтому рассмотрим её как функцию трех переменных: T , p и ξ . Полный дифференциал имеет вид:

$$\dots \quad (5.35)$$

Так как в закрытой системе с одним компонентом выполняется

$$\dots \quad (\text{повторение 1.46})$$

то для системы с переменным составом справедливо:

$$\dots$$

где $\Delta_r S_m$ и $\Delta_r V_m$ – изменение энтропии и объема в реакции в расчете на единицу химической переменной при данных (p, ξ) и (T, ξ) , соответственно. Так как $\Delta_r G_m = (\partial G / \partial \xi)_{T, p}$, то

Следовательно, полный дифференциал (5.35) преобразуется таким образом:

Этот дифференциал справедлив для любой ξ в закрытой системе. Теперь рассмотрим его выражение при равновесии, когда сам он равен нулю. С одной стороны,

$$0 = -\Delta_r S_m dT + \Delta_r V_m dp + (\partial^2 G / \partial \xi^2)_{T, p} d\xi \quad (5.36)$$

С другой стороны, согласно (3.44), при равновесии

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m = 0,$$

откуда следует,

$$\Delta_r S_m = \Delta_r H_m / T.$$

Поэтому уравнение (5.36) может быть выражено через энтальпию реакции:

Отсюда можно выразить дифференциал химической переменной

$$\dots \quad (5.37)$$

Поскольку выше мы использовали условие $\Delta_r G_m = 0$, то этот дифференциал представляет зависимость ξ от T и p при химическом равновесии. Он показывает, как изменяется равновесное значение ξ при малом изменении T и p . Проанализируем эту зависимость, сравнив её с разложением дифференциала по T и p в общем виде:

$$\dots \quad (5.38)$$

Из сравнения уравнений (5.37) и (5.38) видно, что

$$\dots \quad (5.39)$$

Из этого равенства можно определить, от чего зависит знак производной в левой части. При равновесии G достигает минимума. Как известно из математики, в точке минимума первая производная функции равна нулю, а вторая производная – больше нуля. Поэтому вторая производная G по ξ при равновесии положительна. Температура (термодинамическая) всегда положительна. Поэтому знаменатель дроби в правой части больше нуля. Следовательно, знак производной $(\partial \xi / \partial T)_p$ совпадает со знаком числителя, то есть – со знаком энтальпии реакции. Если энтальпия положительна (эндотермическая реакция), то производная $(\partial \xi / \partial T)_p$ тоже положительна. Химическая переменная увеличивается с увеличением температуры, и равновесие сдвигается в сторону продуктов. Если энтальпия отрицательна (экзотермическая реакция), то производная $(\partial \xi / \partial T)_p$ меньше нуля. Химическая переменная уменьшается с увеличением температуры, и равновесие сдвигается в сторону исходных веществ.

Кроме того, из сравнения уравнений (5.37) и (5.38) следует:

$$\dots \quad (5.40)$$

Прежде чем анализировать, заметим, что молярный объём реакции равен изменению объёма смеси в ходе реакции в расчете на единицу химической переменной:

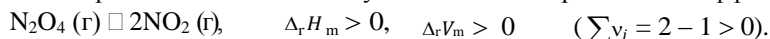
Так как объём смешения обычно мал (или вовсе равен нулю), то эта величина является практически постоянной (не меняется в ходе реакции) и определяется молярным объёмом продуктов реакции и исходных веществ. В смеси идеальных газов, как обсуждалось в разделе 5.2, парциальные молярные объёмы компонент равны молярному объёму смеси. Поэтому для реакции в смеси идеальных газов справедливо

То есть, знак молярного объёма реакции в смеси газов определяется суммой стехиометрических коэффициентов. Если сумма положительна, то молярный объём реакции положителен (объём увеличивается в ходе реакции). Если отрицательна, то – наоборот.

Вернемся к анализу (5.40). Знаменатель дроби в правой части (5.40) всегда положителен (вторая производная G по ξ положительна). Так как перед дробью стоит знак минус, то знак производной $(\partial \xi / \partial T)_p$ противоположен знаку молярного объёма реакции. Если молярный объём реакции положителен, то производная $(\partial \xi / \partial T)_p$ отрицательна. С увеличением давления химическая переменная уменьшается, и равновесие сдвигается в сторону исходных веществ. Если молярный объём реакции отрицателен, то производная положительна. С увеличением давления химическая переменная увеличивается, и равновесие смещается в сторону продуктов.

Результаты этого анализа можно обобщить утверждением, которое известно как **принцип Ле Шателье** или Ле Шателье–Брауна. Именно, *если на систему, находящуюся в химическом равновесии, оказывается внешнее воздействие, то её равновесный состав изменяется так, что результат этого воздействия сдерживается (ослабляется).*

Смысл утверждения можно пояснить следующим примером. Предположим, речь идёт о равновесии эндотермической реакции в газовой фазе с положительной суммой стехиометрических коэффициентов:



Предположим, далее, что к системе подведено некоторое количество теплоты, после чего система изолирована. Если бы равновесие не сместилось, то температура увеличилась бы на величину ΔT . Если бы равновесие сместилось вправо, то температура изменилась бы на величину $\Delta T - \delta T$, где δT – уменьшение температуры вследствие эндотермичности прямой реакции. Если бы равновесие сместилось влево, то температура изменилась бы на величину $\Delta T + \delta T$, где δT – увеличение температуры вследствие экзотермичности обратной реакции. По принципу Ле Шателье (и согласно анализу уравнения 5.39), равновесие должно сместиться вправо ($\Delta T - \delta T$), так как это смещение противодействует результату внешнего воздействия.

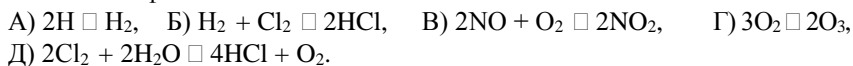
Предположим теперь, мы уменьшили объём той же системы, находящейся в равновесии, при постоянной температуре. Если бы равновесие не сместилось, то давление увеличилось бы на величину Δp . Если бы равновесие сместилось вправо, то давление увеличилось бы на величину $\Delta p + \delta p$, где δp – дополнительное увеличение давления вследствие положительного молярного объёма прямой реакции. Если бы равновесие сместилось влево, то давление увеличилось бы на величину $\Delta p - \delta p$, где δp – уменьшение давления вследствие отрицательного молярного объёма обратной реакции. По принципу Ле Шателье (и согласно анализу уравнения 5.40), равновесие должно сместиться влево ($\Delta p - \delta p$), так как в этом направлении сдерживается внешнее воздействие.

Применение принципа Ле Шателье требует, однако, большой осмотрительности, так как он является слишком "свободным" обобщением, и в конкретных случаях может толковаться по-разному. С другой стороны, математический анализ, приведённый выше, касается только закрытых систем. Особая осторожность нужна, когда речь идёт об изменении содержимого системы (открытая система).

Например, предположим, в ту же равновесную систему, которую мы рассматривали выше, добавлен инертный газ (газ, не участвующий в реакции). Общее давление в системе увеличилось, но принцип Ле Шателье применить нельзя, потому что не ясно, в чём заключается воздействие давления инертного газа на равновесие. С другой стороны, наш анализ касался только закрытой системы. Правильный ответ можно получить из следующих соображений. Общее давление увеличилось из-за введения нового компонента, но объём системы и количества реагирующих компонент не изменились. Так как $p_i = n_i RT/V$, то парциальные давления участников реакции остались прежними. То есть, состав равновесной смеси не меняется, по крайней мере, если газовая смесь является идеальной.

Упражнения

Составьте выражения для практических констант равновесия на основе давления следующих гомогенных реакций в газовой фазе:



В равновесной системе $\text{I}_2 (\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{I} (\text{г})$ при 1400°C было измерено парциальное давление $\text{I}_2 (\text{г})$ 28.1 торр и общее давление йода 36.0 торр. Вычислите константы K_p и K_c .

Вычислите константу равновесия $\text{PCl}_3 (\text{г}) + \text{Cl}_2 (\text{г}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5 (\text{г})$ при 700 К, если известна стандартная константа 0.0408 при 500 К и стандартная энтальпия реакции при этой температуре $-69.8 \text{ кДж моль}^{-1}$.

Вычислите молярную энтальпию реакции, если известно, что её константа равновесия увеличивается в 2 раза при увеличении температуры от 300 до 400 К.

В реактор поместили одинаковые количества $n_0 = 1.00$ моль веществ $\text{CO} (\text{г})$ и $\text{H}_2 (\text{г})$, и смесь нагревали при 500 К до установления равновесия при общем давлении 30 бар. Определите равновесное количество метанола, образовавшегося по уравнению $\text{CO}_2 (\text{г}) + 2\text{H}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} (\text{г})$. Константа равновесия K_p равна $3.23 \times 10^{-3} \text{ бар}^{-2}$ при этой температуре.

Тест

Выберите правильный ответ на вопрос "В каком направлении сместится равновесие реакции в газовой фазе $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{HCl} + \text{O}_2$ при изотермическом увеличении общего давления равновесной смеси ?":

а) В сторону продуктов, б) В сторону исходных веществ, в) Не сместится

Отметьте неправильные утверждения, если они есть, среди следующих:

а) Константа K^\ominus всегда безразмерна б) Константа K_p всегда безразмерна в) Константа K_p не может быть безразмерной г) Константа K_x (на основе мольной доли) не может быть безразмерной

Какие из следующих утверждений неправильны?:

а) Константа K^\ominus обратной реакции является обратной величиной константы K^\ominus прямой реакции.

б) Умножение стехиометрических коэффициентов на 2 приводит к увеличению константы K^\ominus в два раза.

в) Константа K^\ominus равновесия данной реакции является функцией температуры, но не зависит начального состава реакционной смеси.

Какие из следующих утверждений правильны?:

- а) Если стандартная энергия Гиббса $\Delta G_{r,m}^{\ominus}$ реакции больше нуля, то при данных T и p она не может идти
- б) В любой закрытой системе, над которой не выполняются никакие виды работы кроме работы изменения объёма, энергия Гиббса всегда достигает минимума при равновесии
- в) В любой закрытой системе, при равновесии энтропия имеет максимальное значение.
- Правильно или неправильно?:
- а) Если энтальпия реакции положительна, то K^{\ominus} должна увеличиваться с ростом температуры.
- б) В случае реакции в смеси идеальных газов K^{\ominus} не зависит от температуры.
- 5.5. Правильно или неправильно?:
- а) Если энтальпия реакции положительна, то K^{\ominus} должна увеличиваться с ростом температуры.
- б) В случае реакции в смеси идеальных газов K^{\ominus} не зависит от температуры.

Электрическая проводимость

Электролитами называют такие вещества, которые при растворении в растворителе (обычно в воде), образуют ионы, благодаря которым раствор способен проводить электрический ток

Измерения электрической проводимости предоставляют простой и надежный метод исследования поведения ионов электролита в растворе. Поэтому рассмотрим прежде всего электрическую проводимость и начнем с некоторых определений, имеющих отношение к этому.

Как известно, согласно закону Ома, количество электричества, протекающего в единицу времени в данной среде (электрический ток I), прямо пропорционально разности электрических потенциалов $\Delta\varphi$ на пути прохождения, и обратно пропорционально электрическому сопротивлению этой среды:

$$I = \Delta\varphi/R \quad (6.1)$$

Электрическое сопротивление проводника тока зависит от его геометрических параметров. Оно пропорционально длине l и обратно пропорционально площади поперечного сечения S :

$$R = \rho l/S \quad (8.2)$$

где ρ – удельное сопротивление, то есть сопротивление проводника с единичной длиной и единичной площадью поперечного сечения. Обратная величина сопротивления называется **электрической проводимостью**, L :

$$L = \frac{1}{R} = \frac{S}{\rho l} = \kappa \frac{S}{l} \quad (8.3)$$

где коэффициент κ (обратная величина удельного сопротивления) называется **удельной проводимостью**. Единицей СИ проводимости является сименс (См) или обратная величина ома (Ом). Единица СИ удельной проводимости является $(\text{Ом м})^{-1}$ или (См/м) .

Для измерений проводимости растворов используются ячейка, в которой два электрода погружены в раствор. Ячейка характеризуется отношением расстояния между электродами к их площади (которые должны быть равны у обоих). Это отношение, l/S , называется константой ячейки. В действительности, расстояние и площадь не измеряют. В место этого константу ячейки находят из калибровочных измерений в растворах с точно известной удельной проводимостью (обычно растворы хлорида калия).

Хотя удельная проводимость может быть определена легко (из известной константы ячейки и измеренной проводимости), она является не самой удобной характеристикой способности раствора проводить ток. Так, удельная проводимость растворов одного и того же электролита с разными концентрациями оказывается разной, так как данный объем раствора (между электродами) содержит разные количества ионов. Поэтому отдаётся предпочтение **молярной проводимости**, определяемой как отношение удельной проводимости к концентрации электролита:

$$\Lambda = \kappa/c \quad (6.4)$$

Концентрация электролита вычисляется в электрохимии не всегда самым простым способом. Часто нас интересует проводимость одного моля заряда данного электролита в единице объема, а не одного моля формульной единицы. Например, если речь идет об электролитах Na_2SO_4 , MgSO_4 , AlCl_3 , то нам удобнее рассматривать электрическую проводимость одного моля $1/2\text{Na}_2\text{SO}_4$, $1/2\text{MgSO}_4$, и $2/3\text{AlCl}_3$, соответственно. В этом случае в (6.4) используется молярная концентрация $1/2\text{Na}_2\text{SO}_4$, $1/2\text{MgSO}_4$, и $2/3\text{AlCl}_3$, соответственно, а получаемая величина называется молярной проводимостью $1/2\text{Na}_2\text{SO}_4$, $1/2\text{MgSO}_4$, и $2/3\text{AlCl}_3$. (В прошлом, такую проводимость называли эквивалентной, а соответствующую концентрацию – нормальностью). Единицы измерения СИ молярной проводимости $\text{Ом}^{-1} \text{ м}^2 \text{ моль}^{-1}$ или $\text{См м}^2/\text{моль}$.

Можно было бы ожидать, что удельная электрическая проводимость пропорциональна концентрации, а молярная – не зависит от нее. Однако точные измерения показывают, что это не так. Молярная проводимость растворов всех электролитов растет, более или менее сильно, при разбавлении (то есть, при уменьшении концентрации). Экспериментальные данные согласуются с эмпирическим уравнением, которое называют **уравнением Кольрауша** или "закон квадратного корня":

$$\Lambda = \Lambda_0 - B \sqrt{c} \quad (6.5)$$

где Λ_0 – молярная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении (**предельная молярная проводимость**), то есть, величина Λ , которая достигается при $c \rightarrow 0$. Коэффициент B является положительной величиной, разной у разных электролитов. Таким образом, величина Λ_0 находится из графика зависимости Λ от \sqrt{c} экстраполяцией графика к $c = 0$, а величина B – как коэффициент наклона графика.

Степень и константа диссоциации

Уравнение (6.5) является эмпирическим и приближенным. Оно сравнительно хорошо выполняется для **сильных электролитов** (то есть, электролитов, которые в воде диссоциируют практически нацело), и плохо для **слабых электролитов** в области самых низких концентраций (**слабые** – которые диссоциируют только частично). Согласно Аррениусу, зависимость молярной проводимости от концентрации объясняется тем, что с увеличением разбавления степень диссоциации растет и приближается к единице при бесконечном разбавлении. Под степенью диссоциации понимается отношение числа формульных единиц электролита, распавшихся на ионы, к общему числу формульных единиц растворенного электролита. Согласно Аррениусу, для данной концентрации эта величина может быть определена из измерений проводимости:

$$\alpha = \Lambda / \Lambda_0 \quad (6.7)$$

Благодаря этому можно из данных по электрической проводимости определить константу слабой одноосновной кислоты. Например, если речь идет о кислоте HA , то при её кислотной диссоциации $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, то при равновесии концентрации H^+ и A^- равны αc (каждого из этих ионов), а концентрация молекулярной (недиссоциированной) при равновесии равна $c(1 - \alpha)$. То есть,

$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{c^2 \alpha^2}{c(1 - \alpha)} = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Комбинируя с (6.7) получается

$$K_c = \frac{c \Lambda^2}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)} \quad (6.8)$$

Это уравнение называется **законом разведения Оствальда**. Для нахождения параметров этого уравнения из экспериментальных измерений, его обычно преобразуют к виду:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{\Lambda c}{K_c \Lambda_0^2}$$

Из уравнения в этой форме видно, что если экспериментальные данные нанести на график в координатах $(\Lambda c, 1/\Lambda)$, то из него можно найти обратную величину произведения $K_c \Lambda_0^2$, по угловому коэффициенту графика, а обратную величину Λ_0 можно найти из пересечения графика с осью ординат при $\Lambda c = 0$.

Ионная проводимость и подвижность ионов

Анализ результатов измерений для разных электролитов приводит к выводу, что предельная молярная проводимость данного электролита может быть представлена как сумма предельных проводимостей ионов, на которые диссоциирует электролит, то есть катионов и анионов. Это утверждение называется **законом Кольрауша независимого движения ионов**. Например, для электролита, который диссоциирует на 1 катион и 1 анион этот закон имеет следующее выражение

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

где $\lambda_0^+ + \lambda_0^-$ и $\lambda_0^+ + \lambda_0^-$ – предельные проводимости катиона и аниона, соответственно. Для раствора электролита, одна формульная единица которого диссоциирует на ν_+ катионов и ν_- анионов, тот же закон имеет вид:

$$\Lambda_0 = \nu_+ \lambda_0^+ + \nu_- \lambda_0^-$$

Величины предельной проводимости ионов не могут быть измерены, они выводятся из данных о предельных молярных проводимостях электролитов. Эти величины являются постоянными в том смысле, что предельная проводимость данного иона не зависит от того, с каким анионом он находится в электролите. Для температуры 25 °С и для растворителя – воды – они публикуются в справочниках физико-химических величин.

Предполагается, что закон независимого движения ионов справедлив не только для предельного разбавления, но и для не слишком концентрированных растворов.

В общем случае, проводимости катиона и аниона данного электролита не равны. Поэтому при движении ионов, катионы и анионы любого электролита переносят разные доли электричества. Для выражения этого количественно, существует специальная величина, называемая числом переноса данного иона. Оно определяется как доля всего заряда, которая переносится ионами данного вида. Для катионов и анионов число переноса выражается так:

$$\text{для бесконечного разбавления} \quad t_+ = \frac{\nu_+ \lambda_0^+}{\Lambda} \quad , \quad t_- = \frac{\nu_- \lambda_0^-}{\Lambda}$$

$$\text{для произвольной концентрации} \quad t_+ = \frac{\nu_+ \lambda_+}{\Lambda} \quad , \quad t_- = \frac{\nu_- \lambda_-}{\Lambda}$$

Разумеется, транспортные числа зависят от концентрации.

Объяснение разной способности ионов переносить электрический ток следует из рассмотрения микроскопического механизма проводимости. При измерении электрической проводимости раствор электролита находится во внешнем электрическом поле, с некоторой напряженностью E . Благодаря этому ионы движутся в направлениях, которые определяются их зарядами. При наложении поля на них действует сила qE , где q – заряд иона. Эта сила заставляет ионы двигаться с ускорением, соответственно второму закону Ньютона. Однако, при движении в среде растворителя на ионы действует так же противоположно направленная сила вязкого трения, которая пропорциональна скорости движение с коэффициентом пропорциональности f – коэффициентом трения. Таким образом, общая сила, действующая на ион, равна:

$$\text{сила} = qE - fv.$$

Так как электрическая сила не зависит от скорости движения, а сила трения растет с увеличением скорости, то при достижении некоторой, достаточно большой скорости движения, общая сила становится равной нулю: $0 = qE - fv$. После этого ионы движутся в электрическом поле с постоянной скоростью, которая называется скоростью установившегося движения (или скоростью стационарного движения). Из предыдущего уравнения следует для установившегося движения:

$$\frac{v}{E} = \frac{q}{f}$$

Отношение скорости движения заряженных частиц к напряженности электрического поля называют **подвижностью ионов**, u :

$$u \equiv \frac{v}{E}$$

С другой стороны, количество электричества q , которое переносится одним ионом (заряд иона), равно, очевидно, произведению зарядового числа иона на элементарный заряд (заряд протона, или положительный заряд электрона), $q = ze$. Если мы ограничимся рассмотрением движения шарообразных ионов, для которых $f = 6\pi\eta r$, где r – радиус по уравнению Стокса, то получится уравнение для подвижности ионов

$$u = \frac{ze}{f} = \frac{ze}{6\pi\eta r}$$

Мы можем так же связать подвижность ионов с из молярной проводимостью по уравнениям

$$\lambda_+ = u_+ z_+ F, \quad \lambda_- = u_- z_- F$$

где F – постоянная Фарадея (количество электричества одного моля электронов) и тогда получим

$$\lambda_+ = \frac{z_+^2 e F}{6\pi\eta r_+}, \quad \lambda_- = \frac{z_-^2 e F}{6\pi\eta r_-} \quad (6.9)$$

Из этих уравнений видно, от чего зависят проводимость ионов и их подвижность в электрическом поле. Они обратно пропорциональны вязкости растворителя. Чем больше вязкость, тем меньше проводимость и подвижность. Для электролитов в данном растворителе с данной вязкостью, эти величины пропорциональны квадрату зарядового числа. То есть, они тем больше, чем больше заряд иона. Наконец, они обратно пропорциональны радиусу ионов. Экспериментальные значения предельных проводимостей ионов хорошо согласуются с тем, что касается влияния вязкости растворителя и заряда ионов. Однако, связь между радиусом и проводимостью не так проста, как это могло бы касаться. Из структурных исследований кристаллических ионных веществ известно, что радиус катионов металлов, в общем, уменьшается с уменьшением порядкового номера в пределах каждой подгруппы периодической системы Менделеева. Так, радиусы катионов щелочных металлов уменьшаются в последовательности $Cs > Rb > K > Na > Li$, щелочноземельных – в последовательности $Ba > Sr > Ca > Mg > Be$. Однако предельные проводимости этих ионов обнаруживают точно противоположный порядок изменения с изменением кристаллографического радиуса. То есть, из уравнений следует, что катионы Li и Be должны иметь наибольшую подвижность и наибольшую ионную проводимость в соответствующих рядах, но в действительности они показывают наименьшую подвижность и наименьшую проводимость.

Объяснение этого следует из того факта, что ионы, в силу своего электрического заряда, имеют электрическое поле вокруг них. Окружающие их молекулы растворителя – воды – имеют собственный дипольный момент и некоторую поляризуемость. На атоме кислорода отрицательный заряд, на атомах водорода – положительные заряды (в целом, конечно, молекула воды нейтральна). Из-за этого молекулы воды, находящиеся вблизи иона, ориентируются соответственным образом и притягиваются к иону. В результате вокруг иона образуется гидратная оболочка (рис. 6.1). Это явление называется **гидратацией**. Вокруг иона образуется, образно говоря, "шуба" из молекул воды. При движении во внешнем электрическом поле, ион вынужден "тащить" за собой эту "шубу". Чем меньше кристаллографический радиус иона и чем больше его заряд, тем прочнее он удерживает молекулы воды в гидратной оболочке и тем более число молекул воды он вынужден "тащить" за собой при движении. Таким образом, в растворе ионы имеют эффективный радиус, который тем больше, чем меньше радиус "голого" иона (при данном заряде). Эффективный радиус, который имеет ион в растворе, называется **гидродинамическим радиусом**. Как должно быть ясно из этого обсуждения, гидродинамический радиус иона тем больше, чем меньше его кристаллографический радиус. Естественно, в уравнении (6.9), находится именно гидродинамический радиус. Поэтому подвижности ионов и их проводимости увеличиваются с увеличением кристаллографического радиуса.

Этой закономерности подчиняются большинство ионов, за исключением H^+ (протон) и OH^- (гидроксид ион). Эти ионы имеют очень малые кристаллографические радиусы и должны были бы иметь очень низкую подвижность. Однако, они имеют аномально высокую подвижность и ионную проводимость (особенно протон). Объяснение этого следует из специального механизма проводимости этими ионами, который называется **механизмом Гроттуса**, или эстафетным механизмом.

С одной стороны, эти ионы фактически принадлежат растворителю и связаны с его молекулами равновесием $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$. С другой стороны, ион H^+ имеет настолько малый размер (фактически H^+ является элементарной частицей – протоном), что он не существует как отдельная частица в растворе, а глубоко "впивается" в электронную оболочку молекулы воды или иона OH^- . По Гроттосу ион H^+ не движется как индивидуальная частица, а передается эстафетой: в кислой среде от иона H_3O^+ по цепочке молекул воды через водородные связи (рис. 6.2А), а в щелочной среде – от молекулы воды протон передается OH^- иону, что равносильно перемещению отрицательного заряда по цепочке молекул в противоположном направлении без физического движения частицы OH^- (рис. 6.2Б).

Законы термодинамики, рассмотренные в главах 2...6, в равной степени применимы к растворам электролитов и неэлектролитов, но некоторые их результаты принимают специфический вид в связи с диссоциацией растворенного вещества на ионы.

Коллигативные свойства растворов электролитов зависят от числа ионов в растворе. Например, мы должны ожидать, что понижение температуры замерзания раствора 0.01 моль кг^{-1} NaCl в два раза больше, чем то же для раствора 0.01 моль кг^{-1} сахарозы, предполагая что соль диссоциирована полностью. Для не полностью диссоциированных (слабых) электролитов более сложно. Для этого применяется специальная величина, называемая изотоническим множителем или множителем Вант Гоффа i , как отношение действительного числа частиц в растворе (включая ионы и недиссоциированные молекулы) к числу формульных единиц растворенного вещества, которые мы рассматриваем как молекулы. Если одна формульная единица распадается на общее число ионов v : $v = v_+ + v_-$

то число недиссоциированных молекул при равновесии окажется равно $N(1 - \alpha)$, где N – общее число молекул, а число ионов составит $Nv\alpha$. Тогда множитель Вант Гоффа получает следующее выражение через степень диссоциации:

$$i = \frac{N(1 - \alpha) + Nv\alpha}{N} = 1 + \alpha(v - 1)$$

Реальную концентрацию частиц в растворе можно получить из формальной (вычисленной через формульные молекулы электролита). Соответственно, формулы для коллигативных свойств идеально разбавленных растворов должны быть исправлены на этот множитель:

осмотическое давление:	$\Pi = icRT$
понижение температуры замерзания	$\Delta T(\text{т.з}) \approx -iK_{\text{cryo}}m_B$
повышение температуры кипения	$\Delta T(\text{т.к}) \approx iK_{\text{ebu}}m_B$

Заметим, что в случае сильных электролитов, когда $\alpha = 1$, множитель Вант Гоффа равен стехиометрическому числу ионов, получающихся из формульной единицы электролита, $i = v$. Поэтому для сильных электролитов те же уравнения имеют вид: $\Pi = vcRT$, $\Delta T(\text{т.з}) \approx -vK_{\text{cryo}}m_B$, $\Delta T(\text{т.к}) \approx vK_{\text{ebu}}m_B$.

Химический потенциал сильного электролита в растворе раскладывается на сумму химических потенциалов ионов.

$$\mu = v_+\mu_+ + v_-\mu_-$$

Для очень низких концентраций, когда раствор можно рассматривать как идеально разбавленный, это химические потенциалы ионов имеют вид:

$$\mu_+ = \mu_+^\ominus + RT \ln m_+ \quad \text{и} \quad \mu_- = \mu_-^\ominus + RT \ln m_-$$

причем моляльности ионов связаны с общей моляльностью электролита соотношениями $m_+ = v_+m$ и $m_- = v_-m$. Таким образом, для химического потенциала электролита получается: $\mu = (v_+ \mu_+^\ominus + v_- \mu_-^\ominus) + RT \ln m_+^{v_+} m_-^{v_-}$

Средней моляльностью ионов в растворе называется величина:

$$m_{\pm} \equiv (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{1/v} \quad \text{или} \quad m_{\pm} = \sqrt[v]{m_+^{v_+} m_-^{v_-}}$$

С этим определением выражение для μ становится:

$$\mu = (v_+ \mu_+^\ominus + v_- \mu_-^\ominus) + vRT \ln m_{\pm}$$

Средняя ионная моляльность может быть так же выражена через моляльность формульных единиц электролита:

$$m_{\pm} = [(v_+m)^{v_+} (v_-m)^{v_-}]^{1/v} = m[(v_+^{v_+})(v_-^{v_-})]^{1/v}$$

В отличие от растворов неэлектролитов, растворы электролитов обнаруживают свойства идеально разбавленных растворов только при очень низких концентрациях, обычно менее приблизительно 0.001 моль дм^{-3} . Существенные отклонения от идеальности наблюдаются даже в области умеренных разбавлений. Это объясняется следующим образом. Энергия межмолекулярных взаимодействий между незаряженными молекулами зависит от расстояния между r ними обратно пропорционально 6 степени r . Однако энергия Кулоновского взаимодействия между ионами зависит от расстояния между ними обратно пропорционально первой степени r . То есть, взаимодействия между ионами являются дальнедействующими и проявляются даже тогда, когда ионы находятся на значительном расстоянии друг от друга, как это есть в разбавленных растворах. По этой причине коэффициенты активностей электролитов нельзя принять равными единице в большинстве реальных растворов, за исключением только очень разбавленных или при очень термодинамических грубых расчетах.

По аналогии со средней ионной моляльностью, мы можем рассматривать среднюю ионную активность:

$$a_{\pm} \equiv (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{1/v} \quad \text{или} \quad a_{\pm} = \sqrt[v]{a_+^{v_+} a_-^{v_-}}$$

вычисляемую из активностей индивидуальных ионов. Средняя ионная активность и средняя ионная моляльность связаны между собой средним ионным коэффициентом активности, то есть: $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$, где

$$\gamma_{\pm} \equiv (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v}$$

Тогда химический потенциал реального раствора электролита имеет выражения:

$$\mu = (v_+ \mu_+^\ominus + v_- \mu_-^\ominus) + vRT \ln a_{\pm} = (v_+ \mu_+^\ominus + v_- \mu_-^\ominus) + RT \ln a^v = (v_+ \mu_+^\ominus + v_- \mu_-^\ominus) + RT \ln a$$

где активность электролита, a , связана со средней ионной активностью:

$$a = a_{\pm}^v$$

Величины среднего ионного коэффициента активности определяют экспериментально различными методами, к которым относится понижение температуры замерзания, осмотическое давление, давление насыщенного пара растворителя и измерения ЭДС, что обсуждается в дальнейшем. Зная среднюю ионную моляльность и средний коэффициент активности можно вычислить среднюю ионную активность и из неё химический потенциал электролита в растворе. Кроме этого, для разбавленных растворов электролитов была разработана теория межйонных взаимодействий, которая позволяет вычислять средние ионные коэффициенты активности и коэффициенты активности индивидуальных ионов в разбавленных растворах. Эта теория носит название **теории Дебая-Хюккеля**. Согласно ей, логарифм коэффициента активности зависит от **ионной силы** I раствора электролита, которая определяется следующим образом:

$$\text{ионная сила на основе моляльности: } I_m = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

$$\text{ионная сила на основе концентрации: } I_c = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

причем суммирование распространяется по всем ионам в растворе.

Для очень разбавленных растворов ($I_c < 0.01$ моль дм⁻³) упомянутая зависимость имеет вид:

$$\lg \gamma_{+} = -Az_{+}^2 \sqrt{I}; \quad \lg \gamma_{-} = -Az_{-}^2 \sqrt{I}; \quad \lg \gamma_{\pm} = -A/z_{+} z_{-} / \sqrt{I}$$

где A – константа, величина которой зависит от свойств растворителя и температуры, но не зависит от концентрации электролита или его природы. Если растворитель – вода, и температура равна 25 °С, то $A = 0.5092$ (дм³ моль⁻¹)^{1/2}. Это уравнение носит название **предельного закона Дебая Хюккеля**. Как видно из этого уравнения, коэффициенты активности электролита в очень разбавленных растворах зависят только от ионной силы и заряда ионов, но не зависят от индивидуальности электролита. То есть, при одной и той же ионной силе, электролиты, например, MgCl₂ и Ca(OH)₂ должны иметь одинаковые коэффициенты активности. Это согласуется с действительностью, но только при значениях ионной силы меньше приблизительно 0.01 моль дм⁻³. При более высоких концентрациях (и ионных силах), коэффициенты активности зависят от природы электролита, в частности от радиусов ионов, на которые распадается электролит. Вплоть до ионной силы приблизительно 0.1 моль дм⁻³ их можно вычислить по **расширенному закону Дебая Хюккеля**:

$$\lg \gamma_{+} = -\frac{Az_{+}^2 \sqrt{I}}{1 + Br_{+} \sqrt{I}}; \quad \lg \gamma_{-} = -\frac{Az_{-}^2 \sqrt{I}}{1 + Br_{-} \sqrt{I}}, \quad \lg \gamma_{\pm} = -\frac{A/z_{+} z_{-} / \sqrt{I}}{1 + Br_{\pm} \sqrt{I}}$$

где B – константа, зависящая от свойств растворителя (при 25 °С $B = 0.3301$ (дм^{3/2} моль^{-1/2} Å⁻¹ для растворителя воды, Å – ангстрем, 10⁻¹⁰ м), а r – кристаллографический радиус иона. К сожалению, индивидуальные кристаллографические радиусы ионов, в действительности, точно не известны, так как для кристаллических структур определены только межъядерные расстояния. Любая из современных систем радиусов ионов основана на произвольном выборе радиуса по крайней мере одного иона, на основе которой вычисляются относительные радиусы всех других ионов. С другой стороны, обычные величины радиусов ионов таковы, что произведение Br в знаменателе правой части уравнения приблизительно равна 1 для большинства ионов. На основании этого расширенный закон Дебая Хюккеля часто применяют в виде:

$$\lg \gamma_{+} = -\frac{Az_{+}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}; \quad \lg \gamma_{-} = -\frac{Az_{-}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad \lg \gamma_{\pm} = -\frac{A/z_{+} z_{-} / \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Теоретические уравнения Дебая Хюккеля могут быть применены для исследования растворимости электролитов, в частности, в воде. В общем случае, растворимость зависит от температуры, диэлектрической проницаемости растворителя, ионной силы и других характеристик среды. Здесь, однако, мы сосредоточимся на влиянии ионной силы.

Рассмотрим, в первую очередь, растворимость электролита типа MA, такого как AgCl. Равновесие растворимости имеет вид:



Термодинамическая константа равновесия растворимости равна

$$K_S^{\ominus} = a_{+} a_{-}$$

Эта константа называется **произведением растворимости** и, иногда, обозначается ПР. Так как для активностей ионов можно записать:

$$a_{+} = \gamma_{+} m_{+}, \quad a_{-} = \gamma_{-} m_{-}$$

то получается

$$K_S^{\ominus} = \gamma_{+} m_{+} \gamma_{-} m_{-} = \gamma_{+} \gamma_{-} K_S = \gamma_{\pm}^2 K_S$$

где K_S – практическая константа растворимости, или практическое произведение растворимости. Мы можем найти связь между практическим произведением растворимости и растворимостью, которую обозначим S :

$$K_S = m_{+} m_{-} = S^2, \text{ откуда следует } K_S^{\ominus} = \gamma_{\pm}^2 S^2$$

или

$$S = \frac{\sqrt{K_S^{\ominus}}}{\gamma_{\pm}}$$

Таким образом, растворимость обратно пропорциональна коэффициенту активности. По уравнению Дебая Хюккеля, в разбавленных растворах коэффициент активности уменьшается с увеличением ионной силы. Поэтому растворимость электролита увеличивается с увеличением ионной силы.

Для электролита, диссоциирующего в растворе на ν катионов и анионов, выражение для произведения растворимости имеет вид:

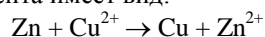
$$K_S^{\ominus} = m_+^{\nu_+} m_{-}^{\nu_-} \gamma_{\pm}^{\nu} = (\nu_+ S)^{\nu_+} (\nu_- S)^{\nu_-} \gamma_{\pm}^{\nu}$$

Гальванические элементы

Окислительно-восстановительной (или редокс) реакцией называется любая реакция, при которой электроны переходят от частиц одного вещества к частицам другого. Вещество, теряющее электроны, окисляется, и его называют восстановителем. Вещество приобретающее электроны, восстанавливается и его называют окислителем. Когда такая реакция происходит в смеси веществ, например в растворе, то она не сопровождается упорядоченным током электронов. Их переход осуществляется на микроскопическом уровне и происходит хаотически. Однако в электрохимии перенос электронов одного вещества к другому осуществляют через электрическую цепь, с помощью устройства, называемого **электрохимической ячейкой или элементом**. Она всегда состоит из двух полужеек, соединенных вместе. Простейшая полужеечка состоит из металла в виде пластины или проволоки, погруженного в водный раствор, содержащий катионы этого металла, причем металл и его ионы находятся в окислительно-восстановительном равновесии, которое называют электродной реакцией. Электродом называют проводник электронов, находящийся в контакте с раствором электролита. Этот термин иногда применяют ко всей полужеечке.

Примером полной ячейки является устройство, состоящее из медной и цинковой пластин (электродов), погруженных в соответствующие растворы CuSO_4 и ZnSO_4 (рис. 4.1). Это устройство было впервые изобретено как автономный источник питания для телеграфа, двумя исследователями – Даниэлем в Англии и, независимо от него, Якоби в России. Соответственно, это устройство называется элементов Даниэля-Якоби (или наоборот, Якоби-Даниэля).

В результате работы этого элемента, на цинковом электроде образуются и переходят в раствор ионы цинка, $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$, причем электроны остаются на металлическом цинке, а на медном электроде разряжаются ионы меди и осаждается металлическая медь $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$, причем медный электрод обедняется электронами. Если концы электродов соединить проводником электричества (проводником первого рода), а растворы соединить мостиком, по которому могут перемещаться ионы электролита, то получится замкнутая электрическая цепь. Во внешней цепи электроны переходят от цинкового электрода к медному, тогда как через мостик переходят ионы: избыточные катионы из раствора сульфата цинка в раствор сульфата меди, или избыточные анионы из раствора сульфата меди в раствор сульфата цинка. Суммарная реакция элемента имеет вид:

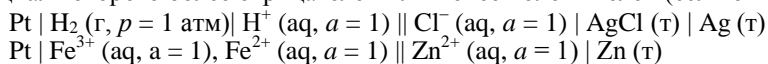


Пока протекает эта реакция, существует разность потенциалов $\Delta\varphi$ между электродами. Она меняется по мере изменения состава растворов. Если во внешнюю цепь включить ЭДС с противоположным направлением разности потенциалов (то есть, плюс к плюсу и минус к минусу) и отрегулировать её значение так, чтобы электрический ток в цепи был равен нулю, то на электродах установится химическое равновесие. Если немного уменьшить внешнюю ЭДС, то будет проходить реакция $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$. Если немного увеличить внешнюю ЭДС, то будет протекать обратная реакция $\text{Cu} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$.

Элементы, в которых протекает самопроизвольная реакция, называются **гальваническими**. В таких ячейках электроны направляются от электрода с более низким потенциалом (анода, на котором происходит окисление) к электроду с более высоким потенциалом (катода, на котором происходит восстановление). Если реакция протекает в противоположном направлении в результате действия внешнего источника ЭДС, то ячейка называется **электролитической**. Различие между этими типами существенно. Гальванический элемент может совершать работу над окружающей средой, превращая химическую энергию в электрическую, тогда как для работы электролитического элемента внешняя среда выполняет работу над элементом. Разумеется, в электролитической ячейке катод и анод меняются местами.

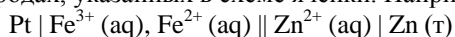
Электроды полужеек могут иметь разные конструкции. Различают следующие виды: 1) **электроды первого рода**, которые состоят из металла, погруженного в раствор содержащий катионы этого металла, 2) **электроды второго рода**, состоящие из металла, покрытого слоем трудно растворимой соли этого металла, и погруженного в раствор, содержащий анионы этой соли, 3) **электроды третьего рода**, состоящие из металла, покрытого двумя последовательными слоями трудно растворимых солей, 4) газовые электроды, которые иногда относят к электродам первого рода. Такой электрод представляет собой химически инертный металл (например, платина), погруженный в раствор электролита и омываемый газообразным веществом, которое находится в окислительно-восстановительном равновесии с жидким раствором электролита. 5) редокс электроды.

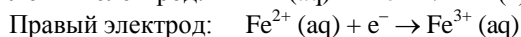
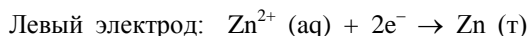
Для изображения электрохимических ячеек, вместо изображения их рисунком, принята схематическая запись с общепринятыми обозначениями. Любая граница раздела фаз, на которой предполагается наличие скачка электрического потенциала, изображается вертикальной линией. Солевой мостик, служащий для переноса ионов между растворами электролитов, изображается двойной вертикальной чертой. Компоненты одной фазы перечисляются через запятую. Ячейка записывается в последовательности слева направо начиная с электрода, потенциал которого более отрицателен или менее положителен (если он положительный). Например,



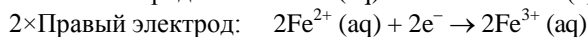
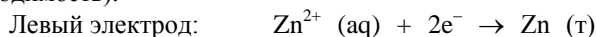
Компоненты растворов, в частности ионы, которые не принимают участие в окислительно-восстановительных реакциях на электродах, в схемах не указываются.

Общая электрохимическая реакция ячейки получается из записи полуреакций как реакций восстановления на электродах, указанных в схеме ячейки. Например:

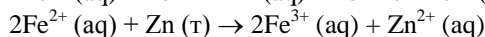
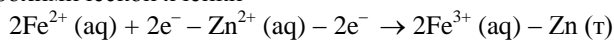




Затем число переносимых электронов в обеих полуреакциях уравнивается умножением (если в этом есть необходимость):



после чего полуреакцию левого электрода вычитают из полуреакции правого электрода, и получают реакцию электрохимической ячейки



Для вычисления ЭДС ячейки из электродных потенциалов (определение даётся ниже), повторяют те же действия с электродными потенциалами:

$$E (\text{ячейка}) = E (\text{правый электрод}) - E (\text{левый электрод})$$

Элементы, в которых бесконечно малое смещение от состояния равновесия приводит к обращению реакции на электродах, называются обратимыми, причем разность потенциалов, существующая при равновесии, называется электродвижущей силой, ЭДС. Более точно, электродвижущей силой называется предел разности потенциалов между электродами, который достигается при силе электрического тока в цепи, стремящейся к нулю:

$$E = \lim_{I \rightarrow 0} \Delta\phi.$$

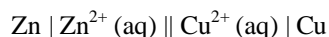
Выше уже упоминалось, как определяется ЭДС экспериментально. Для вычислений ЭДС разных комбинаций полужеек необходимо знать потенциалы электродов, составляющих ячейки. Эти величины не могут быть определены экспериментально. Вместо этого принята система стандартных электродных потенциалов, которые определяются так: Стандартным электродным потенциалом данной полужеечки называется стандартная ЭДС ячейки, составленной из данного электрода (данной полужеечки) и полужеечки водородного электрода. Водородный электрод (рис. 6.2) представляет собой платиновый проводник, который погружен в раствор водного раствора HCl и омываемый газообразным водородом. Электродная реакция, которая происходит на нем, имеет вид: $H^{+} (aq) + e^{-} \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 (г)$

Принято, что потенциал такого электрода равен нулю при стандартном состоянии участников этой реакции.

Стандартные электроды различных полужеек сведены в справочные в таблицы и указываются исключительно для реакций восстановления. При этом для электродного потенциала принята запись, при которой в скобках указывается через дробь сначала окисленная форма, а затем восстановленная форма. Например,

$$E^{\ominus} (Zn^{2+}/Zn) = -0.763 \text{ В}, E^{\ominus} (Cu^{2+}/Cu) = +0.337 \text{ В},$$

означает, что стандартный потенциал полуреакции $Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn$ равен -0.763 В при $25^{\circ}C$ (стандартное давление 1 атм), стандартный электродный потенциал полуреакции $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$ равен $+0.337 \text{ В}$. По указанным выше правилам элемент Даниэля-Якоби должен быть записан с цинковым электродом слева (так как его потенциал ниже потенциала медного электрода)



и для вычисления ЭДС ячейки следует из потенциала правого электрода вычесть потенциал левого:

$$E^{\ominus} (\text{ячейка}) = E^{\ominus} (Cu^{2+}/Cu) - E^{\ominus} (Zn^{2+}/Zn) = +0.337 - (-0.763) = 1.000 \text{ В}.$$

Термодинамика гальванического элемента

В главе 1 (уравнение 1.45) было получено фундаментальное уравнение термодинамики для энергии Гиббса в виде

$$dG = -SdT + Vdp + \delta w,$$

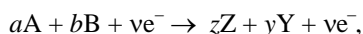
где δw – любая работа, выполняемая над системой, за исключением работы по изменению объёма. При работе гальванического элемента такая работа совершается. Она заключается в переносе электричества через внешнюю электрическую цепь ячейки. Однако, для обсуждения термодинамики элемента удобнее рассматривать не работу над системой, а работу системы над окружающей средой, w_{sys} . Для этой случая уравнение запишется:

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w_{sys},$$

Как известно, работа по переносу электрического тока равна произведению разности потенциалов на количество перенесенного электричества. Нас, конечно, интересует работа в обратимом процессе, когда разность потенциалов равна ЭДС. Тогда,

$$\delta w_{sys} = \Delta\phi dQ = EdQ$$

Количество перенесенного электричество зависит от степени прохождения реакции, то есть от химической переменной. Чтобы установить эту связь представим окислительно-восстановительную реакцию в общем виде:



где ν – стехиометрический коэффициент электронов, в сбалансированном уравнении окислительно-восстановительной реакции. Зная определение химической переменной (раздел 3), можно записать для количества электронов, переносимых в реакции: $dn_e = \nu d\xi$. Количество электричества dQ можно получить умножением количества электронов на постоянную Фарадея F (количество положительного электричества одного моля элементарных зарядов). Таким образом

$$dQ = Fdn_e = \nu Fd\xi$$

Тогда работа составит: $\delta w_{sys} = \Delta\phi dQ = EdQ = E\nu Fd\xi$

Отсюда следует: $dG = -SdT + Vdp - E\nu Fd\xi,$

Сравнивая это уравнение с полным дифференциалом G :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \xi} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} d\xi$$

находим, $(\partial G / \partial \xi)_{T, p} = -\nu F E$. Однако, по определению (глава 2), производная по химической переменной равна молярной энергии Гиббса реакции. Поэтому получился результат

$$\Delta_r G_m = -\nu F E.$$

Благодаря этому уравнению, измерив ЭДС гальванического элемента, можно вычислить молярную энергию Гиббса окислительно-восстановительной реакции, протекающей в нем. Другие молярные характеристики реакции так же можно выразить через ЭДС:

Так как $(\partial G / \partial T)_p = -S$, то:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_p = \left[\frac{\partial (-\nu F E)}{\partial T} \right]_p = -\nu F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S_m,$$

то есть:

$$\Delta_r S_m = \nu F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

Так как всегда $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, то

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = -\nu F E + \nu F T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \nu F [T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E]$$

С другой стороны, комбинируя с уравнением изотермы химической реакции (на примере реакции в элементе Даниэля-Якоби)

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}},$$

получается:

$$-\nu F E = -\nu F E^\ominus + RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}, \quad \text{или} \quad E = E^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}.$$

Последнее уравнение является **уравнением Нернста** в применении к рассматриваемому гальваническому элементу.

Величина E^\ominus представляет ЭДС, которую данный элемент имел бы, если бы все участники реакции находились в стандартном состоянии. Эту величину называют стандартной ЭДС элемента. Стандартной ЭДС соответствуют стандартные молярные характеристики реакции:

$$\Delta_r G_m^\ominus = -\nu F E^\ominus, \quad \Delta_r S_m^\ominus = \nu F \frac{dE^\ominus}{dT}, \quad \Delta_r H_m^\ominus = \nu F \left(T \frac{dE^\ominus}{dT} - E^\ominus \right)$$

Так как $\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$, где K^\ominus – термодинамическая константа равновесия, то $E^\ominus = \frac{RT}{\nu F} \ln K^\ominus$

Потенциметрическое измерение pH

Величиной pH (произносится "пэ аш") называется отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода в растворе. Из-за того что коэффициенты активности индивидуальных ионов точно не известны, на практике в качестве pH используется обычно величина отрицательного десятичного логарифма числа молей ионов водорода, содержащихся в 1 литре раствора:

$$pH = -\lg \left(\frac{[H^+]_{-3}}{\text{моль дм}^{-3}} \right)$$

где $[H^+]/\text{моль дм}^{-3}$ – число молей H^+ в 1 литре раствора.

Для измерения pH применяются различные методы. Совокупность этих методов называется pH-метрией. Наиболее точным методом является потенциметрия (от названия прибора – потенциометра, предназначенного для измерения разности потенциалов). В этом методе исследуемый раствор помещают в электрохимическую ячейку, состоящую из двух электродов. Один из них имеет потенциал, зависящий от активности ионов водорода; его принято называть измерительным или индикаторным электродом. Другой электрод, называемый электродом сравнения, должен иметь постоянный потенциал, не зависящий от состава исследуемого раствора. Обозначив измерительный электрод ИЭ и электрод сравнения ЭС, схему pH-метрической ячейки можно представить в виде:



Внутренний раствор солевого мостика, соединяющего электрод сравнения с исследуемым раствором, предназначен для поддержания постоянного потенциала электрода сравнения. ЭДС ячейки складывается из падений потенциала на каждой границе фаз, включая потенциал границы между электродом сравнения и внутренним раствором, потенциал жидкость-жидкостного соединения между исследуемым и внутренним раствором (двойная вертикальная черта в схеме) и потенциал границы измерительного электрода с исследуемым раствором. Если первые два потенциала действительно не зависят от pH исследуемого раствора, то теоретическая зависимость ЭДС ячейки от pH описывается уравнением

$$E = E' + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}} = E' - \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH} \quad (6.12)$$

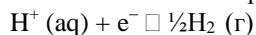
где E' – сумма всех потенциалов, не зависящих от pH исследуемого раствора. Это уравнение является уравнением Нернста в применении к pH-метрической ячейке. Зависимость ЭДС от pH в реальных измерительных ячейках принято представлять уравнением вида

$$E = E' - b \text{pH} \quad (6.13)$$

в котором коэффициент b называется водородной функцией или H^+ -функцией измерительного электрода. Иногда его называют так же электродной функцией. Если коэффициент b равен $RT \ln 10 / F$ точно, то говорят, что электрод имеет идеальную водородную функцию; если нет, то говорят, что его водородная функция отклоняется от теоретической.

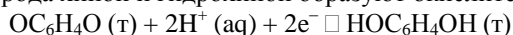
Практически, известны только четыре вида измерительных электродов для определения pH: водородный, хингидронный, сурьмяной и стеклянный.

Водородный электрод представляет собой платиновую пластину или проволоку с пористой поверхностью, омываемую током пузырьков газообразного водорода. В течение измерений ток водорода должен быть непрерывным, так чтобы поры поверхностного слоя пластины были постоянно насыщены водородом H_2 . Когда это устройство находится в исследуемом растворе, достигается окислительно-восстановительное равновесие между раствором, поверхностью платины и газообразным H_2 :



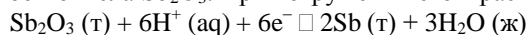
(электрон принадлежит металлической платине). Благодаря этому равновесию потенциал водородного электрода следует теоретическому уравнению (6.12) во всём диапазоне pH. Если он изготовлен и эксплуатируется правильно, он превосходит по точности измерений все остальные pH-метрические электроды. Кроме того, это – единственный электрод, пригодный для точных измерений в области $\text{pH} > 11$. Распространённость этого электрода в лабораториях, однако, ограничена сложностью конструкции (водородный электрод не производится коммерчески, он изготавливается в лабораториях штучно), а так же большим временем установления равновесного потенциала и трудностью обеспечения безопасности при работе с газом H_2 .

Хингидронный электрод основан на свойствах хингидрона – трудно растворимого эквимолекулярного соединения хинона $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$ с гидрохиноном $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{OH}$. В pH-метрической ячейке хингидрон находится в осадке в исследуемом растворе и приводится в контакт с платиновой или золотой проволокой, подсоединённой к внешней цепи ячейки. В присутствии ионов водорода хинон и гидрохинон образуют окислительно-восстановительную пару



(электроны принадлежат поверхности металла). H^+ -функция этого электрода является идеальной, но только в области $\text{pH} < 8$. Применение электрода ограничено этим условием, а так же неудобством его изготовления и обслуживания (он изготавливается в лабораториях кустарно и требует систематической промывки и периодической перекристаллизации хингидрона). Фактически, предпочтение этому электроду отдаётся в тех случаях, когда невозможно применение стеклянного электрода, например при измерениях pH в кислых растворах, содержащих ферид-ионы F^- .

Сурьмяной электрод представляет собой металлическую сурьму, отлитую на воздухе в форме бруска. Поверхность бруска покрыта тонким слоем окисла Sb_2O_3 . При погружении его в раствор устанавливается равновесие



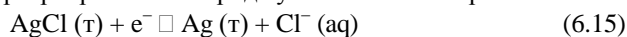
(электроны принадлежат металлической сурьме). Однако это уравнение отражает состояние электрода не полностью, судя по тому, что его H^+ -функция отличается от теоретической ($b < RT \ln 10 / F$) и, кроме того, слегка меняется с изменением pH. То есть, зависимость ЭДС от pH является не совсем линейной. Из-за этого, точность измерений этим электродом невысокая (приблизительно ± 0.1 или 0.2 ед. pH), но он имеет некоторые достоинства: он прост в эксплуатации и быстро реагирует на изменения pH. Из-за этих качеств он почти не применяется в лабораториях, но распространён в промышленности для слежения за меняющимся pH в реакционных смесях, например, в промышленных проточных реакторах.

Самым распространённым в современной pH-метрии является стеклянный электрод, который относится к классу так называемых мембранных ионоселективных электродов. Эти электроды представляют собой сложную конструкцию, в которой обычный электрод сравнения (чаще всего хлорсеребряный) погружен в специальный внутренний раствор с постоянным составом, и отделён от исследуемого раствора тонким слоем ионообменного материала. Этот тонкий слой называют мембраной. Мембрана обменивается собственными ионами с ионами исследуемого раствора с одной стороны, и с ионами внутреннего раствора с другой стороны. Когда составы растворов, контактирующих с мембраной с двух сторон, отличаются, на мембране устанавливается некоторая разность потенциалов. Поскольку состав внутреннего раствора постоянен, эта разность полностью зависит от состава исследуемого раствора. В случае стеклянного электрода для pH-метрии роль мембраны выполняет тонкое силикатное стекло специального состава, обеспечивающее обратимость ионного обмена стекла с ионами H^+ раствора. Следует, однако, отметить, что некоторые другие ионоселективные электроды так же имеют в своей конструкции мембраны из силикатных стёкол, например электрод для измерения активности ионов Na^+ (электрод с Na^+ -электродной функцией). Тем не менее, когда говорят просто о стеклянном электроде, имеют в виду именно электрод для pH-метрии.

В качестве внутреннего электрода сравнения в стеклянном (измерительном) электроде всегда используется хлорсеребряный электрод, представляющий собой серебряную проволоку, на поверхность которой нанесён тонкий слой хлорида серебра. Эта проволока погружена в кислый раствор, содержащий хлорид ионы (в некоторых марках используется раствор 0.1 моль/л HCl , в других - смесь NaCl с фосфорной или другой кислотой) (см. рис. 6.3). Схематически полуячейку стеклянного измерительного электрода можно представить в виде



где символом Ω обозначена стеклянная мембрана. На хлорсеребряном электроде устанавливается равновесие



следствием которого является потенциал

$$\varphi(\text{AgCl}/\text{Ag}) = \varphi^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (6.16)$$

Так как внутренний раствор электрода изолирован от исследуемого раствора стеклянной мембраной, активность ионов хлора в нём постоянна и, таким образом, потенциал хлорсеребряного электрода не зависит от состава исследуемого раствора. Однако потенциал всего стеклянного электрода складывается из $\varphi(\text{AgCl}/\text{Ag})$ и потенциала мембраны. Для последнего существует несколько теорий, которые до сих пор дискутируются в научной литературе. Факт заключается в том, что когда полужайка (6.14) собрана с другим электродом сравнения в полную ячейку (6.11), её ЭДС оказывается линейной функцией pH вида (6.13), в которой угловой коэффициент b близок к теоретическому значению $RT \ln 10 / F$ в диапазоне pH от 0 до приблизительно 13. То есть, H^+ -функция стеклянного электрода близка к теоретической, но не является идеальной. Кроме того, в области $\text{pH} > 11$ стеклянный электрод реагирует на присутствие катионов щелочных металлов, что называют щелочной ошибкой. Иными словами, в этой области pH стеклянный электрод "путает" ионы H^+ и Na^+ . Стеклянный электрод не может работать так же в кислых растворах, содержащих анионы фтора (потому что фтористоводородная кислота растворяет силикатное стекло), и в присутствии некоторых других, более редких химических веществ.

Стеклянный электрод используется в комплекте с вспомогательным электродом, который объединяет электрод сравнения и солевой мостик в одну конструкцию (рис. 6.4). В России, в качестве электрода сравнения обычно используется хлорсеребряный электрод, погруженный в концентрированный раствор KCl, хотя за рубежом более распространены каломельные электроды. В случае хлорсеребряного вспомогательного электрода полная схема ячейки имеет вид



Как можно видеть, ячейка содержит два хлорсеребряных электрода: один внутри измерительного электрода и другой внутри вспомогательного, причем каждый электрод имеет свой внутренний раствор.

Упражнения

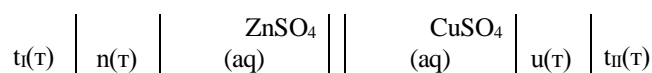
Вычислите степень диссоциации уксусной кислоты в растворе $6.71 \cdot 10^{-4}$ моль/л CH_3COOH , а так же pH раствора. Константа кислотной диссоциации CH_3COOH равна $1.75 \cdot 10^{-5}$.

В растворе NH_4Cl число переноса хлорид иона равно 0.491. Определите подвижность и предельную проводимость катиона, если предельная проводимость хлорида аммония равна $14.9 \cdot 10^{-3}$ См·м²·моль⁻¹.

Вычислите произведение растворимости Ag_2CrO_4 , если его растворимость в воде равна $1.04 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 25 °C. Равновесие растворимости хромата серебра: $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\tau) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$.

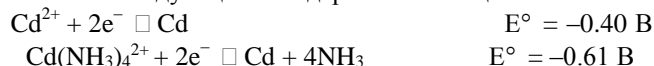
Для реакции $\text{Zn}(\tau) + 2\text{AgO}(\tau) = \text{ZnO}(\tau) + \text{Ag}_2\text{O}(\tau)$ известна величина ЭДС 1.83 В при 25 °C, температурный коэффициент $dE/dT = 5.7 \cdot 10^{-5}$ В/К. Определите ΔG , ΔH , ΔS этой реакции.

Стандартная ЭДС элемента



равна 1.100 В. Вычислите ЭДС аналогичной цепи при 25 °C, в которой концентрация CuSO_4 равна $2.50 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а ZnSO_4 – $2.50 \cdot 10^{-2}$ моль/л. (Для раствора CuSO_4 коэффициент активности можно принять равным 1; радиус Zn^{2+} равен 6 Å)

Для реакции комплексообразования в водном растворе $\text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ вычислите константу равновесия и энергию Гиббса на основании следующих стандартных потенциалов:



Тест

Какое из следующих утверждений неправильное ?

а) Когда стехиометрическое уравнение электродной реакции умножают на 2, её электродный потенциал увеличивается в 2 раза

б) В уравнении $E(\text{ячейка}) = E(\text{правый}) - E(\text{левый})$ оба электродных потенциала относятся к реакции восстановления

Есть ли среди следующих утверждений неправильные?:

а) Число электронов ν в электрохимических уравнениях всегда является положительным

б) Если стехиометрические уравнения электродной реакции умножают на 2, ν увеличивается в 2 раза, а электродный потенциал не изменяется

в) Стандартная ЭДС гальванического элемента представляет величину, измеренную при единичных концентрациях участников электрохимической реакции.

Отметьте неправильные утверждения, если они есть, среди следующих:

- а) Скорость движения ионов в электрическом поле тем больше, чем больше заряд иона
- б) Скорость движения ионов тем меньше чем меньше вязкость растворителя
- в) Подвижность ионов зависит от напряженности электрического поля
- г) Скорость движения в электрическом поле фторид иона больше чем бромид иона.

Выберите правильный ответ на вопрос "Является электрохимическая реакция эндотермической или экзотермической, если её ЭДС увеличивается с увеличением температуры ?":

- а) Экзотермическая, б) Эндотермическая
- в) Для правильного ответа информация не достаточна

Отметьте неправильные утверждения, если они есть, среди следующих:

- а) Λ сильного электролита Λ уменьшается с увеличением концентрации
- б) При низкой концентрации сильного электролита κ увеличивается с увеличением концентрации
- в) У сильных электролитов κ всегда увеличивается с увеличением концентрации
- г) Для раствора NaCl $\Lambda_0 = \lambda_0(\text{Na}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-)$