

Министерство образования Российской Федерации  
Томский политехнический университет

---

Н. А. Колпакова, В. А. Колпаков, С. В. Романенко

# **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**Учебное пособие**

**Часть I**

Томск 2004

УДК 541.1

Физическая химия. Учебное пособие / Н. А. Колпакова, В. А. Колпаков, С.В. Романенко. – Томск: Изд. ТПУ, 2004. — Ч. 1. — 168 с.

В учебном пособии рассмотрены следующие разделы «Физической химии»: основные законы термодинамики, химическое и фазовое равновесие, термодинамика растворов неэлектролитов. Пособие подготовлено на кафедре физической и аналитической химии ТПУ и предназначено для студентов заочного обучения химических специальностей.

Печатается по постановлению Редакционно-издательского Совета Томского политехнического университета

Рецензенты:

Курина Л.Н. – Проф. каф.ФХ ТГУ, доктор хим. наук;

Буйновский А.С. – Зав. каф. Химии ТПУ СТУ, доктор хим. наук.

© Томский политехнический университет, 2004

© Авторы, 2004

# ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

## 1.1. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК РАЗВИТИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Название и определение содержания физической химии впервые дано М. В. Ломоносовым (1752): «Физическая химия это наука, которая должна на основании положений и опытов физических объяснить причину того, что происходит через химические операции в сложных телах».

Преподавание в России физической химии как самостоятельной науки ввел проф. Н. Н. Бекетов в 1860 г. в Харьковском университете.

Важнейшие теоретические и экспериментальные исследования Ломоносова привели его к открытиям, которые и сейчас не потеряли своего значения. Ломоносов близко подошел к правильному определению принципа сохранения материи и движения, кинетической природе теплоты, а также отметил невозможность самопроизвольного перехода теплоты от более холодного тела к более теплему, что является в настоящее время одной из формулировок второго начала термодинамики. В течение последующего столетия проводились исследования, на основе которых было сделано много важных открытий и обобщений. К. В. Шееле в Швеции (1773) и Фонтана во Франции (1777) открыли адсорбцию газов; Т. Е. Ловиц в России (1785) открыл адсорбцию из растворов. А. Л. Лавуазье и П. С. Лаплас во Франции (1779–1784) изучали теплоемкости веществ и тепловые эффекты реакций. В начале XIX в. Г. Дэви в Англии и Л. Ж. Тенаром во Франции были открыты каталитические реакции, а Й. Я. Берцелиус в Швеции (1835) развил далее представления о катализе.

Основы электрохимии были заложены исследованиями по гальваническим элементам, электролизу и переносу тока в электролитах. Гальвани и А. Вольта в Италии создали в 1799 г. гальванический элемент. В. В. Петров в России (1802) открыл явление электрической дуги. Т. Гротгус в России в (1805) заложил основы теории электролиза. В 1800 г. Г. Дэви выдвинул электрохимическую теорию взаимодействия веществ: он широко применил электролиз для химических исследований. М. Фарадей, ученик Дэви, в 1833–1834 гг. сформулировал количественные законы электролиза. Б. С. Якоби в России, решая вопросы практического использования процесса электролиза, открыл в 1836 г. гальванопластику.

В первой половине XIX в. благодаря трудам Д. Дальтона в Англии (1801–1803), Ж. Л. Гей-Люссака во Франции (1802) и А. Авогадро в Италии (1811), открывших важнейшие законы газообразного состояния, получили

широкое развитие атомистические представления. К этому же периоду относятся работы Г. И. Гесса (1802–1856) по термохимии.

К. Гульдберг и П. Вааге в Норвегии (1864–1867), Дж. У. Гиббс в США (1873–1878) развили термодинамическое учение о химическом равновесии, а А. Л. Ле Шателье во Франции (1884) открыл общий принцип смещения равновесия при изменении внешних условий. В работах голландского химика Я. Х. Вант-Гоффа получила развитие термодинамическая теория химического равновесия. Он же разработал количественную теорию разбавленных растворов (1885–1889). Перенос электричества в растворах исследовали в Германии И. В. Гитторф и Ф. В. Г. Кольрауш. Шведский ученый С. А. Аррениус развил в 1883–1887 гг. теорию электролитической диссоциации. Глубокий след в развитии физической химии оставил А. М. Бутлеров, создавший теорию строения органических соединений.

Великий русский химик Д. И. Менделеев (1834–1907) открыл существование критической температуры (1860), вывел общее уравнение состояния газов, (1874) и разработал химическую теорию растворов (1887). Д. П. Коновалов (1889), ученик Менделеева, является одним из основоположников теории растворов.

В конце XIX в. был сделан ряд крупных открытий в области учения о строении вещества, которые доказали сложность строения атома и сыграли огромную роль в развитии физической химии. К ним относятся открытия электрона Ж. Б. Перреном (1895) и Дж. Томсоном (1897), квантовой природы света Р. Планком (1900), существования светового давления П. Н. Лебедевым (1899), изучение (начиная с 1898 г.) явлений радиоактивности П. Кюри и М. Склодовской-Кюри.

К началу XX в. физическая химия определялась как наука, изучающая строение вещества, химическую термодинамику, включая термохимию и учение о равновесии, растворы, химическую кинетику и электрохимию. Были применены новые теоретические методы и на первый план выступили исследования строения атомов, молекул и кристаллов.

Наиболее бурно в XX столетии развивалось учение о строении вещества, в особенности о строении атомов и молекул. Крупным достижением в этой области была ядерная теория атома, предложенная Э. Резерфордом (1911) и получившая развитие в первой количественной теории атома водорода, разработанной датским физиком Н. Бором (1913).

Исследование природы химической связи и строения молекул развивалось параллельно с изучением строения атома. К началу 20-х годов текущего столетия В. Коссель и Г. Н. Льюис разработали основы электронной теории химической связи. В. Г. Гайтлером и Ф. Лондоном (1927) была развита квантово-механическая теория химической связи. Основываясь на крупнейших открытиях физики в области строения атома и используя теоретические методы квантовой механики и статистической физики, а также новые экспери-

ментальные методы, такие, как рентгеновский анализ, спектроскопия, масс-спектрометрия, магнитные методы, метод меченых атомов и другие, физики и физико-химики добились больших успехов в изучении строения молекул и кристаллов и в познании природы химической связи.

Большое развитие получило учение о скоростях химических реакций, т. е. химическая кинетика, связываемая теперь конкретно с исследованиями строения молекул и прочности связей между атомами в молекуле. Возникли и успешно развиваются новые разделы физической химии: магнетохимия, радиационная химия, физическая химия высокополимеров, физическая химия силикатов, газовая электрохимия и др.

Как и другие науки, физическая химия и отдельные ее разделы возникали или начинали развиваться особенно успешно в те периоды, когда та или иная практическая потребность вызывала необходимость быстрого развития какой-либо отрасли промышленности, а для этого развития требовалась прочная теоретическая основа. Здесь необходимо отметить крупные исследования Н. С. Курнакова по физико-химическому анализу, работы в области электрохимии А. Н. Фрумкина, создание теории цепных реакций Н. Н. Семеновым, разработку теории гетерогенного катализа А. А. Баландиным. Физической химии принадлежит ведущая роль при решении многочисленных проблем, стоящих перед химической наукой и практикой.

В настоящее время физическая химия — самостоятельная дисциплина со своими методами исследования и является теоретической базой прикладных химико-технологических дисциплин.

## 1.2. ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Физическая химия — наука о закономерностях химических процессов и физических явлений.* Главной задачей физической химии является изучение и объяснение основных закономерностей, определяющих направленность химических процессов, скорость их протекания, влияние среды, примесей, излучения, условия получения максимального выхода полезного продукта. Изучение физической химии дает возможность понять законы химии, а также предсказывать химические явления и управлять ими. Современная физическая химия позволяет решить задачи эффективного управления производством, интенсификации и автоматизации производственных процессов. Она служит теоретическим основанием химической технологии. Такие важнейшие производственные процессы в химической технологии, как синтез и окисление аммиака, контактное получение серной кислоты, получение этанола из природного газа, крекинг нефти и многие другие, основаны на результатах физико-химического исследования реакций, лежащих в основе этих

процессов. Без физической химии нельзя решить проблему создания веществ с заданными свойствами, разработать новые источники тока и многие другие вопросы эффективного производства. Поэтому знание физической химии для будущих инженеров-технологов открывает большие возможности для решения многообразных задач, встречающихся в практической деятельности инженера на заводах и в научно-исследовательских институтах.

Название науки — «физическая химия» — отражает как историю возникновения ее на стыке двух наук — физики и химии, а также то, что она широко использует теоретические законы и экспериментальные методы физики при исследовании химических явлений.

### **1.3. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

В физической химии применяется несколько теоретических методов.

- Квантово-химический метод для описания химических превращений использует свойства элементарных частиц. С помощью законов квантовой механики описывают свойства и реакционную способность молекул, а также природу химической связи на основе свойств элементарных частиц, входящих в состав молекул.
- Термодинамический (феноменологический) метод базируется на нескольких законах (постулатах), являющихся обобщением опытных данных. Он позволяет на их основе выяснить энергетические свойства системы, предсказать ход химического процесса и его результат к моменту равновесия.
- Квантово-статистический метод объясняет свойства веществ на основе свойств составляющих эти вещества молекул.
- Кинетический метод позволяет установить механизм и создать теорию химических процессов путем изучения изменения скорости протекания химических реакций от различных факторов.

Для физической химии характерно широкое использование математики, которая не только дает возможность наиболее точно выразить теоретические закономерности, но и является необходимым инструментом их установления.

## ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Слово «термодинамика» происходит от греческого *therme* — тепло и *dynamis* — сила.

*Термодинамика — наука о превращениях различных видов энергии из одного в другой. Химическая термодинамика изучает превращения различных видов энергии происходящих при протекании химических реакций.*

### 2.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

*Системой называется отдельное тело или группа тел, находящихся во взаимодействии и обособленных от окружающей среды реальной или воображаемой оболочкой (границей).*

*Открытой* называется система, которая обменивается с внешней средой веществами (массой) и энергией (например, теплом). *Изолированной системой* (или закрытой системой) называют такую систему, которая не обменивается теплотой и работой с окружающей средой. Энергия и объем изолированной системы постоянны во времени. Примером такой системы является, например, термос. Если граница не пропускает теплоту, то процесс, происходящий в системе, называют *адиабатическим*. Когда система обменивается теплотой и работой с окружающей средой, происходят изменения как в системе, так и в окружающей среде.

Термодинамические системы могут быть гомогенными или гетерогенными. Если внутри системы нет поверхностей раздела, отделяющих различные по составу или строению части системы, то эта система называется гомогенной. Соответственно, гетерогенной называется система, состоящая из различных частей, различающихся по строению или химическому составу. Эти части называются фазами.

*Таким образом, фазой называется часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся одинаковыми во всех точках физическими и химическими свойствами.*

Каждая система состоит из одного или нескольких веществ.

*Индивидуальные химические вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее самостоятельно в виде отдельной фазы, называются составляющими веществами системы.*

Например, в стакане находится вода, в которую опущена платиновая пластинка. Над стаканом имеется смесь газов: кислород, водород и азот. Данная система трехфазная, в ней находятся пять составляющих веществ.

*Термодинамическое состояние системы это набор значений независимых переменных (параметров системы), которые определяют ее свойства.*

Любое свойство системы может быть названо термодинамическим параметром состояния, если оно рассматривается как одна из независимых переменных, определяющих состояние системы. Термодинамика рассматривает вещество как сплошную среду и использует для исследования такие *термодинамические параметры*, которые являются результатом действия большого количества частиц (макропараметры). Например, макропараметрами химической реакции, протекающей даже при «обычных условиях», являются температура, давление, объем, концентрация, напряженность гравитационного, магнитного, электрического и электромагнитного полей и др. «Обычные условия» — это температура 20–25 °С, давление атмосферное, т.е. около 101 кПа, ускорение силы тяжести — в среднем около 9,8 м/с<sup>2</sup>, напряженность магнитного поля — в среднем около 40 А/м, напряженность электрического поля — в среднем около 130 В/м, освещенность видимым светом — в среднем около 500 лк.

Чтобы охарактеризовать термодинамическое состояние системы, необходимо знать не все свойства, а лишь наименьшее их число, так называемые *независимые параметры системы*. Как правило, описывая химический процесс, протекающий на Земле, мы не указываем характеристики поля, так как они постоянные и потому не оказывают влияния на состав и выход продуктов реакции. Если же химический процесс проводится в условиях сильных магнитных или электрических полей, или при интенсивном облучении ультрафиолетом, рентгеновскими лучами или даже видимым светом, то параметры поля окажут существенное влияние на состав и выход продуктов реакции. В этом случае параметры поля необходимо указывать.

Термодинамические параметры делят на *экстенсивные и интенсивные*. Величины, пропорциональные массе (или количеству вещества) рассматриваемого рабочего тела или термодинамической системы, называются *экстенсивными*, это — объем, внутренняя энергия, энтальпия и т. п. *Интенсивные* величины не зависят от массы термодинамической системы. Это, например, температура и давление.

*Давление* — физическая величина, равная отношению силы, равномерно распределенной по поверхности тела, к площади поверхности, расположенной перпендикулярно силе:  $p = \frac{F}{S}$

Единица давления в СИ — паскаль (Па) — это давление, вызываемое силой в 1 Н, равномерно распределенной по поверхности площадью 1 м<sup>2</sup>, расположенной перпендикулярно направлению силы: 1 Н/м<sup>2</sup> = 1 Па. На практике используются кратные и дольные единицы давления: килопаскаль



( $10^3$  Па = 1 кПа); мегапаскаль ( $10^6$  Па = 1 Мпа); гектапаскаль ( $10^2$  Па = 1 гПа), а также внесистемная единица — бар (1 бар =  $10^5$  Па).

Согласно выводам молекулярно-кинетической теории, давление газа является результатом ударов о стенку сосуда хаотически непрерывно движущихся молекул. Наиболее простые соотношения между параметрами и поведением молекул получены для идеального газа. Под *идеальным газом* понимают газ, состоящий из упругих молекул, между которыми нет сил взаимодействия, обладающих пренебрежимо малым собственным объемом по сравнению с объемом, занимаемым газом. Любой реальный газ при относительно низком давлении (близком к атмосферному) ведет себя практически как идеальный (строго при  $p \rightarrow 0$ ).

Уравнение состояния идеального газа — уравнение Менделеева — Клапейрона имеет вид:

$$pV = nRT,$$

где  $p$  — давление газа, Па;  $V$  — объем,  $\text{м}^3$ ;  $n$  — количество газа, моль;  $R$  — универсальная газовая постоянная равная 8,314 Дж/(моль К);  $T$  — абсолютная температура, К.

*Температура* характеризует тепловое состояние системы. На опыте можно установить понятия более теплого и более холодного тела, но температуру нельзя измерить непосредственно. Ее определяют по численным значениям других физических параметров, зависящих от температуры, что и положено в основу построения эмпирических температурных шкал. В качестве таких параметров (термометрических параметров) могут выступать различные физические величины. В их числе объем тела при постоянном давлении, давление при постоянном объеме, электрическая проводимость, термоэлектродвижущая сила, геометрические параметры тел, яркость свечения и др. Устройство для измерения температуры называется термометром.

Для построения любой эмпирической шкалы температур используют три допущения:

- 1) размер градуса задается выбором численного значения величины  $\Delta T$  между двумя реперными температурными точками — эталонами температуры;
- 2) положение температурного нуля в эмпирических шкалах является произвольным;
- 3) принимается, что термометрическая функция линейна в данном интервале температур.

В качестве реперных точек используют фазовые переходы чистых веществ. Например, для эмпирической шкалы Цельсия в качестве реперных точек приняты температуры плавления и кипения воды при атмосферном дав-

лении (0 и 100 градусов, соответственно). Интервал между этими температурами разделен на сто равных частей (градусов Цельсия — °С).

Хотя объективную температурную шкалу можно построить при использовании любой теоретически определенной термометрической функции, в термодинамике в качестве такой функции применяют уравнение состояния идеального газа. Газовый термометр позволяет проводить наиболее точные (близкие к абсолютной шкале температур — шкале Кельвина) измерения температуры. Однако определение температуры по шкале газового термометра представляет собой достаточно трудную работу, которую проводят только для установления абсолютных температур немногих реперных точек фазовых переходов, принимаемых за эталонные. Промежуточные температуры обычно определяют эмпирическими термометрическими методами.

Международная практическая шкала температур (МПСШТ), принятая в 1954 г., — это наиболее точное на современном этапе приближение к абсолютной температурной шкале. В отличие от эмпирических шкал в МПСШТ использована одна экспериментальная реперная температурная точка. В качестве такой точки использована температура тройной точки воды (когда в равновесии одновременно находятся лед, вода и водяной пар). Температура тройной точки воды принята в МПСШТ за 273,16 К (точно). При атмосферном давлении лед плавится на 0,01° ниже. Реперной точке по шкале Цельсия — 0 °С — соответствует 273,15 К. Численные значения температур для всех других реперных точек (кроме тройной точки воды) непрерывно уточняют по мере повышения точности работы с газовым термометром. В 1968 г. в качестве эталонных температурных точек было рекомендовано использовать двенадцать реперных точек, охватывающих интервал от тройной точки водорода до температуры плавления золота.

В настоящее время температура по шкале Цельсия ( $t$ ) выражается в виде связи с абсолютной температурой ( $T$ ), которая имеет вид:

$$T = 273,15 + t.$$

Свойства системы, которые однозначно могут быть выражены как функции температуры, давления и концентрации веществ, составляющих систему, называются термодинамическими функциями. Например, теплоемкость, внутренняя энергия, энтропия и др. Если изменение термодинамической функции зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути процесса, то такая функция называется *функцией состояния системы*.

*Термодинамическим процессом называется всякое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного из термодинамических параметров.*

*Круговым процессом или циклом называется процесс, при котором термодинамическая система, выйдя из некоторого начального состояния и претерпев ряд изменений, возвращается в то же самое состояние; в этом процессе изменение любого параметра состояния равно нулю.*

*Равновесное состояние* — состояние термодинамической системы, характеризующееся (при постоянных внешних условиях) неизменностью параметров во времени и отсутствием в системе потоков.

Все процессы можно разделить на *самопроизвольные* и *несамопроизвольные (вынужденные)*. Самопроизвольные процессы (положительные) приближают систему к состоянию равновесия. Они протекают без затраты энергии извне. Например, переход тепла от горячего тела к холодному, диффузия растворенного вещества из более концентрированного раствора в менее концентрированный раствор и др. Несамопроизвольные процессы (отрицательные) это процессы для совершения которых требуются затраты энергии извне. Например, разложение воды под действием электрического тока. Несамопроизвольные процессы *не могут* протекать в изолированной системе.

В зависимости от условий протекания различают процессы: *изобарный* ( $p = \text{const}$ ), *изотермический* ( $T = \text{const}$ ), *адиабатический* ( $\delta Q = 0$ ), *изохорный* ( $V = \text{const}$ ), *изобарно-изотермический* ( $p, T = \text{const}$ ) и др.

### Вопросы для самоконтроля

1. Какие из следующих свойств системы являются экстенсивными: плотность, давление, масса, температура, показатель преломления?
2. Какие процессы из перечисленных можно назвать самопроизвольными: сжатие пружины, работа аккумулятора, нейтрализация кислоты щелочью, ржавление железа, переход тепла от холодного тела к горячему?

## 2.2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Любая наука базируется на постулатах. Термодинамика базируется на нескольких законах (постулатах), из которых все остальные положения этой науки можно получить путем логических рассуждений. Законы термодинамики были раскрыты и затем сформулированы в результате обобщения человеческого опыта. Наиболее важные из термодинамических постулатов это первый и второй законы термодинамики. Они позволяют ввести в рассмотрение две важнейшие, но не измеряемые на опыте величины — энергию и энтропию.

Кроме двух начал термодинамики для построения строгой теории необходимо использовать ряд дополнительных допущений. Прежде всего, это *постулат о термодинамическом равновесии* системы. Согласно этому постулату при постоянстве внешних параметров система с течением времени переходит в некоторое самонеразрушимое состояние, которое является равновесным.

Использование внешних термодинамических параметров становится возможным в связи с постулатом о том, что все свойства термодинамической системы являются однозначными функциями внешних параметров, температуры и состава системы.

Само понятие температуры вводится в термодинамику специальным постулатом — это *постулат о существовании температуры*, или *нулевой закон термодинамики*. Согласно нулевому началу термодинамики следует, что если система А находится в тепловом равновесии с системой В, которая в свою очередь находится в равновесии с системой С, то, как следствие, системы А и С будут находиться в тепловом равновесии и при их контакте не будет происходить теплообмена.

Остановимся подробнее на первом начале термодинамики. Существует несколько формулировок первого начала термодинамики, которые равноценны друг другу и вытекают одна из другой:

*В любой изолированной системе запас энергии остается постоянным.*

*Разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах*

*Вечный двигатель первого рода невозможен, т. е. невозможно построить машину, которая давала бы работу, не затрачивая на это соответствующего количества энергии.*

В дифференциальной форме первое начало термодинамики следует записать так:

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (1)$$

где  $dU$  — полный дифференциал внутренней энергии системы;  $\delta Q$  — бесконечно малое приращение теплоты;  $\delta W$  — бесконечно малое приращение работы.

*Функцией состояния называется такая переменная характеристика системы, которая не зависит от пути протекания процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы. Перед функцией состояния всегда ставится знак полного дифференциала.*

Внутренняя энергия системы ( $U$ ) является функцией состояния, так как ее изменение не зависит от пути процесса. Абсолютная величина внутренней энергии тела неизвестна, но для применения химической термодинамики к изучению химических явлений важно знать только изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое. Теплота и работа являются двумя единственно возможными формами передачи энергии. Не следует связывать теплоту и работу с понятием «запас», они связаны с понятием «процесс». В отличие от внутренней энергии, теплота  $Q$  и работа  $W$  являются функциями процесса, но не являются функциями состояния. Значения

этих функций зависят от пути процесса. Поэтому в уравнении (1) перед этими функциями не стоит знак полного дифференциала.

Проинтегрируем уравнение (1).

$$\int_0^Q \Delta Q = \int_{U_1}^{U_2} dU + \int_0^W \Delta W \quad (2)$$

$$\Delta U = Q - W \quad (3)$$

Уравнение (3) представляет собой математическую запись первого закона термодинамики в интегральной форме.

*Из первого закона термодинамики следует, что полученная системой извне теплота  $Q$  расходуется на приращение внутренней энергии  $\Delta U$  и работу  $W$ , совершенную системой.*

При химической реакции в результате образования, исчезновения или перераспределения химических связей меняется внутренняя энергия системы. Это изменение проявляется в том, что при реакции выделяется или поглощается теплота и может производиться работа. Например, при окислении угля кислородом воздуха (химическая реакция горения) выделяется тепло; за счет самопроизвольного окисления меди в электрохимическом элементе возникает работа в виде электрической энергии; мотор двигателя, работающего без совершения работы (режим холостого хода), нагревается.

Величины  $\Delta U$ ,  $Q$  и  $W$  в уравнении (1) могут иметь как положительные, так и отрицательные значения. Эти величины измеряются в джоулях — Дж или кДж.

*В термодинамике положительным считается такое изменение энергии, когда в результате протекания процесса внутренняя энергия в системе увеличивается. (Термодинамическое правило знаков.)*

*Теплота, полученная системой, считается положительной величиной, а отданная системой во внешнюю среду — отрицательной.*

*Так как в механике принята обратная система знаков, работа расширения, совершаемая системой над внешней средой, считается положительной, а совершаемая над системой — отрицательной. Поэтому в уравнении (3) работа входит в выражение со знаком минус.*

Различают различные виды работы: как работу расширения ( $p dV$ ), так и другие виды полезной работы: работу совершаемую против электрических или магнитных сил, работу по созданию поверхности и т. п.

Типы работы	Выражения для $\delta w$
Работа расширения или сжатия системы (работа расширения)	$\delta w = -p dV$
Электрохимическая работа прохождения заряда $z$ через ячейку с электрическим потенциалом $E$	$\delta w = -E dz$
Работа создания поверхности $s$ в системе с поверхностным натяжением $\sigma$	$\delta w = \sigma ds$
Работа поднятия системы массой $m$ на высоту $h$ в гравитационном поле с ускорением свободного падения $g$	$\delta w = mg dh$
Работа растяжения или сжатия на длину $l$ пружины или эластичного материала с коэффициентом упругости $k$	$\delta w = k dl$
Магнитная работа, произведенная над веществом с магнитной поляризацией $M$ в магнитном поле напряженностью $H$	$\delta w = H dM$
Электрическая работа, произведенная над веществом с электрической поляризацией $P$ в электрическом поле напряженностью $E$	$\delta w = -\varepsilon_0 E dP$

В общем случае полезная работа обозначается как  $\delta W'$ . Учитывая это, первое начало термодинамики можно записать так:

$$\delta Q = dU + pdV + \delta W' \quad (4)$$

Рассмотрим частные случаи уравнения первого закона термодинамики.

- Адиабатический процесс. Если  $\delta Q = 0$ , то  $\delta W = -dU$ , то есть работа совершается системой без подвода тепла от окружающей среды за счет уменьшения его внутренней энергии.
- Если  $\delta W = 0$ , то  $\delta Q = dU$ , то есть вся подведенная от окружающей среды теплота затрачивается на увеличение внутренней энергии системы.

### Вопросы для самоконтроля

1. Верно ли утверждение о том, что нагретое тело обладает некоторым запасом теплоты?
2. Какой вид энергии изменяется при самопроизвольном охлаждении твердого тела?
3. При каких условиях должны протекать процессы, чтобы  $\Delta U$  была равна  $Q$ ? Приведите пример такого процесса.

### 2.3. ЗАКОН ГЕССА

Согласно первому закону термодинамики тепло, выделяемое или поглощаемое при химических превращениях, зависит от пути протекания процесса. Однако в некоторых частных процессах это правило нарушается и тепловой эффект химических реакций от пути протекания процесса не зависит.

*Тепловым эффектом химической реакции* называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимом протекании реакции, когда единственной работой является только работа расширения. При этом температуры исходных веществ и продуктов реакции должны быть одинаковыми.

*Тепловые эффекты реакций проведенных в изобарных или изохорных условиях не зависят от пути проведения реакции.*

Это положение было сформулировано на основании опытных данных Г. И. Гессом и называется *законом Гесса*. Он является математическим следствием первого начала термодинамики. Он составляет теоретическую основу термохимии и читается так:

*Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути протекания процесса, а зависит от начального и конечного состояния системы.*

Существуют ограничения применимости закона Гесса. Он справедлив если выполняется ряд следующих условий.

Единственным видом работы, которая совершается системой, является работа расширения (т. е.  $\delta W' = 0$ ).

Температуры исходных веществ и продуктов реакции должны быть одинаковыми.

Давление в системе или объем системы остаются постоянными (изобарный или изохорный процессы).

При изобарном процессе ( $p = \text{const}$ )

$$\delta Q_p = dU + pdV = d(U + pV) = dH, \quad (5)$$

где  $H = (U + pV)$  — термодинамическая функция, которая называется *энтальпией*.

Интегрирование уравнения (5) и простое преобразование приводят к соотношению

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = \Delta H. \quad (6)$$

Как видно из этого уравнения,  $Q_p$  является функцией состояния системы, то есть ее изменение зависит только от начального и конечного состояния системы:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (7)$$

При изохорном процессе ( $V = const$ )

$$\delta Q_V = dU. \quad (8)$$

Интегрирование уравнения (8) дает

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad (9)$$

Тепловой эффект при изохорном процессе тоже является функцией состояния и не зависит от пути процесса, а зависит от начального и конечного состояния системы. Из уравнений (5) и (8) следует, что для двух практически важных процессов — изохорного и изобарного — теплота процесса приобретает свойства функции состояния, т. е. она не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояний системы. Следствием закона Гесса будет утверждение, что тепловой эффект разложения какого-либо соединения равен, но противоположен по знаку тепловому эффекту образования этого соединения:

$$\Delta H_{\text{разл}} = - \Delta H_{\text{обр}} \quad (10)$$

### Вопросы для самоконтроля

4. При работе карманного фонарика батарейка фонарика нагревается. Можно ли по закону Гесса рассчитать тепловой эффект этого процесса?
5. Процесс перехода любого вещества X из конденсированного состояния в газ всегда эндотермический, то есть происходит с поглощением системой тепла. Какая из характеристик  $\Delta_f H^\circ X(\text{кр})$  или  $\Delta_f H^\circ X(\text{г})$  1) будет больше? 2) будет больше по абсолютной величине? Могут ли эти характеристики иметь разные знаки?
6. Будет ли изменяться внутренняя энергия идеального газа при постоянной температуре, если этот газ подвергнуть изотермическому сжатию или расширению?

## 2.4. ТЕРМОХИМИЯ

*Термохимией* называется раздел химической термодинамики, занимающийся оценкой тепловых эффектов различных физико-химических процессов: химических реакций, фазовых переходов, процессов кристаллизации, растворения и др.

Для химической реакции, протекающей с участием газообразных веществ, работа расширения равна при постоянном давлении

$$W = p\Delta V = \Delta \nu RT. \quad (11)$$



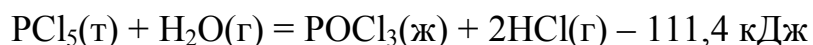
где  $\Delta \nu = \sum \nu_{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{исх}}$  — изменение числа молей газообразных веществ в результате протекания химической реакции. Поэтому тепловой эффект процесса, протекающего при постоянном давлении ( $Q_p = \Delta H$ ), и тепловой эффект процесса, протекающего при постоянном объеме ( $Q_V = \Delta U$ ), связаны соотношением

$$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu RT. \quad (12)$$

Если реакция происходит в конденсированных фазах, т. е. когда реагенты представляют собой жидкие и твердые продукты, то различием между  $\Delta H$  и  $\Delta U$  можно пренебречь, так как изменение объема системы, состоящей из жидких и твердых фаз, в ходе реакции практически не происходит.

Тепловой эффект химических реакций зависит от агрегатного состояния и кристаллической формы (аллотропной модификации) веществ и концентраций растворов, участвующих в реакции. Поэтому при написании *термохимических уравнений* указывают все параметры, от которых зависит тепловой эффект реакции.

Таким образом, при написании *термохимических уравнений* реакций указывают как состояния реагентов, так и тепловой эффект реакции. Так, например,



где т — твердый продукт; г — газообразный; ж — жидкий. Такая запись означает, что при реагировании 1 моль  $\text{PCl}_5$  в жидком состоянии с 1 моль водяного пара получается 1 моль жидкого  $\text{POCl}_3$  и 2 моль газа  $\text{HCl}$ , причем тепловой эффект данной реакции при постоянном давлении равен  $\Delta_r H^\circ = -111,4 \text{ кДж}$ .

### 2.4.1. Способы расчета теплового эффекта химической реакции

Из закона Гесса вытекает несколько следствий, позволяющих рассчитывать тепловые эффекты химических реакций.

#### 1). Первое следствие из закона Гесса

Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ:

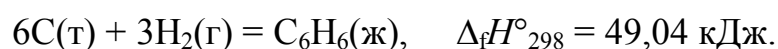
$$\Delta_r H = \sum_{i(\text{прод.})} \nu_i \Delta_f H_i - \sum_{i(\text{исх.})} \nu_i \Delta_f H_i, \quad (13)$$

где  $\Delta_r H$  — тепловой эффект химической реакции;  $\sum_{i(\text{прод.})} \nu_i \Delta_f H_i$  и  $\sum_{i(\text{исх.})} \nu_i \Delta_f H_i$  — суммы теплот образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов ( $\nu$ ).

Использовать характеристику процесса как характеристику вещества можно только при условии стандартизации процесса. За стандартные условия принято давление  $p^\circ = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 760 \text{ мм. рт. ст.} = 1 \text{ атм.}$  Как правило в справочниках приводятся данные для температуры 298,15 К (25 °С).

Теплотой образования химического соединения называют тепловой эффект реакции образования 1 моля этого соединения из простых веществ.

Например, теплота образования бензола представляет собой тепловой эффект реакции



Индекс «°» обозначает стандартное давление; индекс «298» обозначает, что изменение энтальпии приведено для температуры 298,15 К; индекс f (от английского formation — образование) указывает, что в реакции образования данного сложного вещества исходными веществами являются только простые вещества в своих стандартных состояниях.

*Важно понимать, что процесс образования сложного вещества из простых веществ, которому соответствует справочное значение  $\Delta_f H^\circ_{298}$  ни в коем случае нельзя рассматривать как способ получения этого вещества!*

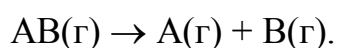
Энтальпии образования простых веществ в стандартных условиях приняты равными нулю.

*Стандартным состоянием простого вещества называется такое его агрегатное состояние, которое термодинамически устойчиво при стандартных условиях.*

Например, стандартным состоянием кислорода является газообразный молекулярный кислород  $\text{O}_2$  в состоянии идеального газа при стандартном давлении, но не озон  $\text{O}_3$ .

Теплоты образования химических соединений в стандартных условиях приведены в справочниках (например, [1]).

*Энтальпия образования связана с силой связей, удерживающих атомы друг около друга. Тем не менее, поскольку мы приняли соглашение, что для простых веществ  $\Delta_f H^\circ_{298} = 0$ , величины энтальпии образования непосредственно не отражают силу связей в соединении. Определение силы химических связей основано на измерении энтальпии реакции*



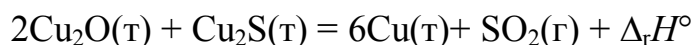
Изменение энтальпии этого процесса называется *энтальпией разрыва связи* или *энтальпией связи*. Сразу оговоримся. Строго говоря, за меру энергии химической связи принято не изменение энтальпии  $\Delta_f H^\circ_{298}$ , а изменение внутренней энергии  $\Delta U$  при разрыве одной конкретной связи, отнесенное к 0 К. Различие  $\Delta_f H^\circ_{298}$  и  $\Delta U^\circ_0$  хотя и заметно, но несущественно для наших общехимических представлений о порядке значений *средних* энергий химических связей.

В общем случае энтальпия разрыва связей для сложного вещества находится из выражения:

$$\Delta_{at} H^\circ_{298}(\text{сложн. вещество}) = -\Delta_f H^\circ_{298} + \sum_i \Delta_{at} H^\circ_{i,298}(\text{простых веществ})$$

### Пример 1

Необходимо рассчитать тепловой эффект химической реакции



Тепловой эффект этой реакции при постоянном давлении может быть рассчитан с помощью стандартных теплот образования участников реакции по уравнению

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{\text{SO}_2} + 6 \Delta_f H_{\text{Cu}} - 2\Delta_f H_{\text{Cu}_2\text{O}} - \Delta_f H_{\text{Cu}_2\text{S}}$$

$$\Delta_r H^\circ = -296,90 + 6 \cdot 0 - 2(-173,18) - (-79,50) = 128,86 \text{ кДж} =$$

$$= 128860 \text{ Дж.}$$

Изменение числа молей газообразных веществ для этой реакции  $\Delta \nu = 1$ .

Тепловой эффект этой реакции при постоянном объеме равен

$$\Delta_r U = \Delta_r H^\circ - \Delta \nu RT = 128860 - 1 \cdot 8,314 \cdot 298 = 126382 \text{ Дж} = 126,382 \text{ кДж.}$$

При термохимических расчетах для реакций, протекающих в растворах, необходимо использовать стандартные теплоты образования ионов в растворе, между которыми протекает данная химическая реакция. Эти данные приведены в справочнике [1].

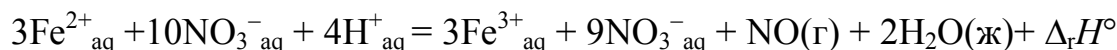
---

### Пример 2

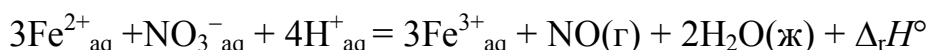
Необходимо рассчитать тепловой эффект при постоянном давлении для реакции, протекающей в растворе



В ионном виде данное уравнение примет вид:



После приведения подобных членов —



Согласно первому следствию из закона Гесса имеем

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 3\Delta_f H^\circ_{\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}} + \Delta_f H^\circ_{\text{NO}} + 2\Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{Oж}} - 3\Delta_f H^\circ_{\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}} - \Delta_f H^\circ_{\text{NO}_3^{-}_{\text{aq}}} - 4\Delta_f H^\circ_{\text{H}^{+}_{\text{aq}}} = \\ &= 3(-47,7) + 90,37 + 2(-285,84) - 3(-87,9) - (-206,57) - 4 \cdot 0 = \\ &= -154,14 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

---

### Пример 3

Вычислите энтальпию атомизации оксихлорида серы  $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{ж})$ .

В справочных таблицах находим теплоты образования оксихлорида серы и теплоты атомизации простых веществ: серы, кислорода и хлора.

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{at}} H^\circ(\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{ж})) &= -\Delta_f H^\circ(\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{ж})) + \Delta_f H^\circ(\text{S}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{O}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{Cl}) = \\ &= 363 + 277 + 2 \cdot 249 + 2 \cdot 121 = 1411 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

---

### 2). Второе следствие из закона Гесса

Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции:

$$\Delta_r H = \sum_{i(\text{исх.})} \nu_i \Delta_c H_i - \sum_{i(\text{прод.})} \nu_i \Delta_c H_i . \quad (14)$$

Теплотой сгорания ( $\Delta_c H^1$ ) химического соединения называют тепловой эффект реакции окисления данного соединения кислородом до высших окислов при постоянном давлении.

В качестве продуктов сгорания элементов С, Н<sub>2</sub>, N, S будут соединения CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>2</sub>. Теплоты сгорания элементов С, Н<sub>2</sub>, N, S следует взять из справочника [1] как теплоту образования соответствующего оксида. Теплоты сгорания, найденные из опыта, пересчитывают к стандартным условиям и приводят в таблицах справочника (например, [1]).

### Пример 3

Необходимо рассчитать тепловой эффект химической реакции



при постоянном давлении, пользуясь теплотами сгорания ( $\Delta_c H$ ) химических соединений.

### Решение

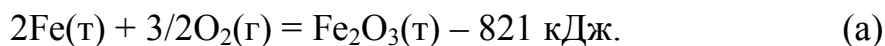
Согласно второму следствию закона Гесса, тепловой эффект этой реакции равен:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_c H^\circ_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})} + \Delta_c H^\circ_{\text{CH}_3\text{COOH}(\text{ж})} - \Delta_c H^\circ_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{ж})} - \Delta_c H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} = \\ &= -1366,9 + (-873,8) - (2254,2) - 0 = 13,5 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

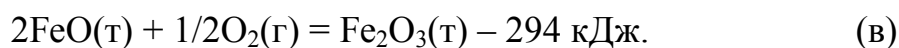
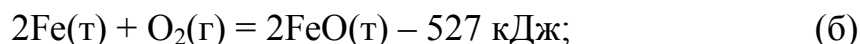
### 3). Метод термохимических уравнений

Этот метод поясним на примере ряда реакций окисления железа.

Железо, реагируя с кислородом, может образовать оксид железа (III):

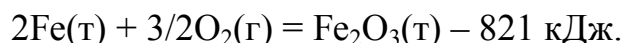


Эта же реакция может осуществляться другим путем с образованием промежуточного продукта — оксида железа (II):



<sup>1</sup> Согласно рекомендациям ИЮПАК индекс с обозначает сгорание — от английского combustion.

Все эти реакции протекают при постоянном давлении, причем начальные и соответственно конечные состояния (температура, агрегатное состояние и др.) для реакций (а)–(в) одинаковы. При помощи закона Гесса можно определить тепловой эффект одной из этих реакций [например, реакции (а)] если известны тепловые эффекты двух других реакций. После алгебраического суммирования уравнений реакций (б) и (в) и сокращения одинаковых слагаемых получим:



#### 4). Метод термохимических схем

Так как, согласно закону Гесса, тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания, то для фазовых переходов

$$\Delta_{\text{sub}}H = \Delta_{\text{fus}}H + \Delta_{\text{vap}}H.^2$$

#### Вопросы для самоконтроля

1. В чем различие теплоты процесса и энтальпии процесса? Могут ли они быть равны друг другу?
2. Можно ли рассчитать изменение энтальпии в ходе таких химических процессов, которые не осуществимы в данных условиях?
3. Энтальпия сгорания мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  с образованием  $\text{CO}_2(г)$  и  $\text{H}_2\text{O}(ж)$  равна  $-635$  кДж/моль. Рассчитайте энтальпию ее образования из простых веществ.

### 2.5. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Теплоемкость — чрезвычайно важная физическая величина, характеризующая количество теплоты, подведенное (отведенное) к термодинамической системе необходимое для изменения его температуры. Теплоемкость вещества обусловлена его микроструктурой. В настоящее время нет строгой теории, позволяющей рассчитать теплоемкости реальных веществ. Для газов в области относительно невысоких давлений можно рассчитать теплоемкости методами молекулярно-кинетической теории газов и методами квантовой механики. Однако эти методы пока не нашли широкого применения в инженерных расчетах либо из-за недостаточной точности, либо из-за сложности и трудоемкости. Обычно в расчетах используют экспериментальные значения теплоемкостей веществ.

---

<sup>2</sup> Согласно рекомендациям ИЮПАК индексы sub, fus и vap обозначают возгонку, плавление и парообразование — от английских sublimation, fusion и vaporisation.

Различают теплоемкость среднюю ( $\bar{C}$ ) и истинную ( $C$ ).

*Средней теплоемкостью называют количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 К.*

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

Так как теплоемкость зависит от массы вещества, то различают удельную, Дж/(кг К), и молярную, Дж/(моль К), теплоемкости.

*Удельной средней теплоемкостью называется количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 К, а молярной теплоемкостью — количество теплоты, необходимое для нагревания одного моля вещества на 1 К.*

*Истинной теплоемкостью называют отношение бесконечно малого количества теплоты к бесконечно малому приращению температуры:*

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \quad (15)$$

где  $C$  — истинная теплоемкость.

В зависимости от условий нагревания или охлаждения вещества различают теплоемкость при постоянном объеме  $C_V$  и теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$ .

Количество теплоты, переданное системе при постоянном объеме, равно приращению внутренней энергии системы  $Q_V = \Delta U$ . Количество теплоты, переданное системе при постоянном давлении, равно приращению энтальпии системы  $Q_p = \Delta H$ . Отсюда для истинной молярной теплоемкости при постоянных объеме и давлении получаем выражения

$$C_V = \frac{dU}{dT}; \quad C_p = \frac{dH}{dT}. \quad (16)$$

Откуда, изменение теплового эффекта с температурой для  $n$  молей вещества при  $V = \text{const}$  равно:

$$dQ_V = dU = nC_V dT; \quad (17)$$

при  $p = \text{const}$  равно:

$$dQ_p = dH = nC_p dT \quad (18)$$

Или в интегральной форме:

$$Q_V = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT; \quad Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (19)$$

Если теплоемкость в рассматриваемом интервале температур можно считать приближенно постоянной, то, интегрируя (17) и (18), получаем

$$Q_V = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1); \quad Q_p = \Delta H = nC_p(T_2 - T_1). \quad (20)$$

Для идеального газа справедливы соотношения:

$$C_p / C_V = \gamma; \quad C_p - C_V = R. \quad (21)$$

Последнее соотношение называется уравнением Майера.

Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме без учета энергии колебательного движения, т. е. при сравнительно невысоких температурах, например, для одноатомных газов, равна  $C_V = 3/2R$ .

*Теплоемкость зависит от температуры.* Опытные значения теплоемкости при разных температурах обычно представляют в виде следующих интерполяционных уравнений:

— для неорганических веществ

$$C_p = a + bT + c'T^{-2}; \quad (22)$$

— для органических веществ

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3, \quad (23)$$

где  $a, b, c, c', d$  — эмпирические коэффициенты, которые приводятся в справочниках (например, [1]).

Интерполяционные уравнения (22) и (23) пригодны только в том интервале температур, в котором они изучены экспериментально.

Молярную теплоемкость при постоянном объеме  $C_V$  вычисляют по уравнению (21), используя численные значения  $C_p$ , найденные по интерполяционным уравнениям (22) или (23).

В термодинамических расчетах часто приходится вычислять среднюю теплоемкость по данным для истинной теплоемкости при разных температурах и наоборот. Средняя теплоемкость связана с истинной соотношением:

$$\bar{C}_p = \frac{Q_p}{T_2 - T_1} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_p dT, \quad (24)$$

или, учитывая зависимость теплоемкости от температуры,



$$C_p = a + \frac{1}{2}b(T_1 + T_2) + \frac{1}{3}c(T_1^2 + T_1T_2 + T_2^2) + \frac{1}{4}d(T_1 + T_2)(T_1^2 + T_2^2). \quad (25)$$

Истинная теплоемкость может быть вычислена по значениям средней теплоемкости:

$$C_p = \frac{d}{dT} [\bar{C}_p(T - T_1)] = \frac{d(\bar{C}_p, T)}{dT}. \quad (26)$$

*Не всегда тепловой эффект, вычисленный по средней теплоемкости, равен тепловому эффекту, вычисленному по истинной теплоемкости.*

Для более грубых расчетов обычно используют расчеты по средним теплоемкостям, как более простые. Для более точных расчетов теплового эффекта следует использовать значения истинных теплоемкостей.

### Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение понятия «теплоемкость». Является ли теплоемкость функцией состояния. Может ли теплоемкость вещества иметь отрицательное значение, быть равной нулю или бесконечности?
2. Какие виды теплоемкости Вы знаете? С использованием какой теплоемкости расчет теплоты процесса можно провести точнее?
3. Какая из теплоемкостей воды в твердом, жидком или газообразном состояниях имеет наибольшее значение при комнатной температуре и почему?

## 2.6. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛООВОГО ЭФФЕКТА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Рассмотрим зависимости теплового эффекта при постоянном давлении ( $\Delta H$ ) и теплового эффекта постоянном объеме ( $\Delta U$ ) от температуры

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p, \quad (27)$$

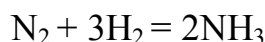
$$\left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = \Delta \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \Delta C_V. \quad (28)$$

Отсюда получаем

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p; \quad \frac{d\Delta U}{dT} = \Delta C_V, \quad (29)$$

$$\Delta_r C = \sum_{i(\text{прод.})} \nu_i C_{p,i} - \sum_{i(\text{исх.})} \nu_i C_{p,i}, \quad (30)$$

где  $C_p$  и  $C_V$  — молярные теплоемкости реагентов при постоянном давлении и постоянном объеме;  $\sum_{i(\text{прод.})} \nu_i C_{p,i}$  и  $\sum_{i(\text{исх.})} \nu_i C_{p,i}$  — сумма теплоемкостей соответственно продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Например, для химической реакции



изменение теплоемкости ( $\Delta C_p$ ) в соответствии с соотношением (30) равно:

$$\Delta_r C_p = 2C_{p,\text{NH}_3} - C_{p,\text{N}_2} - 3C_{p,\text{H}_2},$$

где  $C_{p,\text{NH}_3}$ ,  $C_{p,\text{N}_2}$  и  $C_{p,\text{H}_2}$  — молярные теплоемкости реагентов при постоянном давлении. Изменение теплоемкости при фазовом переходе, например, в процессе плавления одного моля вещества

$$A(\text{T}) = A(\text{ж}),$$

определяют по уравнению:

$$\Delta_r C_p = C_p(\text{ж}) - C_p(\text{T}),$$

где  $C_p(\text{ж})$  и  $C_p(\text{T})$  — молярные теплоемкости при постоянном давлении вещества А в жидком и твердом состояниях (при температуре плавления).

Уравнения (29) называют *законом Кирхгофа*. Его можно сформулировать следующим образом.

*Температурный коэффициент теплового эффекта реакции равен изменению теплоемкости веществ, участвующих в данной реакции.*

Закон Кирхгофа описывает зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Как следует из уравнения (29), характер этой зависимости определяется типом химической реакции, а именно тем, как для данной реакции изменяется с температурой  $\Delta_r C_p$ :

$$\Delta_r C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' T^{-2} + \Delta d T^3, \quad (31)$$

где  $\Delta a = \sum_{i(\text{прод.})} \nu_i a_i - \sum_{i(\text{исх.})} \nu_i a_i$ ;  $\Delta b = \sum_{i(\text{прод.})} \nu_i b_i - \sum_{i(\text{исх.})} \nu_i b_i$ ;

$\Delta c = \sum_{i(\text{прод.})} \nu_i c_i - \sum_{i(\text{исх.})} \nu_i c_i$ ;  $\Delta c' = \sum_{i(\text{прод.})} \nu_i c'_i - \sum_{i(\text{исх.})} \nu_i c'_i$ ;  $\Delta d = \sum_{i(\text{прод.})} \nu_i d_i - \sum_{i(\text{исх.})} \nu_i d_i$ .

Из уравнения (29) следует, что если изменение теплоемкости  $\Delta_r C_p$  во время процесса положительно, то и тепловой эффект с ростом температуры становится более положительным:

при  $\Delta_r C_p > 0$

$$\frac{d\Delta H}{dT} > 0, \quad (32)$$

и наоборот – при  $\Delta_r C_p < 0$

$$\frac{d\Delta H}{dT} < 0. \quad (33)$$

Если теплоемкость во время процесса не меняется, т. е. сумма теплоемкостей продуктов реакции равна сумме теплоемкостей исходных веществ, то тепловой эффект процесса, согласно (29), не зависит от температуры:

при  $\Delta_r C_p = 0$

$$\frac{d\Delta H}{dT} = 0 \text{ и } \Delta H = \text{const}$$

Аналогичные равенства получаются для теплового эффекта  $\Delta U$  процесса, протекающего при постоянном объеме.

Для вычисления теплового эффекта процесса  $\Delta H_2$  при  $T_2$  ( $p = \text{const}$ ), если известен тепловой эффект процесса  $\Delta H_1$  при  $T_1$ , уравнение Кирхгофа (29) нужно проинтегрировать:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT \quad (34)$$

*Для аналитического вычисления теплового эффекта по уравнению (34) нужно знать зависимость  $\Delta_r C_p$  от температуры.*

Так как характер зависимости теплоемкости от температуры для различных интервалов температур различен, то интегрирование уравнения (34) можно провести с различной степенью приближения.

1. Если в ходе химической реакции  $\Delta_r C_p = \Delta a = \text{const}$ , то, после интегрирования уравнения (34), получаем:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta a(T_2 - T_1), \quad (35)$$

или, принимая  $\Delta a \approx \Delta C_p^{298}$ , имеем:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta_r C_p^{298} (T_2 - T_1) \quad (36)$$

Более грубым приближением будет допущение, что  $\Delta_r C_p = 0$  и

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 = \text{const}, \quad (37)$$

то есть в этом случае тепловой эффект реакции не будет зависеть от температуры.

2. Если изменение теплоемкостей участников химической реакции зависит от температуры, то тепловой эффект химической реакции при любой температуре можно рассчитать по уравнению, полученному после интегрирования уравнения (34) с учетом уравнения (31):

$$\begin{aligned} \Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \Delta b(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} \Delta c(T_2^3 - T_1^3) + \\ + \frac{1}{4} \Delta d(T_2^4 - T_1^4) - \Delta c' \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \end{aligned} \quad (38)$$

или при  $T_1 = 298 \text{ K}$ ,  $T_2 = T$

$$\begin{aligned} \Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{1}{2} \Delta b(T^2 - 298^2) + \frac{1}{3} \Delta c(T^3 - 298^3) + \\ + \frac{1}{4} \Delta d(T^4 - 298^4) - \Delta c' \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \end{aligned} \quad (39)$$

3. Если взять неопределенный интеграл, то получим уравнение, показывающее характер зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры:

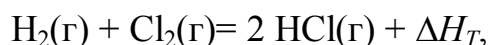
$$\Delta H = B + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3 + \frac{1}{4} \Delta dT^4 - \frac{\Delta c'}{T}, \quad (40)$$

где  $B$  — постоянная интегрирования, которая определяется обычно по значению теплового эффекта при стандартных условиях (298 К и 0,1013 МПа).

Таким образом, закон Кирхгофа позволяет установить характер зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры и рассчитать тепловой эффект химической реакции при любой температуре.

### Пример 1

Используя справочные данные, необходимо ответить на вопрос, увеличится или уменьшится с ростом температуры тепловой эффект реакции



составить уравнение зависимости теплового эффекта этой реакции от температуры и определить тепловой эффект этой реакции при 1000 К.

### Решение

1. В справочнике [1] приведены термодинамические данные для всех участников этой реакции.

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль	Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = f(T)$ , Дж/(моль К)			Температурный интервал, К
		$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
HCl(г)	-92,31	26,53	4,60	1,09	298–2000
H <sub>2</sub> (г)	0	27,28	3,26	0,50	298–3000
Cl <sub>2</sub> (г)	0	36,69	1,05	-2,52	298–3000

2. Согласно справочным данным, тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К равен:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} &= 2 \Delta_f H_{\text{HCl}} - \Delta_f H_{\text{Cl}_2} - \Delta_f H_{\text{H}_2} = -2 \cdot 92,31 = -184,620 \text{ кДж} = \\ &= -184620 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Полученные данные показывают, что в данном процессе тепло выделяется.

3. Уравнения зависимостей изобарных теплоемкостей от температуры для участников этой реакции имеют вид:

$$C_{\text{HCl}} = 26,53 + 4,60 \cdot 10^{-3} T + 1,09 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$C_{\text{Cl}_2} = 36,69 + 1,05 \cdot 10^{-3} T - 2,52 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$C_{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,50 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Для определения знака температурного коэффициента теплового эффекта рассчитаем изменение теплоемкости в ходе этой реакции в виде соотношения  $\Delta_r C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}$ ;

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p &= 2 C_{\text{HCl}} - C_{\text{Cl}_2} - C_{\text{H}_2} = (2 \cdot 26,53 - 36,69 - 27,28) + \\ &+ (2 \cdot 4,60 - 1,05 - 3,26) 10^{-3}T + (2 \cdot 1,09 + 2,52 - 0,50) 10^5 T^{-2} = \\ &= -10,91 + 4,89 \cdot 10^{-3}T - 4,20 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/К.} \end{aligned}$$

Так как температурный коэффициент теплового эффекта отрицательный ( $\Delta_r C_p < 0$ ), то с ростом температуры тепловой эффект этой реакции будет более отрицательный.

4. Полученное уравнение зависимости  $\Delta_r C_p$  от температуры позволяет записать уравнение зависимости теплового эффекта этой реакции при любой температуре:

$$\Delta H_T = B - 10,91T + \frac{1}{2} \cdot 4,89 \cdot 10^{-3}T^2 - 4,20 \cdot 10^5 T^{-1}. \quad (\text{a})$$

5. Постоянную интегрирования  $B$  находим, зная  $\Delta H^\circ_{298}$ :

$$B = \Delta_f H^\circ_{298} + 10,91T - \frac{1}{2} \cdot 4,89 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,20 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$\begin{aligned} B &= -184620 + 10,91 \cdot 298 - 2,45 \cdot 298^2 \cdot 10^{-3} + \frac{4,20}{298} 10^5 = -184620 + \\ &+ 3251,18 - 217,57 + 1409 = -180177,39 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

6. Тепловой эффект при 1000 К рассчитываем по соотношению (а):

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000} &= -180177,39 - 10,91 \cdot 1000 + 1/2 \cdot 4,89 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 - \\ &- 4,20 \cdot 10^5 \cdot 1000^{-1} = -191262,39 \text{ Дж} = -191,262 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Полученные данные показывают, что если проводить синтез  $\text{HCl}(\text{г})$  при 1000 К, то тепла выделяется больше, чем при температуре 298 К.

## Вопросы для самоконтроля

1. Какими эмпирическими уравнениями зависимости теплоемкости от температуры пользуются при выводе интегрального уравнения Кирхгофа? Какова область ( $p$  и  $T$ ) применения этих эмпирических уравнений?
2. Может ли изменение теплоемкости химической реакции иметь отрицательное значение, быть равной нулю или бесконечности?
3. При каких условиях тепловой эффект химической реакции не зависит от температуры?

## Заключение

Первое начало термодинамики позволяет решить многие вопросы химии и химической технологии, связанные с определением теплоты и работы в различных химических и физических процессах.

Однако в каком направлении будет в действительности протекать процесс, при каком соотношении концентраций реагентов установится состояние равновесия химической реакции, как температура и давление влияют на это состояние равновесия — для ответа на все эти вопросы применения только первого начала термодинамики оказывается недостаточно.

Ответы на эти вопросы позволяет дать второе начало термодинамики.

## ГЛАВА 3. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ

### 3.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

*Процессы, которые совершаются в системе без вмешательства со стороны окружающей среды, называются самопроизвольными, естественными или положительными.*

Эти процессы протекают или в изолированной системе, или в неизолированной, сопровождаясь уменьшением внутренней энергии системы и передачей энергии в окружающую среду в форме теплоты или работы, или, наоборот, увеличением внутренней энергии за счет теплоты и работы, полученной из окружающей среды. Эндотермические самопроизвольные процессы не противоречат этому определению, так как они могут протекать в изолированной системе при постоянной внутренней энергии.

Примерами самопроизвольных процессов могут служить переход теплоты от горячего тела к холодному, диффузия вещества из области большей концентрации в область меньшей концентрации, растекание одной жидкости по поверхности другой и др.

*Процессы, которые без «вмешательства извне» сами собой совершаться не могут, называются несамопроизвольными, неестественными или отрицательными.*

Такие процессы не могут происходить в изолированной системе, так как для этого они требуют воздействия извне, со стороны окружающей среды. Это воздействие осуществляется передачей системе энергии из окружающей среды в форме теплоты или работы. Примеры не самопроизвольных процессов: переход теплоты от холодного тела к горячему; переход вещества из области меньшей концентрации в область большей концентрации; выделение продуктов электролиза на электроде за счет затраты электрической работы извне и др.

Различают *необратимые* и *обратимые* процессы. *Необратимыми процессами называются такие процессы, после протекания которых систему и окружающую среду одновременно нельзя вернуть в прежнее состояние.*

При необратимом процессе систему можно вернуть к первоначальному состоянию, но при этом в окружающей среде останутся некоторые изменения (например, изменится энергия тел окружающей среды).

*Обратимыми процессами называются такие процессы, после которых можно вернуть и систему, и окружающую среду в прежнее состояние.*



При этом в обратном процессе система проходит через те же промежуточные состояния, что и в прямом процессе, но в обратном порядке.

*Все термодинамические функции для обратимого процесса принимают экстремальные значения.*

Например, работа, совершаемая при обратимом процессе, наибольшая; она называется *максимальной* работой.

Обратимые процессы являются идеализацией реальных процессов. Экспериментально к ним можно приблизиться, но нельзя достигнуть, так как невозможно, например, создать невесомый поршень, работающий без трения. Максимальная работа получается только в обратимом процессе. Это означает, что чем ближе система к равновесию, тем большую работу можно получить. При этом, чем ближе к обратимости данное изменение, тем медленнее производится работа, так как обратимое расширение, например, газа происходит бесконечно медленно, хотя и производит максимальное количество работы.

Необратимость и обратимость процесса определяются условиями и способом проведения данного процесса. Если горячее и холодное тела привести в термический контакт, то теплота переходит от горячего тела к холодному. Этот процесс идет до установления термического равновесия, характеризующего выравниванием температур обоих тел, и он необратим.

Химическая реакция взаимодействия водорода с кислородом будет необратимой, если ее провести «обычным способом», например, взорвать смесь искрой. Но эта реакция будет обратимой, если ее провести, например, в обратимо работающем электрохимическом элементе.

Некоторые процессы являются истинно необратимыми. Их никаким способом нельзя провести как обратимые. Это такие процессы, единственным результатом которых является превращение работы в теплоту (механическое трение твердых поверхностей, внутреннее трение в жидкостях и газах, электрическое сопротивление, теплопроводность и т. п.).

Необратимые самопроизвольные процессы протекают в направлении, которое приближает систему к состоянию равновесия. Кроме того, эти процессы связаны с передачей теплоты или беспорядочным движением молекул. В сложном процессе если хотя бы одна стадия необратима, то и весь процесс в целом необратим. В реальных процессах часто такой стадией являются трение (разных видов), процессы теплопередачи или массопередачи (диффузии, конвекции), в связи с чем реально протекающие процессы будут всегда необратимыми.

### 3.2. ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛИРОВКИ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ

Второе начало термодинамики, так же как и первое начало, является постулатом. Доказательством второго начала может служить то, что все выводы, вытекающие из него, до сих пор всегда находили подтверждение на опыте. В 1824 г. С. Карно установил некоторые положения второго начала термодинамики. В середине XIX в. Р. Клаузиус, У. Томсон и Дж. Максвелл показали, что второе начало термодинамики — один из наиболее общих законов природы, действие которого простирается на самые разные системы.

Предложено много различных формулировок второго начала термодинамики. Все они равноценны друг другу и могут быть выведены логически одна из другой. Приводим формулировки Клаузиуса, Томсона и Оствальда.

*Никакая совокупность процессов не может сводиться к передаче теплоты от холодного тела к горячему, тогда как передача теплоты от горячего тела к холодному может быть единственным результатом процессов (Клаузиус).*

*Никакая совокупность процессов не может сводиться только к превращению теплоты в работу, тогда как превращение работы в теплоту может быть единственным результатом процессов (Томсон).*

*Невозможно создание вечного двигателя второго рода (В. Оствальд). Под вечным двигателем второго рода подразумевается такая машина, которая производила бы работу только за счет поглощения теплоты из окружающей среды (без передачи части теплоты холодильнику).*

При работе такой машины закон сохранения энергии не нарушается, но создание такой машины невозможно.

Приведенные выше формулировки второго начала сводятся к утверждению существования у термодинамических систем новой функции состояния, называемой *энтропией*. Изменение энтропии является функцией теплоты процесса:

$$\Delta S = f(Q). \quad (41)$$

Рассмотрим, чему равно изменение энтропии в случае обратимых процессов. Запишем уравнение первого начала термодинамики для процесса с бесконечно малыми изменениями параметров:

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (42)$$

Если процесс обратимый и совершается только механическая работа против сил внешнего давления, то

$$\delta W_{\text{обр}} = p dV. \quad (43)$$

Для одного моля идеального газа, учитывая, что  $dU = C_V dT$ , можно записать уравнение (42) в виде

$$\delta Q_{\text{обр}} = C_V dT + p dV. \quad (44)$$

Известно, что если в выражении  $\delta z = M dx + N dy$  величина  $\delta z$  является полным дифференциалом от переменных  $x$  и  $y$ , т. е.  $\delta z = dz$ , то между коэффициентами  $M$  и  $N$  выполняется соотношение:

$$(\partial M / \partial y)_x = (\partial N / \partial x)_y.$$

Если этого нет, тогда  $\delta z$  не является полным дифференциалом. Учитывая, что для идеального газа  $C_V$  не зависит от объема, получим  $(\partial C_V / \partial V)_T = 0$ ; из уравнения состояния идеального газа  $pV = RT$  находим  $p = RT/V$  и  $(\partial p / \partial T)_V = R/V$ , следовательно,

$$\left( \frac{d C_V}{d V} \right)_T \neq \left( \frac{d P}{d T} \right)_V. \quad (45)$$

Таким образом,  $\delta Q_{\text{обр}}$  не является полным дифференциалом, т. е. даже в случае обратимого процесса теплота процесса зависит от пути его протекания. На примере идеального газа докажем, что если обе части равенства (44) разделить на  $T$ , то функция  $\delta Q_{\text{обр}}/T$  приобретает свойства полного дифференциала.

С учетом уравнения состояния идеального газа, уравнение (44) для одного моля газа примет вид:

$$\delta Q_{\text{обр}} = C_V dT + \frac{RT}{V} dV. \quad (46)$$

Разделив обе части уравнения (46) на  $T$ , получим:

$$\frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = C_V d \ln T + R d \ln V, \quad (47)$$

где  $\delta Q_{\text{обр}}/T$  — *приведенная теплота*. Из уравнения (47) видно, что

$$\left( \frac{\partial C_V}{\partial \ln V} \right)_T = \left( \frac{\partial R}{\partial \ln T} \right)_V = 0. \quad (48)$$

Таким образом, приведенная теплота  $\delta Q_{\text{обр}}/T$  для идеального газа представляет собой полный дифференциал функции состояния, которая называется *энтропией* ( $S$ ):

$$\frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = dS. \quad (49)$$

Размерность энтропии Дж/(моль К).

Уравнение (49), полученное для идеального газа, справедливо также для любого тела (вещества) и представляет собой *математическую формулировку второго начала термодинамики для обратимых процессов*.

Если обратимый процесс протекает при конечном изменении состояния системы, то, как следует из (49),

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}. \quad (50)$$

Для обратимых процессов в изолированной системе:

$$\delta Q_{\text{обр}} = 0, dS = 0 \text{ и } \Delta S = 0. \quad (51)$$

Если этот процесс изотермический (протекающий при постоянной температуре), то из уравнения (50) следует, что

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{обр}}}{T}; T\Delta S = Q_{\text{обр}}. \quad (52)$$

В любых круговых процессах изменение энтропии, как и любых других функций состояния, равно нулю:

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q}{dT} = 0 \quad (53)$$

Для обратимых процессов второе начало термодинамики выступает как закон о существовании и сохранении энтропии.

*Энтропия — это функция состояния системы, ее изменение не зависит от пути протекания процесса.*

Так, энтропия равновесной системы равна сумме энтропий отдельных ее частей, а изменение энтропии всей системы равно сумме изменений энтропии ее частей. Изменение энтропии в сложном процессе равно сумме изменений энтропии в отдельных стадиях процесса.

*Второе начало термодинамики утверждает, что в изолированной системе самопроизвольно могут протекать только такие процессы, которые ведут к увеличению неупорядоченности системы, т. е. к росту ее энтропии.*

Поэтому иногда энтропию называют *мерой беспорядка*: чем менее упорядочено вещество, тем больше его энтропия. Например, энтропия одного моля воды при температуре 298 К и давлении 0,1013 МПа в зависимости от агрегатного состояния воды равна:  $H_2O(\text{кр}) = 39,3$  Дж/(моль К);  $H_2O(\text{ж}) = 70,0$  Дж/(моль К);  $H_2O(\text{г}) = 188,7$  Дж/(моль К). Энтропия данного количества вещества увеличивается по мере усложнения молекул. Например, при 298 К и 0,1013 МПа энтропия одного моля  $CO(\text{г})$  равна 197,4, а  $CO_2(\text{г})$  — 213 Дж/(моль К).

Уравнение Больцмана связывает абсолютную энтропию с термодинамической вероятностью ( $\omega$ ) процесса:

$$S = k \ln \omega, \quad (54)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана.

*Энтропия пропорциональна термодинамической вероятности состояния системы.*

Это уравнение объясняет *физический смысл энтропии* и является одним из самых важных уравнений статистической термодинамики.

*При протекании обратимых процессов в изолированной системе энтропия остается постоянной.*

Если же обратимый процесс происходит в неизолированной системе, то ее энтропия может меняться, но тогда изменяется энтропия окружающей среды; при этом суммарная энтропия всех тел, участвующих в обратимом процессе, остается постоянной.

*Теплота и работа любого необратимого процесса всегда меньше теплоты и работы обратимого процесса между теми же начальным и конечным состояниями процесса.*

$$\delta Q_{\text{необр}} < \delta Q_{\text{обр}} \text{ или } Q_{\text{необр}} < Q_{\text{обр}}; \quad (55)$$

$$\delta W_{\text{необр}} < \delta W_{\text{обр}} \text{ или } W_{\text{необр}} < W_{\text{обр}}. \quad (56)$$

Поэтому работу в обратимых процессах называют *максимальной работой*:

$$\delta W_{\text{обр}} = \delta W_{\text{max}}, \quad W_{\text{обр}} = W_{\text{max}}. \quad (57)$$

Чем меньше работа по сравнению с максимальной, тем более необратим процесс. Процессы, которые происходят без совершения работы, называются полностью необратимыми.

Так как теплота в необратимом процессе меньше, чем в обратимом, то из уравнения (49) получаем:

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T} \text{ или } TdS > \delta Q_{\text{необр}} \quad (58)$$

или

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}. \quad (59)$$

Для необратимых самопроизвольных процессов в изолированной системе

$$dS > 0 \text{ и } \Delta S > 0. \quad (60)$$

При изотермических необратимых процессах ( $T = \text{const}$ )

$$\Delta S > \frac{Q_{\text{необр}}}{T} \text{ и } T\Delta S > Q_{\text{необр}}. \quad (61)$$

Уравнения (58)–(61) представляют собой выражения *второго начала термодинамики для необратимых процессов*.

Объединяя соотношения (49) и (61), выражающие второй закон термодинамики для обратимых и необратимых процессов, можно записать:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \text{ или } TdS \geq \delta Q. \quad (62)$$

Знак равенства соответствует обратимым процессам, знак неравенства — необратимым. Для изолированных систем  $\delta Q = 0$  и из неравенства (62) получим:

$$dS \geq 0; \Delta S \geq 0. \quad (63)$$

Подставляя в уравнение (63) значение  $\delta Q$  из соотношения (1) получим *объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики*:

$$TdS \geq dU + pdV + \delta W'. \quad (64)$$

## Вопросы для самоконтроля

1. За счет явления осмоса происходит поступление питательных веществ от корней растения к его листьям. За счет работы холодильника происходит замораживание продуктов в холодильнике. Какой из двух процессов следует отнести к самопроизвольным?
2. Увеличиться или уменьшится энтропия при смешении двух газов, например, водорода и азота?
3. В каком соотношении находятся молярные энтропии трех агрегатных состояний одного вещества — пара, жидкости, твердого тела? Что больше и почему?

### 3.3. РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ

*Изменение энтропии в обратимом и необратимом процессах одинаково, так как энтропия является функцией состояния и ее изменение не зависит от пути протекания процесса.*

Следовательно, чтобы вычислить изменение энтропии в данном реальном необратимом процессе, нужно этот процесс (мысленно) разбить на стадии, которые проводятся обратимо, и вычислить для них изменения энтропии по уравнениям для обратимых процессов. Просуммировав изменения энтропии всех стадий, получим изменение энтропии в необратимом процессе.

Рассмотрим, как рассчитывается изменение энтропии для разных процессов.

#### *1). В случае процесса фазового перехода*

Отличительной особенностью процесса фазового перехода, протекающего обратимо, является то, что он всегда протекает при постоянной температуре и давлении.

Так как это изобарно-изотермический процесс ( $p = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ ), то изменение энтропии можно рассчитать по уравнению

$$\Delta S = \frac{n\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T}, \quad (65)$$

где  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  — теплоты фазового перехода;  $T$  — абсолютная температура фазового перехода.

2). При нагревании любого твердого или жидкого вещества от  $T_1$  до  $T_2$

Отличительной особенностью процесса нагревания твердого или жидкого тела является то, что объем системы меняется незначительно, поэтому его можно считать постоянным.

Подсчитаем изменение энтропии, если твердое или жидкое тело нагревается от  $T_1$  до  $T_2$ :

а) если процесс протекает при  $C_V = \text{const}$ ,

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} = n C_V \ln \frac{T_2}{T_1}; \quad (66)$$

б) если процесс протекает при постоянном давлении ( $p = \text{const}$ ) и при  $C_p = \text{const}$ ,

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}; \quad (67)$$

в) если процесс протекает при постоянном давлении ( $p = \text{const}$ ) и при  $C_p = a + bT + cT^2$ ,

$$\Delta S = n \left[ a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \dots \right]. \quad (68)$$

3). Расчет изменения энтропии для процесса нагревания идеального газа.

Для идеального газа  $C_V = \text{const}$ :

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} d \ln V = n C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad (69)$$

Учитывая, что для идеального газа  $C_V = C_p - R$  и  $\frac{T_1 V_2}{T_2 V_1} = \frac{p_1}{p_2}$ , изменение энтропии для процесса нагревания идеального газа также можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2}; \quad (70)$$

или



$$\Delta S = nC_V \ln \frac{p_1 V_2^\gamma}{p_2 V_1^\gamma}, \quad (71)$$

где

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}. \quad (72)$$

В изохорном процессе, учитывая, что  $V_2 = V_1 = \text{const}$  и  $\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1}$ , при  $C_V = \text{const}$ , имеем:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_V \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (73)$$

В изобарном процессе, учитывая, что  $p_2 = p_1 = \text{const}$  и  $\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$ ,  $C_p = \text{const}$ , имеем:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_p \ln \frac{V_1}{V_2}. \quad (74)$$

В изотермическом процессе, учитывая, что  $T_2 = T_1 = \text{const}$ ,  $\ln \frac{T_2}{T_1} = 0$ , имеем:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (75)$$

#### 4. Изменение энтропии при взаимной диффузии двух идеальных газов.

*Чтобы вычислить изменение энтропии при взаимной диффузии двух газов, нужно вычислить изменение энтропии каждого из газов при обратимом изотермном расширении от начального объема  $V_1$  или  $V_2$  до конечного  $(V_1 + V_2)$ .*

При этом из уравнения (71) имеем:

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}; \quad \Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}; \quad (76)$$

отсюда

$$\Delta S_{\text{общ}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R \left( n_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right). \quad (77)$$

Изменение энтропии при взаимной диффузии двух идеальных газов с образованием одного моля смеси газов:

$$\Delta S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (78)$$

где  $x$  — молярная доля газа:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{V_1}{V_1 + V_2}; \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2}. \quad (79)$$

5. Изменение энтропии при необратимой химической реакции, протекающей при постоянном давлении и температуре, например, в обратимо работающем электрохимическом элементе:

$$\Delta S = \frac{\Delta H + W'_{\text{max}}}{T} = \frac{\Delta H + zFE}{T}, \quad (80)$$

где  $\Delta H$  — тепловой эффект реакции;  $W'_{\text{max}}$  — максимальная полезная работа химической реакции, т. е. работа химической реакции, которую можно определить, например, по ЭДС обратимо работающего электрохимического элемента ( $W'_{\text{max}} = zFE$ );  $z$  — число электронов, участвующих в электродной реакции на одну реагирующую частицу;  $F = 96500$  Кл/моль — число Фарадея;  $E$  — ЭДС электрохимического элемента.

6. Расчет изменения энтропии для химической реакции по значениям стандартных абсолютных энтропий —  $S^\circ_{298}$ .

Заметим, что во всех предыдущих случаях были получены выражения для изменения энтропии ( $\Delta S = S - S_0$ ). Существует постулат, который гласит, что *энтропия правильно образованного кристалла при абсолютном нуле температуры  $S_0$  равна нулю (третье начало термодинамики)*.

Этот постулат позволяет производить расчет значений абсолютных энтропий  $S$ .

Абсолютная энтропия чистого вещества изменяется с температурой

$$S = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_{p,(т)} dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{fus}} H_1}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{исп}}} \frac{C_{p,(ж)} dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_{\text{исп}}} + \dots \quad (81)$$

Как видно из этой формулы, энтропия системы с ростом температуры увеличивается. С повышением температуры энтропия вещества медленно

возрастает и, кроме того, скачком увеличивается при каждом изменении фазового состава.

Расчитанные по формуле  $S^\circ_{298}$  — абсолютные энтропии при стандартных условиях ( $p = 1,013 \cdot 10^5$  Па) и  $T = 298,150$  К приведены в справочнике [1]. По этим значениям можно рассчитать изменение энтропии при  $T = 298$  для химической реакции:

$$\Delta_r S = \sum_{i(\text{прод.})} \nu_i S_i - \sum_{i(\text{исх.})} \nu_i S_i. \quad (82)$$

### Пример 1

В двух сообщающихся сосудах, разделенных перегородкой, находятся  $10^{-3}$  м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> и  $2 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup> O<sub>2</sub>. Перегородку вынимают, газы смешиваются. Чему равно изменение энтропии смешения газов при  $p = 1,013 \cdot 10^5$  Н/м<sup>2</sup>?

### Решение

Процесс смешения газов необратим, поэтому изменение энтропии смешения выражается неравенством  $\Delta S > \int_1^2 \frac{Q_{\text{необр}}}{T}$ . Учитывая, что изменение энтропии не зависит от пути процесса, всякий необратимый процесс можно мысленно провести обратимо при тех же условиях, то есть  $\Delta S_{\text{необр}} = \Delta S_{\text{обр}}$ .

Общее изменение энтропии данного процесса равно сумме изменений энтропий за счет расширения каждого газа, т. е.

$$\Delta S_{\text{смеш}} = \Delta S_{\text{CO}_2} + \Delta S_{\text{O}_2}.$$

Расчет изменения энтропии при смешении газов проведем по формуле (77):

$$\Delta S_{\text{общ}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R \left( n_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right).$$

Числа молей газов рассчитаем из уравнения Менделеева — Клапейрона:

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{pV_{\text{CO}_2}}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298} = 0,041 \text{ моль};$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{pV_{\text{O}_2}}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298} = 0,082 \text{ моль};$$

$$\Delta S_{\text{общ}} = 8,314 \left( 0,041 \ln \frac{1+2}{1} + 0,082 \ln \frac{1+2}{2} \right) = 0,69 \text{ Дж}/(\text{моль К}).$$

### Пример 2

Найти изменение энтропии одного моля алюминия при нагревании его от 298 до 873 К. Истинная молярная теплоемкость кристаллического алюминия выражается уравнением

$$C_p = 20,67 + 12,39 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж}/(\text{моль К}).$$

### Решение

Нагревается твердое тело. Изменение энтропии можно рассчитать по уравнению (68):

$$\Delta S = \int_{298}^{873} \frac{(20,67 + 12,39 \cdot 10^{-3} T) dT}{T} = 29,3 \text{ Дж}/\text{К}.$$

Энтропия нагретого до 873 К одного моля Al на 29,3 Дж/К больше энтропии алюминия при 298 К.

### Пример 3

Вычислить изменение энтропии в процессе затвердевания переохлажденного до  $T_1 = 268 \text{ К}$  бензола в количестве 1 моль, если при  $T_2 = 278 \text{ К}$  теплота плавления бензола равна 9956 Дж/моль; теплоемкости бензола равны:  $C_{p,ж} = 127,3 \text{ Дж}/(\text{моль К})$ ;  $C_{p,т} = 123,6 \text{ Дж}/(\text{моль К})$ ;  $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

### Решение

Этот процесс необратим, поэтому мысленно проведем его обратимо в три стадии:

- (1) нагревание бензола до  $T_{\text{пл}} = 278,5 \text{ К}$ ;
- (2) затвердевание бензола (фазовый переход) при  $T_{\text{пл}} = 278,5 \text{ К}$ ;
- (3) охлаждение твердого бензола до  $T_1 = 268 \text{ К}$ .

1. Изменение энтропии при нагревании жидкого бензола рассчитаем по формуле (66)

$$\Delta S_1 = n C_{p,ж} \ln \frac{T_{\text{пл}}}{T_1} = 127,3 \ln \frac{278,5}{268} = 4,89 \text{ Дж}/\text{К}.$$

2. Изменение энтропии в процессе фазового перехода рассчитаем по формуле (64):

$$\Delta S_2 = \frac{n\Delta H_{пл}}{T_{пл}} = \frac{9956}{278,5} = 35,75 \text{ Дж/К.}$$

3. Изменение энтропии при охлаждении твердого бензола рассчитаем по формуле (66):

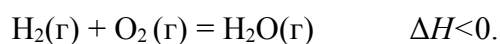
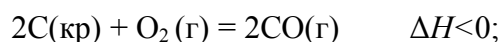
$$\Delta S_3 = n C_{p,тв} \ln \frac{T_1}{T_{пл}} = 123,6 \ln \frac{268}{278,5} = -4,75 \text{ Дж/К.}$$

4. Общий прирост энтропии составит:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 35,89 \text{ Дж/К.}$$

### Вопросы для самоконтроля

1. Почему для расчета изменения энтропии в необратимых процессах пользуются уравнениями, выведенными для обратимых процессов?
2. Может ли энтропия вещества быть отрицательной? Может ли изменение энтропии реакции быть отрицательной величиной?
3. Всегда ли совпадают по направлению две тенденции — стремление к минимуму энергии и к максимуму энтропии? Ответ обоснуйте, подсчитав изменение энтропии для трех процессов, протекающих с выделением тепла при температуре 298 К:



## ГЛАВА 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

На практике рассмотрение изолированных систем и использование  $(\Delta S)_{U,V}$  в качестве критерия равновесия и направления процесса крайне неудобно, так как расчет изменения энтропии для изолированной системы затруднителен. Но с помощью энтропии можно вычислить другие функции — *энергию Гиббса* ( $G$ ) или *энергию Гельмгольца* ( $A$ ), являющиеся критериями равновесия и направления процесса при постоянных температуре и давлении или при постоянных температуре и объеме.

Удобство использования этих термодинамических функций в качестве критерия равновесия процесса связано с тем, что многие процессы химической технологии протекают при постоянном давлении и температуре, если они проводятся в открытых аппаратах, или при постоянном объеме и температуре, если они проводятся в закрытых аппаратах, например, в автоклавах. Введение этих функций позволило создать сравнительно простой в математическом плане общий аппарат современной термодинамики.

### 4.1. ЭНЕРГИЯ ГИББСА ( $G$ )

Как показано ранее, объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики можно записать в виде соотношения (64):

$$TdS \geq dU + pdV + \delta W',$$

где  $W'$  — полезная работа.

Решим это уравнение относительно полезной работы  $W'$ :

$$-\delta W' \geq dU - TdS + pdV. \quad (83)$$

В обратимом процессе полезная работа имеет наибольшее значение и называется максимально полезной работой —  $W'_m$ . При постоянных параметрах — давлении и температуре, — в случае обратимого процесса, неравенство (83) превращается в равенство

$$-\delta W'_{\max} = d(U - TS + pV), \quad (84)$$

где правая часть этого равенства есть термодинамическая функция, обладающая свойствами полного дифференциала. Эта функция называется *энергией Гиббса*.

$$G = U + TS + pV, \quad (85)$$

Из уравнения (84) вытекает *физический смысл этой функции*:

$$-dG_{p,T} = \delta W'_m$$

или

$$\Delta G_{p,T} = -W'_{\max}, \quad (86)$$

*то есть при постоянных давлении и температуре уменьшение энергии Гиббса для обратимого процесса равно максимальной полезной работе.*

## 4.2. ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА (A)

Неравенство (83) можно представить в виде:

$$\delta W' - pdV \geq dU - TdS. \quad (87)$$

При постоянных объеме и температуре и в случае обратимого процесса уравнение (87) переписывается в следующем виде:

$$\delta W'_{\max} - pdV = d(U - TS). \quad (88)$$

Функция, обладающая свойствами полного дифференциала

$$A = U - TS \quad (89)$$

называется *энергия Гельмгольца*. Физический смысл этой функции:

*при постоянных объеме и температуре уменьшение энергии Гельмгольца при обратимом процессе равно максимальной полезной работе:*

$$-dA_{V,T} = \delta W'_{\max}$$

или

$$\Delta A_{V,T} = -W'_{\max}. \quad (90)$$

Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца связаны с другими термодинамическими функциями соотношениями:

$$G = H - TS \text{ или } \Delta G = \Delta H - \Delta(TS); \quad (91)$$

$$A = U - TS \text{ или } \Delta A = \Delta U - \Delta(TS). \quad (92)$$

*Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца — термодинамические функции, которые имеют важное значение в химической термодинамике. Они являются функциями состояния, то есть изменение этих функций во время процесса не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояний системы.*

#### 4.3. ЭНЕРГИЯ ГИББСА И ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА КАК КРИТЕРИИ НАПРАВЛЕННОСТИ ПРОЦЕССА

Продифференцируем уравнения (85) и (89) для  $G$  и  $A$ , считая все параметры системы  $p$ ,  $V$  и  $T$ ,  $S$  переменными:

$$dG = (dU - TdS + pdV) - SdT + Vdp; \quad (93)$$

$$dA = (dU - TdS) - SdT. \quad (94)$$

Если учесть неравенства (83) и (87), то получим:

$$dG \leq -\delta W' - SdT + Vdp; \quad (95)$$

$$dA \leq -\delta W' - SdT - pdV. \quad (96)$$

Анализ уравнений (95) и (96) показывает, что:

1). Если реакция протекает при постоянных температуре и давлении или постоянных температуре и объеме, например, в электрохимическом элементе, где имеется работа электрических сил, то

$$dG_{T,p} \leq -\delta W', \quad (97)$$

или  $\Delta G < -W'$  — процесс необратимый, самопроизвольный;  
 $\Delta G = -W'$  — состояние равновесия в системе;  
 $\Delta G > -W'$  — процесс необратимый, несамопроизвольный.

$$dA_{T,V} \leq -\delta W', \quad (98)$$

или  $\Delta A < -W'$  — процесс необратимый, самопроизвольный;  
 $\Delta A = -W'$  — состояние равновесия в системе;  
 $\Delta A > -W'$  — процесс необратимый, несамопроизвольный.

2). При протекании химической реакции очень часто единственным видом работы является работа расширения ( $-\delta W' = 0$ ), поэтому

$$dG \leq Vdp - SdT; \quad (99)$$



$$dA \leq -pdV - SdT. \quad (100)$$

Соотношения (99) и (100) позволяют судить о направлении протекания химической реакции:

— если процесс протекает при постоянных  $p$  и  $T$ , по изменению энергии Гиббса:

$\Delta G < 0$  — процесс необратимый, самопроизвольный;

$\Delta G = 0$  — состояние равновесия в системе;

$\Delta G > 0$  — процесс необратимый, несамопроизвольный.

— если процесс протекает при постоянных  $V$  и  $T$ , по изменению энергии Гельмгольца:

$\Delta A < 0$  — процесс необратимый, самопроизвольный;

$\Delta A = 0$  — состояние равновесия в системе;

$\Delta A > 0$  — процесс необратимый, несамопроизвольный.

*Таким образом, из неравенств (99) и (100) следует, что энергия Гиббса является критерием направления процесса и равновесия в системе при изобарно-изотермических условиях, а энергия Гельмгольца — критерием направления при изохорно-изотермических условиях.*

#### 4.4. ВЫЧИСЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА И ЭНЕРГИИ ГЕЛЬМГОЛЬЦА В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ

Уравнения (95)–(100) содержат неравенства, отражающие возможность протекания необратимых процессов. Однако энергия Гиббса и энергия Гельмгольца являются функциями состояния. Поэтому их изменение не зависит от пути протекания процесса.

*На практике любой необратимый процесс мысленно разбивают на стадии, в каждой из которой процесс обратим. Изменение энергии Гиббса или энергии Гельмгольца рассчитывается как сумма изменений на каждой обратимой стадии процесса.*

1). При протекании химической реакции в электрохимическом элементе при  $p = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  или  $V = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  изменение энергии Гиббса или энергии Гельмгольца рассчитывается по соотношениям:

$$\Delta G_{p,T} = -zFE; \quad (101)$$

$$\Delta A_{V,T} = -zFE, \quad (102)$$

где  $z$  — число электронов, участвующих в электродной реакции на одну реагирующую частицу;  $F = 96500$  Кл/моль. — число Фарадея;  $E$  — ЭДС электро-

химического элемента;  $\Delta \nu$  — изменение числа молей газообразных компонентов при протекании реакции.

2). При расширении или сжатии  $n$  молей идеального газа при постоянной температуре.

Так как при постоянной температуре  $dG = Vdp$  и  $dA = -pdV$ , а объем и давление газа можно выразить из уравнения Менделеева — Клапейрона и учитывая то, что при  $T = \text{const}$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2},$$

после интегрирования получим:

$$\Delta G = \Delta A = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}. \quad (103)$$

3). При расширении или сжатии  $n$  молей жидких или твердых тел.

При изменении давления объем жидких или твердых тел практически не изменяется ( $V = \text{const}$ ) при постоянной температуре. После интегрирования уравнения  $dG = Vdp$  в пределах давлений  $p_1$  и  $p_2$ , имеем:

$$\Delta G = nV(p_2 - p_1). \quad (104)$$

4). Вычисление изменения энергии Гиббса при протекании химической реакции по значениям стандартных энтальпий и энтропий.

Изменение энергии Гиббса химической реакции можно подсчитать с использованием стандартных таблиц, используя следующие уравнения:

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - T \Delta_r S^\circ_{298}; \quad (105)$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \sum_{i(\text{прод})} \nu_i \Delta_f H^\circ_{298,i} - \sum_{i(\text{исх})} \nu_i \Delta_f H^\circ_{298,i},$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = \sum_{i(\text{прод})} \nu_i \Delta_f S^\circ_{298,i} - \sum_{i(\text{исх})} \nu_i \Delta_f S^\circ_{298,i}.$$

*Необходимо помнить, что при вычислении  $\Delta G^\circ$  по уравнению (92)  $\Delta H^\circ$  следует перевести в Дж. Результат расчета  $\Delta G^\circ$  записать в кДж.*

Анализируя уравнение (105), можно заметить, что если знаки  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  для реакции разные, то  $\Delta G^\circ$  сохраняет знак при любой температуре, при которой может существовать реагирующая система. Если знаки  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  оди-

наковые, то существует такая температура, при которой  $\Delta G^\circ$  меняет знак, что говорит о смене направления процесса. В частности, принято считать, что вещество устойчиво по отношению к какому-либо процессу его разложения вплоть до температуры, при которой для этого процесса  $\Delta G^\circ_T = 0$ . Очевидно, что в принятом приближении

$$T(\Delta G^\circ_T = 0) = \Delta H^\circ_{298} / \Delta S^\circ_{298}$$

В заключение необходимо особо подчеркнуть, что отрицательное значение  $\Delta G^\circ_T$  свидетельствует только о том, что реакция может протекать самопроизвольно, но реальная возможность осуществления термодинамически разрешенной реакции зависит еще и от скорости ее протекания при заданной температуре. В подавляющем большинстве случаев выше 600–700 К активационные барьеры преодолеваются и реакции действительно протекают самопроизвольно.

### Пример 1

Вычислите по табличным данным  $\Delta G^\circ$  реакции разложения хлорида аммония на газообразные аммиак и хлороводород при  $T = 298$  К.

### Решение

Находим в таблицах справочника [1] значения  $\Delta_f H^\circ_{298}$  и  $\Delta_f S^\circ_{298}$  для  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{кр})}$ ,  $\text{NH}_3(\text{г})$ ,  $\text{HCl}(\text{г})$ :

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль	$\Delta_f S^\circ_{298}$ , Дж/(моль К)
$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{кр})}$	– 314,2	96
$\text{NH}_3(\text{г})$	– 46,2	192,6
$\text{HCl}(\text{г})$	– 92,2	186,8

Рассчитываем  $\Delta_r H^\circ_{298}$  и  $\Delta_r S^\circ_{298}$  для реакции:



$$\Delta_r H^\circ_{298} = -46,2 - 92,2 + 314,2 = 175,8 \text{ кДж} = 175800 \text{ Дж}.$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = 192,6 + 186,8 - 96 = 283,4 \text{ Дж/К}.$$

Рассчитываем  $\Delta_r G^\circ_T$  для  $T = 298$  К.

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - 298 \Delta_r S^\circ_{298} = 175800 - 298 \cdot 283,4 = 91347 \text{ Дж} =$$

$$= 91,347 \text{ кДж.}$$

Полученное значение  $\Delta_r G^\circ_{298}$  указывает на то, что хлорид аммония достаточно устойчив при температуре 298 К, так как процесс его разложения это несамопроизвольный процесс ( $\Delta_r G^\circ_{298} > 0$ ).

---

### **Пример 2**

Вычислить изменение энергии Гиббса при изотермном сжатии  $0,002 \text{ м}^3$  хлора при  $T = 298 \text{ К}$  от давления  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$  до давления  $10,13 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ . Газ считать идеальным.

### **Решение**

Число молей газа хлора определим из уравнения Менделеева — Клапейрона:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,002}{8,314 \cdot 298} = 0,0818 \text{ моль}$$

Изменение энергии Гиббса рассчитаем по уравнению (103).

$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = 0,0818 \cdot 8,314298 \ln \frac{10,13 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 466,130 \text{ Дж} = 0,466 \text{ кДж.}$$

---

### **Пример 3**

Вычислить изменение энергии Гиббса при изотермном сжатии 1 моля жидкого бензола при температуре  $0 \text{ }^\circ\text{С}$  от давления  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$  до давления  $10,13 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ . Плотность бензола равна  $0,879 \text{ г/см}^3$ . Сжимаемостью жидкости в указанном интервале давлений пренебречь.

### **Решение**

Объем бензола найдем по формуле:

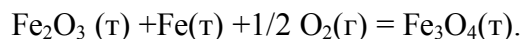
$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{78}{0,879} = 88,74 \text{ см}^3 = 8,874 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3.$$

Изменение энергии Гиббса рассчитаем по уравнению (104).

$$\Delta G = V(p_2 - p_1) = 8,874 \cdot 10^{-5} (10,13 \cdot 10^5 - 1,013 \cdot 10^5) = 82,41 \text{ Дж.}$$

## Вопросы для самоконтроля

1. Выведите формулы (102–106) самостоятельно, используя соотношения  $dG \leq Vdp$  и  $dA \leq -pdV$ .
2. Что можно сказать о самопроизвольности протекания при 298 К следующей химической реакции:



3. Ответ обоснуйте, подсчитав по справочным данным  $\Delta_r G^\circ_{298}$ .

## 4.5. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ. УРАВНЕНИЕ ГИББСА — ГЕЛЬМГОЛЬЦА

*Характеристической называется функция, посредством которой или посредством производной от этой функции, могут быть выражены в явном виде все термодинамические свойства системы ( $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $S$  и др.)*

Рассмотрим, например, энергию Гиббса [ $G = f(T, p)$ ] и энергию Гельмгольца [ $A = f(V, T)$ ] как характеристические функции.

Запишем полный дифференциал функций  $G$  и  $A$ :

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp; \quad (106)$$

$$dA = \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV. \quad (107)$$

Сравнивая эти уравнения с уравнениями (99) и (100) при условии равновесия в системе, получаем:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S; \text{ или } \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S; \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V; \quad (108)$$

$$\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S; \text{ или } \left( \frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V = -\Delta S; \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -p; \quad (109)$$

Равенства (108) и (109) позволяют вывести ряд важных уравнений химической термодинамики.

Как было показано ранее (91)–(92), изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца (при некоторой температуре) выражаются равенствами:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; \quad (110)$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S. \quad (111)$$

Подставляя выражения для  $\Delta S$  из (108) и (109) в (110) и (111), получаем

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p; \quad (112)$$

$$\Delta A = \Delta U + T \left( \frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V. \quad (113)$$

Уравнения (112) и (113) называются уравнениями Гиббса — Гельмгольца. Эти уравнения связывают максимально полезную работу обратимо протекающего процесса ( $\Delta G$ ,  $\Delta A$ ) с теплотой процесса ( $\Delta H$ ,  $\Delta U$ ), протекающего необратимо.

#### 4.6. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ. УСЛОВИЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ МОЛЕЙ

Если в систему вводятся (или выводятся) какие-то вещества или в системе происходит химическая реакция, то термодинамические свойства системы  $U$ ,  $H$ ,  $A$  или  $G$  изменяются, так как при этом происходит перераспределение масс отдельных компонентов. В общем случае оно сопровождается изменением энергии системы.

Рассмотрим, например, изменение энергии Гиббса, когда она является функцией не только температуры и давления, но и количества реагентов:

$$G = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i).$$

Запишем полный дифференциал от энергии Гиббса:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} dn_i, \quad (114)$$

где индекс  $n_i$  означает, что процесс идет при постоянном количестве всех компонентов, а  $n_j$  — при постоянном количестве всех компонентов, кроме одного (изменение которого рассматривается —  $i$ -го). Введем обозначение

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \mu_i, \quad (115)$$

где  $\mu_i$  — химический потенциал  $i$ -го компонента.

Химический потенциал это движущая или «обобщенная» сила в явлениях переноса вещества. Такой перенос происходит при фазовых переходах и при химических реакциях. Работу переноса  $i$ -го компонента записывают  $dG_i = \mu_i dn_i$ . Для химической реакции в целом происходит взаимосвязанное изменение масс всех компонентов, поэтому полная работа перемещения масс запишется как  $dG = \sum_i \mu_i dn_i$ . Химический потенциал непосредственно измерить невозможно, но его можно рассчитать пользуясь объединенным уравнением Первого и Второго начал термодинамики (фундаментальное уравнение Гиббса).

Учитывая, что  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$   $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ , полное изменение энергии Гиббса при изменении числа молей компонентов системы равно:

$$dG = Vdp - SdT + \left(\sum_{i=1}^k \mu_i dn_i\right)_{p,T}. \quad (116)$$

Аналогично можно записать изменение других термодинамических функций для системы с переменным числом молей:

$$dA = -pdV - SdT + \left(\sum_{i=1}^k \mu_i dn_i\right)_{T,V}; \quad (117)$$

$$dH = Vdp + TdS + \left(\sum_{i=1}^k \mu_i dn_i\right)_{S,p}; \quad (118)$$

$$dU = -pdV + TdS + \left(\sum_{i=1}^k \mu_i dn_i\right)_{S,V}; \quad (119)$$

Отсюда вытекает способ расчета химического потенциала как частной производной от любой из характеристических функций:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}, \quad (120)$$

*Химический потенциал  $i$ -го компонента равен приращению энергии при добавлении одного моля этого компонента к большому объему системы при определенных постоянных параметрах системы.*

Термодинамические функции  $U$ ,  $H$ ,  $A$  и  $G$  относятся к экстенсивным свойствам системы, а химический потенциал  $\mu_i$  является интенсивным свойством системы.

Рассмотрим несколько замечаний относительно химического потенциала.

1. Понятие «большой объем системы» означает, что объем системы практически не изменяется после добавления одного моля компонента.

2. Химический потенциал чистого вещества равен энергии Гиббса одного моля этого компонента  $\mu = G$  при постоянном давлении и температуре.

3. Химический потенциал всегда характеризует какой-либо компонент ( $\mu_i$ ).

В системе с переменным числом молей и при постоянных параметрах процесса ( $p$  и  $T$ ) изменение энергии Гиббса равно:

$$dG_{p,T} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \mu_3 dn_3 + \dots;$$

или

$$dG_{p,T} = \left( \sum \mu_i dn_i \right)_{p,T} \leq 0. \quad (121)$$

При установлении в системе равновесия  $dG_{p,T} = 0$ . Поэтому, условие равновесия в системе с переменным числом молей, при постоянных параметрах процесса ( $p$  и  $T$ ), определяется равенством:

$$\left( \sum \mu_i dn_i \right)_{p,T} = 0. \quad (122)$$

#### 4.7. ЗАВИСИМОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ИДЕАЛЬНОГО И РЕАЛЬНОГО ГАЗОВ ОТ ДАВЛЕНИЯ. ЛЕТУЧЕСТЬ

Если процесс проводить при постоянной температуре, то для чистого вещества справедливо соотношение:

$$dG = d\mu_i = V dp. \quad (123)$$

Интегральная форма этого уравнения, справедливая для вещества в любом агрегатном состоянии, имеет вид:

$$\mu_i = c + \int V dp_i, \quad (124)$$



где  $V$  — объем одного моля чистого вещества;  $c$  — постоянная интегрирования. Так как при  $p = \text{const}$   $\int V dp = 0$ , то  $\mu_i = c$ ; постоянная интегрирования ( $c$ ) не зависит от давления, но зависит от температуры.

Чтобы решить уравнение (124), нужно знать зависимость между давлением и объемом при постоянной температуре.

1). Зависимость химического потенциала для идеального газа, где связь давления и объема можно описать уравнением Менделеева — Клапейрона, имеет вид:

$$d\mu_i = RT d \ln p; \quad (125)$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln p, \quad (126)$$

где  $\mu_i^*$  — постоянная интегрирования (зависит от температуры). В таблицах все стандартные термодинамические величины вычислены при  $T^\circ = 298$  К и  $p^\circ = 1$  атм. Подстановка  $p^\circ = 1$  атм в уравнение (125) дает  $\mu_i^\circ = \mu_i^*$ , т. е. в этой системе единиц  $\mu_i^*$  является стандартным химическим потенциалом.

В системе СИ  $p^\circ = 0,1013$  МПа и  $\mu_i^\circ = \mu_i^* + RT \ln p^\circ$ . Вычитая это выражение из (126), находим  $\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln p/p^\circ$ . Введем обозначение  $\tilde{p} = p/p^\circ$ . Тогда

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \tilde{p}, \quad (127)$$

где  $\mu_i^\circ$  — стандартный химический потенциал при  $p^\circ = 0,1013$  МПа;  $\tilde{p}$  — относительное давление (безразмерная величина равная  $p/p^\circ$ ).

2). Изменение химического потенциала чистого компонента или в смеси идеальных газов при постоянной температуре равно:

$$\mu_2 - \mu_1 = \Delta\mu = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = RT \ln \frac{\tilde{p}_2}{\tilde{p}_1}. \quad (128)$$

3). В смеси реальных газов уравнения зависимости давления и объема более громоздки и неудобны для использования. Более простой способ вычисления химического потенциала от давления предложил Льюис. Он предложил сохранить структуру зависимости химического потенциала реального газа от давления такой же, как и для идеального газа, но вместо давления использовать некоторую расчетную величину, зависящую от давления, которую он назвал *фугитивность (летучесть)*.

*Фугитивность (летучесть) — расчетная величина, связанная с реальным давлением ( $f_i = \gamma_i p_i$ ), которую нужно подставить в выражение для химического потенциала идеального газа вместо давления, чтобы получить значение химического потенциала реального газа:*

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \tilde{f}_i, \quad (129)$$

где  $\mu_i^\circ$  — стандартный химический потенциал реального газа;  $\tilde{f}_i = f_i / f_i^\circ$  — относительная фугитивность реального газа;  $f_i^\circ = p_i^\circ$  — стандартная фугитивность реального газа, которая считается равной стандартному давлению.

4). Изменение фугитивности реального газа равно

$$\mu_2 - \mu_1 = \Delta\mu = RT \ln \frac{f_2}{f_1} = RT \ln \frac{\tilde{f}_2}{\tilde{f}_1}. \quad (130)$$

Отношение фугитивности к давлению реального газа называется коэффициентом фугитивности

$$\gamma_i = \frac{f_i}{p_i}. \quad (131)$$

*Фугитивность имеет такую же размерность, как и давление. Коэффициент фугитивности — безразмерная величина.*

Фугитивность может быть как меньше давления, так и больше давления, то есть коэффициент фугитивности может быть меньше единицы и намного больше единицы. К использованию фугитивности вместо парциального давления приходится прибегать при высоких давлениях, например, при давлениях 5–10 МПа (50–100 атм). Коэффициенты фугитивности определяются экспериментально.

Коэффициент фугитивности реального газа можно приближенно вычислить на основе принципа соответственных состояний:

*при одинаковых приведенных параметрах все газы обладают примерно одинаковыми свойствами.*

Учитывая этот принцип, можно считать, что будут одинаковыми и коэффициенты активности газов.

Приведенным параметром называется отношение этого параметра к его критическому значению:

$$\pi = \frac{p}{p_k}; \quad \tau = \frac{T}{T_k}.$$

Коэффициент фугитивности рассматривается как функция приведенного давления ( $\pi$ ) и приведенной температуры ( $\tau$ ). Коэффициент фугитивности  $\gamma$  по этому способу определяют по графику, который построен в координатах  $\lg \gamma$  —  $\lg \pi$  при разных (постоянных для каждой кривой) значениях приведенной температуры. Такие графики, а также таблицы для определения  $\gamma$  по принципу соответственных состояний приведены в справочнике [1].

---

### **Пример 1**

Вычислить фугитивность паров воды при 573 К и давлении 10133,0 кПа.

### **Решение**

Приближенное значение коэффициента фугитивности  $\gamma$  вычисляем на основе принципа соответственных состояний. Для воды  $T_k = 647,4$  К,  $p_k = 22120$  кПа. Вычислим приведенные параметры для условия задачи:

$$\pi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{10133}{22120} = 0,46; \quad \tau_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{573}{647,4} = 0,890.$$

По таблице коэффициентов фугитивности реальных газов (см. справочник [1]) находим  $\gamma = 0,78$ . Фугитивность паров воды равна:  $f_i = \gamma_i p_i = 0,78 \cdot 10133,0 = 7903,74$  кПа.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Как изменяется энергия Гельмгольца при изотермическом изменении объема системы?
2. Укажите, какие из перечисленных факторов влияют на химический потенциал компонента в смеси, если компоненты между собой не взаимодействуют: температура, давление, масса компонента. Изменится ли химический потенциал компонента, если его содержание в смеси увеличить вдвое?
3. В двух взаимно не смешивающихся жидкостях (I и II) растворено третье вещество. Существует ли определенное соотношение между химическими потенциалами этого компонента в фазах I и II, если после установления равновесия раствор представляет собой двухфазную гетерогенную систему?

## ГЛАВА 5. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

### 5.1. ПОНЯТИЕ О ХИМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ

При протекании химически обратимой реакции направление протекания реакции зависит от условий проведения процесса и концентраций реагирующих веществ. При поддержании постоянными внешних параметров (напр. давления и температуры) через некоторое время устанавливается *равновесное* состояние (химическое равновесие), когда скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. Состояние химического равновесия определяется двумя признаками:

1. Если система находится в состоянии равновесия, то состав ее с течением времени при постоянных внешних условиях не изменяется.

2. Если система, находящаяся в равновесии, будет выведена из этого состояния вследствие внешних воздействий, то с прекращением их действия она возвратится в прежнее состояние (признак подвижности).

Система, состояние которой характеризуется двумя этими признаками — неизменяемостью состава и подвижностью, называется равновесной системой, а состав ее — равновесным составом. Химическое равновесие не является статическим, т. е. состоянием покоя. Бесконечно малое изменение внешних условий влечет за собой также бесконечно малое изменение состояния равновесия. Таким образом, химические реакции могут протекать как термодинамически равновесные процессы, т. е. к ним можно применять общие условия термодинамического равновесия.

Химическая термодинамика позволяет предсказать концентрации реагентов в равновесной реакционной смеси, влияние на них изменения внешних условий и предвидеть максимальный выход полезного продукта, что имеет большое практическое значение.

### 5.2. УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Основные законы равновесия были первоначально установлены экспериментально и лишь потом обоснованы термодинамически.

1. Качественную закономерность изменения состояния равновесия в зависимости от внешних условий установил А. Л. Ле Шателье (1884 г.), далее обобщил И. А. Браун. Принцип Ле Шателье — Брауна (качественный закон химического равновесия): если в равновесной системе изменить внешние ус-

ловия, то равновесие смещается так, чтобы эффект внешнего воздействия уменьшался.

2. Основной количественный закон химического равновесия был впервые установлен Бекетовым (1865 г.), далее — Гульбергом и Вааге (1867 г.).

Рассмотрим уравнение изотермы химической реакции. Допустим, что между газообразными веществами А, В, L, E протекает обратимая реакция при постоянных давлении и температуре:



Уравнение изотермы химической реакции имеет вид:

$$\Delta_r G_{p,T} = RT \ln \Pi_{p'} - RT \ln K_p. \quad (133)$$

где  $\Delta_r G_{p,T}$  — изменение энергии Гиббса химической реакции (132), протекающей в изобарно-изотермических условиях;  $\Pi_{p'}$  — произведение неравновесных давлений:

$$\Pi_{p'} = \frac{p'_L p'_E}{p'_A p'_B}, \quad (134)$$

где  $p'_L, p'_E, p'_A, p'_B$  — начальные неравновесные парциальные давления компонентов. Константа равновесия химической реакции равна:

$$K_p = \frac{p_L^l p_E^e}{p_A^a p_B^b}, \quad (135)$$

где —  $p_L, p_E, p_A, p_B$  — равновесные парциальные давления компонентов.

Константа равновесия химической реакции  $K_p$  не зависит от общего давления  $p$ , но зависит от температуры. Уравнение (135) есть математическое выражение закона действующих масс.

*Закон действующих масс* формулируется так:

*константа равновесия химической реакции равна отношению произведений равновесных парциальных давлений продуктов реакции в степени их стехиометрических коэффициентов к произведению равновесных парциальных давлений исходных веществ в степени их стехиометрических коэффициентов.*

### 5.3. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ И РАЗНЫЕ СПОСОБЫ ЕЕ ВЫРАЖЕНИЯ

1). Выражение константы равновесия химической реакции через равновесные парциальные давления компонентов (135):

$$K_p = \frac{p_L^l p_E^e}{p_A^a p_B^b}.$$

При этом уравнение изотермы химической реакции имеет вид (133):

$$\Delta_r G_{p,T} = RT \ln \Pi_{p'} - RT \ln K_p.$$

2). Выражение константы равновесия химической реакции через равновесные молярные доли компонентов ( $x_i$ ):

$$K_x = \frac{x_L^l x_E^e}{x_A^a x_B^b}. \quad (136)$$

При этом уравнение изотермы химической реакции имеет вид:

$$\Delta_r G_{p,T} = RT \ln \Pi_{x'} - RT \ln K_x, \quad (137)$$

3). Выражение константы равновесия химической реакции через равновесные молярные концентрации компонентов ( $c_i$ ):

$$K_c = \frac{c_L^l c_E^e}{c_A^a c_B^b}. \quad (138)$$

При этом уравнение изотермы химической реакции имеет вид:

$$\Delta_r G_{p,T} = RT \ln \Pi_{c'} - RT \ln K_c, \quad (139)$$

Можно вывести соотношения между парциальным давлением  $p_i$ , молярной концентрацией и молярной долей  $x_i$   $i$ -го компонента, используя  
а) уравнение Менделеева — Клапейрона:

$$p_i V = n_i RT$$

или

$$p_i = (n_i/V)RT; \quad p_i = c_i RT; \quad (140)$$

б) закон Дальтона для идеальной газовой смеси:

$$p_i = x_i p = \frac{n_i}{\sum n_i} p, \quad (141)$$

где  $p$  — общее давление;  $x_i$  — молярная доля;  $n_i$  — число молей  $i$ -го компонента;  $\sum n_i$  — общее число молей всех компонентов в идеальной газовой смеси.

Таким образом, различные константы равновесия связаны между собой соотношением:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta\nu} = K_x p^{\Delta\nu}, \quad (142)$$

где  $\Delta\nu = (1 + e - a - b)$  — приращение числа молей реагирующих газов.

Анализируя соотношение (142), можно отметить следующее:

а) константа равновесия  $K_x$  для реакции в газовой фазе в отличие от констант равновесия  $K_p$  и  $K_c$  зависит от общего давления  $p$ ;

б) если реакция в газовой фазе протекает без изменения числа молей ( $\Delta\nu = 0$ ), то  $K_p = K_c = K_x$ ;

в) значение изменения энергии Гиббса ( $\Delta_r G_{p,T}$ ) не зависит от способа выражения константы химического равновесия.

4. Константа равновесия в смеси реальных газов и в реальных растворах. Для характеристики равновесия в смеси реальных газов константу равновесия необходимо выражать через фугитивность (летучесть):

$$K_f = \frac{f_L^l f_E^e}{f_A^a f_B^b}, \quad (143)$$

где  $f_i$  — равновесные фугитивности компонентов. Уравнение изотермы химической реакции в этом случае имеет вид:

$$\Delta_r G_{p,T} = RT \ln \Pi_{f'} - RT \ln K_f,$$

где  $\Pi_{f'} = \frac{f_L^l f_E^e}{f_A^a f_B^b}$ ;  $f_i$  — неравновесные фугитивности компонентов.

Константа равновесия для неидеального раствора выражается через равновесные активности компонентов в растворе:

$$K_a = \frac{a_L^l a_E^e}{a_A^a a_B^b}; \quad (144)$$

где  $a_i$  — равновесные активности компонентов в растворе.

*Активность* — расчетная величина, связанная с концентрацией раствора соотношением  $a_i = \gamma_i x_i$ , которую нужно подставить в выражение для химического потенциала идеального раствора вместо концентрации, чтобы получить значение химического потенциала реального раствора

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i / a_i^\circ, \quad (145)$$

где  $\mu_i^\circ$  — стандартный химический потенциал реального газа; в стандартном состоянии активность принимают равной единице ( $a_i^\circ = 1$ ).

В случае неидеального раствора для изотермы химической реакции справедливо выражение:

$$\Delta_r G_{p,T} = RT \ln \Pi_{a'} - RT \ln K_a,$$

где  $\Pi_{a'} = \frac{a'_L a'_E}{a'_A a'_B}$ ;  $a'_i$  — начальные неравновесные активности компонентов в растворе.

Анализируя соотношения (143) и (144), можно отметить следующее:

—  $K_f$ ,  $K_a$  также как и  $K_p$  зависят только от температуры и называются термодинамическими константами равновесия.

— Зависимость между константами равновесия  $K_f$  в смеси реальных газов или  $K_a$  в неидеальных растворах и константами равновесия  $K_p$  и  $K_x$  и  $K_c$ :

$$K_f = K_\gamma K_p; \quad K_a = K_\gamma K_x = K_\gamma K_c, \quad (146)$$

где  $K_\gamma = \frac{\gamma'_L \gamma'_E}{\gamma'_A \gamma'_B}$  — константа, выраженная через фугитивность.

— В смеси реальных газов величина  $K_p$  в (146), в отличие от идеальной газовой смеси, зависит от общего давления газа, так как  $K_p = K_f / K_\gamma$ , причем  $K_\gamma$  также зависит от общего давления газа.

#### 5.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ПО ИЗОТЕРМЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

При изучении химической реакции важно знать, будет ли она протекать, а если будет, то в каком направлении. На это можно ответить, применяя к химическим реакциям законы термодинамики. Согласно этим законам, всякий самопроизвольный процесс, в том числе и химическая реакция, при  $p$  и  $T = \text{const}$  — протекает в направлении уменьшения энергии Гиббса. Когда изобарный потенциал достигнет минимума, наступает химическое равновесие. Из уравнения изотермы химической реакции (133) видно, что величина и знак энергии Гиббса реакции зависят от относительных величин  $\Pi_{p'}$  и  $K_p$  (при  $p = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ ):

$$\Delta_r G_{p,T} = RT \ln \Pi_{p'} - RT \ln K_p;$$



при  $\Pi_{p'} < K_p$   $\Delta_r G_{p,T} < 0$  — процесс необратимый протекает в прямом направлении;

при  $\Pi_{p'} = K_p = 0$  — реакция достигла равновесного состояния;

при  $\Pi_{p'} > K_p$   $\Delta_r G_{p,T} > 0$  — процесс необратимый протекает в обратном направлении.

Таким образом, при помощи уравнения изотермы химической реакции можно расчетным путем предсказать направление реакции, если известны константа равновесия реакции и начальное содержание компонентов в системе.

## 5.5. СТАНДАРТНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА РЕАКЦИИ

Пусть начальные парциальные давления всех газов, участвующих в реакции, равны их значениям в стандартном состоянии  $p_i = 0,1013$  МПа (1 атм). Тогда из уравнения изотермы реакции получим выражение для стандартной энергии Гиббса (учитывая что  $\Pi_{p'} = (p^\circ)^{\Delta\nu}$ ):

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{p,T} &= RT \ln \Pi_{p'} - RT \ln K_p = RT \ln (p^\circ)^{\Delta\nu} - RT \ln K_p = \\ &= -RT \ln K_p (p^\circ)^{-\Delta\nu}; \\ \Delta_r G_T^\circ &= -RT \ln K^\circ, \end{aligned} \quad (147)$$

где  $K^\circ$  — стандартная константа равновесия;  $\Delta\nu$  — приращение числа молей во время реакции.

*Стандартная энергия Гиббса* ( $\Delta_r G_T^\circ$ ) химической реакции может быть вычислена по справочным данным согласно выражению (105).

Стандартная константа равновесия связана с константой равновесия  $K_p$  соотношением

$$K_p = K^\circ (p^\circ)^{\Delta\nu}. \quad (148)$$

Если  $p$  выражено в атмосферах ( $p^\circ = 1$  атм), то  $(p^\circ)^{\Delta\nu} = 1$  и  $K_p = K^\circ$ , т. е. константы равновесия  $K_p$  и  $K^\circ$  имеют одно и то же значение. Если давление выражено в МПа ( $p^\circ = 0,1013$  МПа), то  $K_p = K^\circ (0,1013)^{\Delta\nu}$ . Размерность  $[K_p] = (\text{МПа})^{\Delta\nu}$ .

*Стандартная энергия Гиббса* химической реакции в идеальном и неидеальном растворах называется энергией Гиббса при стандартном состоянии раствора, за который принимают гипотетический раствор со свойствами пре-

дельно разбавленного раствора и с концентрацией всех реагентов, равной единице (второе стандартное состояние).

Стандартной энергией Гиббса удобно пользоваться для приближенной оценки направления протекания реакции или для предсказания термодинамической возможности ее протекания в данном направлении, если начальные реальные условия при протекании реакции не сильно отличаются от стандартных (0,1013 МПа и 298 К).

Практически с достаточно большой вероятностью можно считать, что:

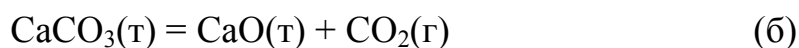
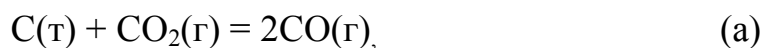
- если  $\Delta G^\circ_{298} < 40$  кДж/моль, то реакция термодинамически возможна;
- если  $\Delta G^\circ_{298} > 40$  кДж/моль, то реакция термодинамически запрещена;
- если значение  $\Delta G^\circ_{298}$  находится в интервале между этими двумя значениями, то нужно сделать точный расчет по полному уравнению изотермы.

## 5.6. ГЕТЕРОГЕННОЕ ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Гетерогенные реакции — это те, в которых компоненты находятся в разных фазах. Например:  $\text{FeO(т)} + \text{CO(г)} = \text{Fe(т)} + \text{CO}_2(\text{г})$ .

Если конденсированные фазы (жидкие или твердые) представляют собой практически чистые вещества, то их активности постоянны (при данной температуре) и включаются в константу равновесия, можно условно принять их равными единице.

Уравнения для констант равновесия гетерогенных реакций



равны:

— для реакции (а) —  $K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}$ , так как активность чистого углерода

постоянна, поэтому ее можно включить в константу равновесия  $K_p$ ;

— для реакции (б) —  $K_p = p_{\text{CO}_2}$ , так как можно считать, что активности чистых фаз  $\text{CaCO}_3(\text{т})$  и  $\text{CaO(т)}$  при данной температуре постоянны, а  $p_{\text{CO}_2}$  — давление диссоциации при данной температуре постоянно. Постоянные активности двух чистых твердых фаз включены в значение  $K_p$ .

Итак, для гетерогенных реакций с участием газообразных веществ константа равновесия  $K_p$  выражается только отношением равновесных парциальных давлений газообразных компонентов.

## 5.7. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Химическая термодинамика позволяет определить константу равновесия при какой-либо температуре по уравнению изобары или изохоры химической реакции.

Рассмотрим вывод этих уравнений на основе уравнения изотермы химической реакции для смеси идеальных газов (133) и уравнения Гиббса — Гельмгольца (112):

$$\Delta_r G = RT \ln \Pi_{p'} - RT \ln K_p$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H + T \left( \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p ;$$

Продифференцируем по температуре уравнение изотермы химической реакции:

$$\left( \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = R \ln \Pi_{p'} - R \ln K_p - RT \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p, \quad (149)$$

где  $\Pi_{p'} = \text{const}$  и не зависит от температуры, так как начальные (неравновесные) парциальные давления заданы и общее давление постоянно. Подставляя (133) и (149) в (112), получаем (при  $p = \text{const}$ ) уравнение изобары химической реакции в дифференциальной форме:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H}{RT^2}, \quad (150)$$

где  $\Delta_r H$  — тепловой эффект реакции.

При  $V = \text{const}$  аналогичным образом можно получить уравнение изохоры химической реакции:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta_r U}{RT^2}. \quad (151)$$

Уравнение изобары (146) и изохоры (147) определяют в дифференциальной форме зависимость константы равновесия реакции от температуры в смеси идеальных газов.

Чтобы определить изменение константы равновесия при изменении температуры на конечную величину, нужно уравнение изобары проинтегрировать. Для этого разделим переменные:

$$d \ln K_p = \frac{\Delta_r H}{RT^2} dT. \quad (152)$$

### 1). Приближенное интегрирование

Примем, что тепловой эффект химической реакции ( $\Delta_r H$ ) в небольшом интервале температур постоянен и не зависит от температуры.

Интегрирование уравнения (152) в интервале температур  $T_1$  и  $T_2$  позволяет получить уравнение:

$$\ln K_{p,T_2} = \ln K_{p,T_1} + \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}. \quad (153)$$

Это уравнение используется для вычисления (аналитическое решение задачи):

а) константы равновесия химической реакции  $K_{p,T_2}$  при температуре  $T_2$ , если известны  $K_{p,T_1}$  и  $T_1$ ;

б) для расчета  $\Delta_r H$  теплового эффекта реакции, если даны  $K_{p,T_2}$  при  $T_2$  и  $K_{p,T_1}$  при  $T_1$ .

Если взять неопределенный интеграл, то получим уравнение:

$$\ln K_p = \ln B - \frac{\Delta_r H}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (154)$$

где  $B$  — постоянная интегрирования.

Эту зависимость также можно использовать для определения константы равновесия химической реакции или теплового эффекта реакции. Анализ уравнения (154) показывает, что зависимость константы равновесия от температуры на графике в координатах  $\ln K_p - \frac{1}{T}$  или  $\ln K_p - \frac{1000}{T}$  изображается прямой линией. Из тангенса угла наклона прямой на этом графике можно вычислить значение теплового эффекта реакции по формуле:

$$\operatorname{tg} \alpha = - \frac{\Delta_r H}{1000R}. \quad (155)$$

Уравнения (153) и (154) справедливы для достаточно узкого интервала температур, когда можно приближенно считать  $\Delta_r H$  постоянной величиной.

## 2). Точное интегрирование

Как было показано в гл. 2.6, тепловой эффект химической реакции зависит от температуры и эта зависимость описывается законом Кирхгофа:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p, \text{ где } \Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}.$$

В интегральной форме эта зависимость имеет вид:

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 - \frac{\Delta c'}{T}, \quad (156)$$

где  $\Delta_r H_0$  — постоянная интегрирования.

Подставим уравнение (152) в (148) и возьмем неопределенный интеграл

$$\int d \ln K_p = \int \frac{\left( \Delta_r H_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 - \frac{\Delta c'}{T} \right) dT}{RT^2}.$$

Получаем:

$$\ln K_p = \frac{\Delta_r H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + \frac{\Delta c'}{2R} T^{-2}. \quad (157)$$

## 5.8. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ, ТЕМПЕРАТУРЫ И ПОСТОРОННИХ ПРИМЕСЕЙ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТАЛЬЕ

### 5.8.1. Влияние давления на смещение химического равновесия

Для реакции (132) в идеальной газовой смеси можно написать:

$$K_p = K_x p^{\Delta \nu}; \quad (158)$$

$$K_x = \frac{x_L^l x_E^e}{x_A^a x_B^b} = \frac{n_L^l n_E^e}{n_A^a n_B^b} \cdot \frac{1}{\left( \sum n_i \right)^{\Delta \nu}} = \frac{K_p}{p^{\Delta \nu}}, \quad (159)$$

где  $n_i$  — число молей  $i$ -го компонента;  $\sum n_i$  — общее число молей всех компонентов смеси;  $\sum n_i = n_L + n_E + n_A + n_B$ ;  $\Delta \nu = \sum \nu_{\text{пр}} - \sum \nu_{\text{исх}}$  — изменение числа молей компонентов в ходе химической реакции.

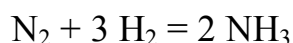
Из выражения (155) видно, что константа равновесия  $K_x$ , в отличие от  $K_p$ , зависит от общего давления  $p$ . Характер изменения  $K_x$  определяется типом химической реакции.

1). Если в ходе химической реакции число молей компонентов увеличивается ( $\Delta \nu > 0$ , т. е. реакция идет с увеличением числа молей компонентов), то при повышении общего давления константа, выраженная через мольную долю ( $K_x$ ), уменьшается. Это означает равновесие процесса сдвигается справа налево, т. е. в сторону исходных веществ.

2). Если  $\Delta \nu < 0$ , т. е. реакция идет с уменьшением числа молей компонентов, то при увеличении общего давления  $p$  сдвиг равновесия произойдет слева направо, т. е. в сторону продуктов реакции.

3). Если  $\Delta \nu = 0$ , то изменение давления не влияет на положение равновесия химической реакции.

Например:



$$\Delta \nu = 2 - 4 = -2 < 0.$$

Для данной химической реакции  $K_x = \frac{K_p}{p^{-2}} = K_p p^2$ . Если общее давление увеличивается, то  $K_x = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{H}_2}^2 x_{\text{N}_2}}$  увеличивается, что возможно только за счет увеличения числителя, то есть равновесие данной реакции сдвинется слева направо.

### 5.8.2. Влияние температуры на равновесие химической реакции

Уравнение изобары химической реакции (150) позволяет предвидеть и оценить зависимость константы равновесия от температуры. Проведем исследование.

1). Если  $\Delta_r H > 0$ , т. е. тепловой эффект реакции положителен (реакция эндотермическая), то температурный коэффициент константы равновесия также положителен:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} > 0.$$

Это значит, что с ростом температуры константа равновесия эндотермической реакции всегда увеличивается, т. е. равновесие сдвигается вправо, в сторону продуктов реакции.

2). Если  $\Delta_r H < 0$ , реакция экзотермическая, то температурный коэффициент  $K_p$  отрицателен:

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

Это значит, что с ростом температуры константа равновесия экзотермической реакции всегда уменьшается, т. е. равновесие сдвигается влево, в сторону исходных веществ.

3). Если  $\Delta_r H = 0$ , то константа равновесия реакции  $K_p$  не зависит от температуры. Такие процессы существуют. Так, процессы полиморфного превращения иногда проходят без выделения или поглощения тепла.

Эти же выводы получаются из принципа смещения равновесия Ле-Шателье — Брауна: если к равновесной системе подводится теплота, то в системе происходят изменения, чтобы ослабить это воздействие, т. е. процессы с поглощением теплоты.

Например: реакция синтеза аммиака экзотермическая



Так как  $\Delta_r H < 0$  (реакция экзотермическая), то температурный коэффициент константы скорости отрицателен  $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$ . Это значит, что с ростом температуры константа равновесия экзотермической реакции всегда уменьшается, т. е. равновесие сдвигается влево, в сторону исходных веществ.

Аналогично трактует влияние температуры и принцип Ле-Шателье — Брауна: при повышении температуры равновесие должно сдвинуться таким образом, чтобы ослабить влияние температуры, т. е. в сторону процесса, протекающего с поглощением теплоты. Итак, повышение температуры для данной реакции должно привести к смещению равновесия справа налево.

### 5.8.3. Влияние посторонней примеси на химическое равновесие

Константой, не зависящей от числа посторонних примесей, является  $K_x$

$$K_x = \frac{x_L^l x_E^e}{x_A^a x_B^b} = \frac{n_L^l n_E^e}{n_A^a n_B^b} \cdot \frac{1}{(\sum n_i)^{\Delta \nu}} = \frac{K_n}{(\sum n_i)^{\Delta \nu}}, \quad (160)(156)$$

где  $K_n = \frac{n_L^l n_E^e}{n_A^a n_B^b}$ .

Если к смеси компонентов за счет увеличения объема добавляется посторонний (инертный) газ, не участвующий в реакции, при неизменном общем давлении, то общее количество молей веществ в смеси увеличивается.

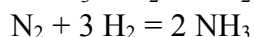
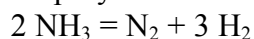
1). Если  $\Delta \nu > 0$ , то множитель  $(\sum n_i)^{\Delta \nu}$  в уравнении (160) увеличивается. Так как давление постоянно, то величина  $K_x$  не меняется. Поэтому прибавление примеси (постороннего газа) приведет к увеличению числителя  $K_n$ , т. е. к увеличению величины  $(n_L^l n_E^e)$  и уменьшению знаменателя  $(n_A^a n_B^b)$ , иначе говоря, равновесие химической реакции сдвигается слева направо.

2). Если  $\Delta \nu < 0$ , то сдвиг равновесия произойдет справа налево.

3). При  $\Delta \nu = 0$  увеличение числа молей примеси не влияет на химическое равновесие.

### Вопросы для самоконтроля

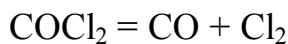
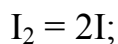
1. Изменение каких параметров системы изменяет значения констант  $K_p$ ,  $K_x$  и  $K_c$ ?
2. Обладают ли константы равновесия свойствами функций состояния?
3. Для некоторых реакций равновесие процесса может установиться после разложения вещества, а для других – в результате его синтеза. Например:



Будут ли одинаковыми константы равновесия этих реакций?

## 5.9. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В СЛУЧАЕ РЕАКЦИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Разложение сложных веществ на более простые под действием температуры называется термической диссоциацией.



Реакция термической диссоциации в зависимости от температуры проходит с разложением определенной доли исходного вещества. Степень термической диссоциации ( $\alpha$ ) характеризует долю исходного вещества, вступившую в реакцию термической диссоциации. Эта величина может быть выражена также в процентах. Например, если степень диссоциации  $\text{COCl}_2$  равна 0,4, то в процентах это 40 %.



Уравнение Менделеева — Клапейрона для реакций термической диссоциации (то есть с учетом увеличения числа частиц при диссоциации) имеет вид

$$pV = inRT,$$

где  $i$  — число, показывающее во сколько раз увеличивается число молей смеси при наличии диссоциации по сравнению с числом первоначально взятых молей. Введем обозначения:

—  $n$  — число молей газа до реакции термической диссоциации;

—  $m$  — число молекул, на которые распадается одна молекула исходного вещества;

—  $n\alpha$  — число молей исходного вещества, вступивших в реакцию термической диссоциации;

—  $(n - n\alpha)$  — число молей исходного вещества, оставшихся к моменту равновесия;

—  $n\alpha m$  — число молей продуктов реакции термической диссоциации в момент равновесия;

— общее число молей всех веществ в момент равновесия равно:

$$n - n\alpha + n\alpha m = n [1 + \alpha(m - 1)].$$

Определим число  $i$ :

$$i = \frac{n[1 + \alpha(m - 1)]}{n}.$$

Из этого уравнения легко оценить степень диссоциации  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{i - 1}{m - 1}. \quad (161)$$

Таким образом, степень диссоциации для реакции термической диссоциации газов можно рассчитать по уравнению (161). Расчет числа  $i$  осуществляют по формуле:  $pV = inRT$ .

## 5.10. РАСЧЕТЫ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### 5.10.1. По опытным данным

#### 1). Порядок решения задач по теме «Химическое равновесие»

- Выбирают способ выражения состава реакционной смеси ( $n_i, x_i, c_i, p_i$ ).
- Чаще всего состав выражают через  $n_i$ , то есть через число молей.
- Составляют таблицу состава равновесной смеси с учетом стехиометрических коэффициентов веществ в уравнении химической реакции. Составляя таблицу необходимо учесть, что для реакций термической диссоциации переменной величиной является степень диссоциации  $\alpha$ , а для реакций синтеза — количество вещества, вступившего в реакцию к моменту равновесия —  $x$ .
- Определяют  $\sum n_i$  — общее число молей всех компонентов в равновесном состоянии.
- По закону Дальтона определяют равновесные парциальные давления всех компонентов:

$$p_i = x_i p = \frac{n_i}{\sum n_i} p. \quad (162)$$

- Рассчитывают  $K_p$  химической реакции, зная  $p_i$ .
- Используя взаимосвязь констант равновесия, находят исходную константу:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta \nu} = K_x p^{\Delta \nu}.$$

#### 2). Примеры решения задач по теме «Химическое равновесие»

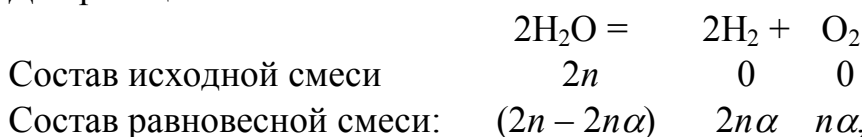
---

#### **Пример 1**

Известна  $\alpha$  — степень диссоциации. Определить константу равновесия химической реакции, если при температуре 1500 К и давлении 0,1013 МПа степень диссоциации водяного пара  $\alpha = 1,9 \cdot 10^{-4}$ . Выразить для реакции  $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$  константу равновесия  $K_p$  через степень диссоциации и рассчитать ее при 1500 К.

## Решение

Для реакции:



где  $2n$  — начальное число молей водяного пара;

$2n\alpha$  — столько молей водяного пара продиссоциировало;

$2n - 2n\alpha = 2n(1 - \alpha)$  — столько молей водяного пара осталось в равновесной смеси.

В результате реакции (в соответствии с уравнением химической реакции) должно получиться  $2n\alpha$  молей водорода и  $n\alpha$  молей кислорода в равновесной смеси. Так как для данной реакции

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2},$$

то для того, чтобы рассчитать константу равновесия химической реакции, необходимо найти равновесные парциальные давления всех компонентов по закону Дальтона :

$$p_i = x_i P = \frac{n_i}{\sum n_i} P.$$

Общее число молей  $\sum n_i$ , в момент равновесия:

$$\sum n_i = n_{\text{L}} + n_{\text{E}} + n_{\text{A}} + n_{\text{B}};$$

$$\sum n_i = n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{O}_2} = 2n - 2n\alpha + 2n\alpha + n\alpha = n(2 + \alpha).$$

Парциальные давления компонентов к моменту равновесия:

$$p_{\text{H}_2} = \frac{2n\alpha}{n(2 + \alpha)} p = \frac{2\alpha}{2 + \alpha} p;$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{n\alpha}{n(2 + \alpha)} p = \frac{\alpha}{2 + \alpha} p; \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2n - 2n\alpha}{n(2 + \alpha)} p = \frac{2(1 - \alpha)}{2 + \alpha} p.$$

Рассчитываем  $K_p$ :

$$K_p = \frac{4\alpha^2 p^2 \alpha p (2 + \alpha)^2}{(2 + \alpha)^2 (2 + \alpha) 4(1 - \alpha)^2 p^2} = \frac{p\alpha^3}{(2 + \alpha)(1 - \alpha)^2}.$$

Так как  $\alpha \ll 1$ , можно считать  $2 + \alpha \approx 2$  и  $(1 - \alpha)^2 \approx 1$ , поэтому

$$K_p = \frac{p\alpha^3}{2} = \frac{0,1013 \cdot (1,9 \cdot 10^{-4})^3}{2} = 3,5 \cdot 10^{-13} \text{ МПа.}$$

### Пример 2

Известна константа равновесия химической реакции. Определить степень диссоциации вещества, если при  $200^\circ\text{C}$  константа равновесия  $K_p$  реакции дегидрирования изопропилового спирта до ацетона (в газовой фазе) равна  $6,92 \cdot 10^4$  Па



Вычислить степень превращения изопропилового спирта при  $200^\circ\text{C}$  и давлении  $9,7 \cdot 10^4$  Па, считая, что смесь газов подчиняется законам идеальных газов.

### Решение

Для реакции:



Состав исходной смеси:  $n$   $0$   $0$

Состав равновесной смеси:  $(n - n\alpha)$   $n\alpha$   $n\alpha$ ,

где  $n$  — число молей изопропилового спирта до реакции;  $n\alpha$  — столько молей изопропилового спирта продиссоциировало;  $n - n\alpha = n(1 - \alpha)$  — столько молей изопропилового спирта осталось в равновесной смеси.

В результате реакции в соответствии с уравнением химической реакции должно получиться  $n\alpha$  молей ацетона и  $n\alpha$  молей водорода.

1). Сумма молей газов в равновесной смеси:

$$\sum n_i = n - n\alpha + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha).$$

По закону Дальтона определим равновесные парциальные давления компонентов:

$$p_i = x_i p = \frac{n_i}{\sum n_i} p;$$

$$p_{\text{ац}} = p_{\text{H}_2} = \frac{n\alpha}{n(1 + \alpha)} p; p_{\text{спирт}} = \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha)} p = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} p.$$

2). По закону действия масс для данной реакции константа равновесия равна:

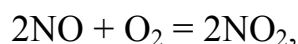
$$K_p = \frac{p_{\text{ац}} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{спирт}}}; K_p = \frac{ap}{1+a} \cdot \frac{ap}{1+a} \cdot \frac{1+a}{(1-a)p} = \frac{pa^2}{1-a^2}.$$

3). Из этого уравнения рассчитаем степень диссоциации  $\alpha$ :

$$\alpha^2 = \frac{1}{1 + \frac{p}{K_p}} = \frac{1}{1 + \frac{9,7 \cdot 10^4}{6,92 \cdot 10^4}}; \alpha^2 = 0,415; \alpha = 0,645.$$

### Пример 3

Для реакции термической диссоциации определить  $\alpha$  — степень диссоциации и константу равновесия химической реакции, если при 390 °С и  $1,013 \cdot 10^5$  Па 0,0157 моль  $\text{NO}_2$  занимают объем 0,001 м<sup>3</sup>, причем  $\text{NO}_2$  частично диссоциирует на  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$ . Определить  $K_p$  и  $K_c$  для реакции:



считая смесь газов идеальной.

### Решение

Для вычисления степени термической диссоциации воспользуемся полученной ранее формулой (157):

$$\alpha = \frac{i-1}{m-1},$$

где  $m = 1,5$  для данной химической реакции.

1). Число  $i$  находим из выражения  $pV = inRT$ :

$$i = \frac{pV}{nRT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,001}{0,0157 \cdot 8,314 \cdot 663} = 1,17.$$

2). Степень диссоциации  $\alpha$  равна:

$$\alpha = \frac{1,17-1}{1,5-1} = 0,34$$

3). Для реакции:  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$

Состав исходной смеси:            0        0         $n$   
Состав равновесной смеси:         $n\alpha$       $\frac{n\alpha}{2}$       $(n - n\alpha)$ .  
Сумма молей газов в равновесной смеси:

$$\sum n_i = n\alpha + n\alpha/2 + (n - n\alpha) = n \left( 1 + \frac{\alpha}{2} \right) = \frac{n(2+\alpha)}{2}.$$

4). Рассчитываем парциальные давления всех компонентов в равновесной смеси:

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{n(1-a)}{n(2+a)} p = \frac{2(1-a)}{2+a} p;$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{2na}{2n(2+a)} p = \frac{a}{2+a} p;$$

$$p_{\text{NO}} = \frac{na2}{n(2+a)} p = \frac{2a}{2+a} p.$$

5). Рассчитываем константу равновесия  $K_p$  по значениям парциальных давлений компонентов в равновесной смеси:

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{NO}}^2 p_{\text{O}_2}} = \frac{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)}{\alpha^3 p} = \frac{(1-0,34)^2 (2+0,34)}{0,34^3 \cdot 1,013 \cdot 10^5} = 25,6 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}.$$

6). Рассчитываем константу равновесия  $K_c$  по значению  $K_p$ :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta \nu};$$

Для данной реакции  $\Delta \nu = 2 - 3 = -1$ . Тогда:

$$K_c = K_p (RT)^1; K_c = 25,6 \cdot 10^{-5} \cdot 8,314 \cdot 663 = 1,41 \text{ м}^3/\text{моль}.$$

#### Пример 4

Вычисление состава равновесной смеси газов, если при 1000 К и  $1,013 \cdot 10^5$  Па из исходной смеси, содержащей 1 моль  $\text{SO}_2$  и 0,6 моля  $\text{O}_2$ , при достижении равновесия образовалось 0,22 моля  $\text{SO}_3$ .

Определить  $K_p$  для реакции  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ .

### Решение

Согласно уравнению реакции, на образование 0,22 моля  $\text{SO}_3$  израсходовано 0,22 моля  $\text{SO}_2$  и израсходовано  $\frac{0,22}{2} = 0,11$  моля кислорода.

	$2\text{SO}_2 +$	$\text{O}_2 =$	$\text{SO}_3$
Состав исходной смеси:	1	0,6	0
Состав равновесной смеси:	$1 - 0,22$	$0,6 - 0,11$	0,22
или	0,78	0,49	0,22.
Сумма молей всех компонентов в равновесной смеси:			

$$\sum n_i = 0,78 + 0,49 + 0,22 = 1,49.$$

Парциальные давления компонентов в момент равновесия равны:

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{0,78}{1,49} \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 5,31 \cdot 10^4 \text{ Па};$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{0,49}{1,49} \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 3,22 \cdot 10^4 \text{ Па};$$

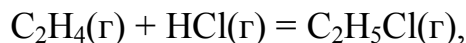
$$p_{\text{SO}_3} = \frac{0,22}{1,49} \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 1,5 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Константа равновесия реакции  $K_p$  равна:

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2}} = \frac{(1,5 \cdot 10^4)^2}{(5,31 \cdot 10^4)^2 (3,22 \cdot 10^4)} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ Па}^{-1}.$$

### Пример 5

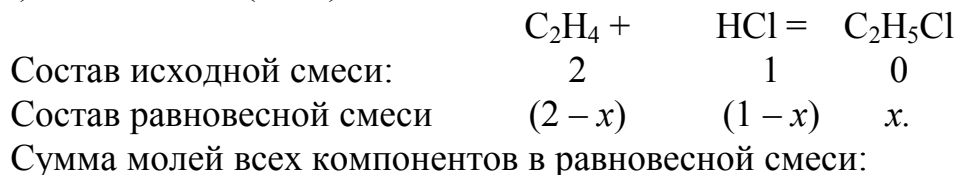
Вычислить состав газовой смеси в момент равновесия для реакции:



если при 230 °С  $K_p = 0,128 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ . Определить состав равновесной смеси (в объемных процентах), полученной при давлении  $10,13 \cdot 10^5 \text{ Па}$  из 2 молей этилена и 1 моля  $\text{HCl}$ .

### Решение

Обозначим через  $x$  число молей образовавшегося продукта  $C_2H_5Cl$ . Так как на его образование, согласно химическому уравнению реакции, должно израсходоваться по  $x$  молей  $C_2H_4$  и  $HCl$ , то в равновесной смеси останется  $(2 - x)$  моль  $C_2H_4$  и  $(1 - x)$  моль  $HCl$ .



$$\sum n = (2 - x) + (1 - x) + x = 3 - x.$$

Парциальные давления компонентов можно рассчитать по закону Дальтона:

$$p_i = \frac{n_i}{\sum n_i} p; \quad p_{C_2H_4} = \frac{2 - x}{3 - x} p; \quad p_{HCl} = \frac{1 - x}{3 - x} p; \quad p_{C_2H_5Cl} = \frac{x}{3 - x} p.$$

Константа равновесия реакции  $K_p$  равна:

$$K_p = \frac{p_{C_2H_5Cl}}{p_{C_2H_4} p_{HCl}};$$

$$K_p = \frac{xp(3-x)(3-x)}{(3-x)(2-x)p(1-x)p} = \frac{x(3-x)}{(2-x)(1-x)} \cdot \frac{1}{10,13 \cdot 10^5} = 0,128 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}.$$

Это уравнение представляет собой квадратное уравнение с переменной  $x$ :  $2,32 \cdot x^2 - 6,96 \cdot x + 2,64 = 0$ .

Решая квадратное уравнение, находим состав равновесной смеси:

$$x_1 = 0,44; \quad x_2 = 2,55.$$

Второй корень не имеет физического смысла, так как  $x$  может быть только меньше единицы. Поэтому, состав равновесной смеси равен:

$$2 - x_1 = 2 - 0,44 = 1,56 \text{ моль } C_2H_4;$$

$$1 - x_1 = 1 - 0,44 = 0,56 \text{ моль } HCl;$$

$$0,44 \text{ моль } C_2H_5Cl.$$



Состав смеси в молярных или объемных процентах определяют из соотношения:

$$100 x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} 100,$$

где  $\sum n = 1,56 + 0,56 + 0,44 = 2,56$ .

$$100 x_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{1,56}{2,56} \cdot 100 = 60,94 \% \text{ (об.)};$$

$$100 x_{\text{HCl}} = \frac{0,56}{2,56} \cdot 100 = 21,88 \% \text{ (об.)};$$

$$100 x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} = \frac{0,44}{2,56} \cdot 100 = 17,18 \% \text{ (об.)}.$$

### 5.10.2. Расчет изменения стандартной энергии Гиббса и константы равновесия химической реакций по методу Темкина — Шварцмана

Вычисление констант равновесия реакций при любых температурах без проведения опытов является одним из наиболее важных практических приложений химической термодинамики. В основе расчета констант равновесия реакций при любых температурах лежит уравнение для стандартной энергии Гиббса:

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K^\circ, \quad (163)$$

Энергия Гиббса связана с термодинамическими функциями соотношением

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

где  $\Delta_r H_T^\circ$  — стандартный тепловой эффект реакции при  $T$ ;  $\Delta_r S_T^\circ$  — стандартная энтропия реакции при  $T$ .

Выразим из (163):

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^\circ}{R}. \quad (164)$$

Тепловой эффект реакции  $\Delta_r H^\circ_T$  при заданной температуре определяют по уравнению Кирхгоффа (34):

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_p \, dT, \quad (165)$$

где  $\Delta_r H^\circ_{298}$  — определяют по стандартным теплотам образования.

Стандартная энтропия реакции при  $T$  может быть рассчитана по уравнению:

$$\Delta_r S^\circ_T = \Delta_r S^\circ_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} \, dT, \quad (166)$$

где  $\Delta_r S^\circ_{298}$  можно определить по стандартным абсолютным энтропиям компонентов.

Подставляя  $\Delta_r H^\circ_T$  и  $\Delta_r S^\circ_T$  из равенств (165) и (166) в уравнение (164), получим:

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ_{298}}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ_{298}}{R} + \frac{I}{R}, \quad (167)$$

где 
$$I = -\frac{1}{T} \int_{298}^T \Delta_r C_p \, dT + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} \, dT.$$

Учитывая зависимость  $\Delta_r C_p$  от температуры (31) интеграл  $I$  равен:

$$I = \Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2},$$

где  $M_0, M_1, M_2, M_{-2}$  — функции температуры.

Выражения для  $M_0$  ( $n = 0$ ) и для  $M_n$  ( $n = 1, 2, -2$ ) имеют вид:

$$M_0 = \frac{298}{T} - 1 + \ln \frac{T}{298}; M_n = \frac{298^{(n+1)}}{(n+1)T} - \frac{298^n}{n} + \frac{T^n}{n(n+1)}.$$

Темкин и Шварцман составили таблицы для расчета коэффициентов  $M_0, M_1, M_2, M_{-2}$  при разных температурах, поэтому метод с использованием этих данных называется методом Темкина — Шварцмана.

Определив по уравнению (164) стандартную константу равновесия  $K^\circ$ , рассчитывают константу  $K_p$  по уравнению  $K_p = K^\circ (p^\circ)^{\Delta \nu}$ .

### Пример

Вычислить по методу Темкина — Шварцмана константу равновесия  $K_p$  для реакции  $C(г) + CO_2(г) = 2CO(г)$ , протекающей при 1200 К и 0,1013 МПа, и найти состав равновесной смеси в объемных процентах.

### Решение

Определим стандартную константу равновесия  $K^0$  по уравнению (164):

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta_r H^{\circ}_{298}}{RT} + \frac{\Delta_r S^{\circ}_{298}}{R} + \frac{1}{R} I = \quad (a)$$
$$= \Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}$$

1). По формуле (13) находим  $\Delta_r H^{\circ}_{298}$ , используя справочные данные:

$$\Delta_r H^{\circ}_{298} = 2 \Delta H^{\text{CO}}_{298} - \Delta H^{\text{CO}_2}_{298} - \Delta H^{\text{C}}_{298} = 2(-110,5) - (-393,5) - 0 = 172,5 \text{ кДж.}$$

2). Значение  $\Delta_r S^{\circ}_{298}$  также находим по справочным данным, используя значения абсолютных энтропий:

$$\Delta_r S^{\circ}_{298} = 2S^{\circ}_{\text{CO}} - S^{\circ}_{\text{CO}_2} - S^{\circ}_{\text{C}} = 2 \cdot 197,4 - 213,6 - 5,7 = 175,5 \text{ Дж/К.}$$

3). Из справочника для каждого компонента выписываем уравнение зависимости теплоемкости от температуры:

$$C_{p,\text{CO}} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$C_{p,\text{CO}_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$C_{p,\text{C}} = 17,15 + 4,27 \cdot 10^{-3}T - 8,79 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

4). Рассчитываем  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta c'$ :

$$\Delta a = 2 \cdot 28,41 - 44,14 - 17,15 = -4,47;$$

$$\Delta b = (2 \cdot 4,10 - 9,04 - 4,27) \cdot 10^{-3} = -5,11 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c' = [-2 \cdot 0,46 - (-8,53) - (-8,79)] \cdot 10^5 = 16,4 \cdot 10^5.$$

5). Находим по справочнику  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_{-2}$  для  $T = 1200 \text{ К}$ :

$$M_0 = 0,6410; M_1 = 0,3389 \cdot 10^{-3}; M_{-2} = 0,3176 \cdot 10^{-5}.$$

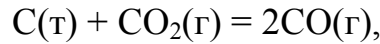
6). Подставив найденные значения в формулу (а), получим

$$\ln K^\circ = 3,92 \text{ и } K^\circ = 50,8.$$

7). Вычислим  $K_p$  по уравнению:

$$K_p = K^\circ (p^\circ)^{\Delta \nu} = 50,8 \cdot 0,1013 = 5,16 \text{ МПа.}$$

8). Рассчитаем состав смеси в момент равновесия, учитывая, что реакция гетерогенная:



Состав исходной смеси:  $\quad \quad \quad 1 \quad \quad 0$

Состав равновесной смеси:  $\quad (1 - 0,5x) \quad x.$

Сумма молей всех компонентов в равновесной смеси:

$$\sum n = (1 - 0,5x) + x = 1 + 0,5x.$$

9). Парциальные давления компонентов рассчитываем по закону Дальтона:

$$p_i = \frac{n_i}{\sum n_i} p; \quad p_{\text{CO}_2} = \frac{p(1 - 0,5x)}{1 + 0,5x}; \quad p_{\text{CO}} = \frac{px}{1 + 0,5x}.$$

10). Константа равновесия реакции  $K_p$  равна:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{[x/(1 + 0,5x)]^2 0,1013}{(1 - 0,5x)(1 + 0,5x)} = 5,16,$$

откуда  $x = 1,92$ . То есть в равновесной смеси на 1,92 моля СО приходится  $(1 - 1,92 / 2) = 0,04$  моля  $\text{CO}_2$ .

Всего в смеси имеется  $1 + 0,5x = 1,96$  молей газов, составляющих 100 %. Содержание в равновесной смеси СО составит 98 % и содержание  $\text{CO}_2$  — 2 %.

### 5.10.3. Расчет изменения стандартной энергии Гиббса и константы равновесия химических реакций с помощью функций приведенной энергии Гиббса

Под стандартным приведенным термодинамическим потенциалом (приведенной энергией Гиббса) понимают функцию

$$\Phi^\circ(T) = - \frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T} \text{ или } \Phi^{\circ'}(T) = - \frac{G^\circ(T) - H^\circ(298)}{T}, \quad (168)$$

где  $G^\circ(T)$  — стандартное значение энергии Гиббса при температуре  $T$ ;  $H^\circ(0)$  и  $H^\circ(298)$  — стандартные значения энтальпии при 0 и 298 К.

Связь между приведенным термодинамическим потенциалом реагентов и изменением стандартной энергии Гиббса при реакции устанавливается следующим образом:

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta G^\circ(T) - \Delta H^\circ(0) + \Delta H^\circ(0) = T \frac{\Delta G^\circ(T) - \Delta H^\circ(0)}{T} + \Delta H^\circ(0), \quad (169)$$

где  $\Delta H^\circ(0)$  — стандартный тепловой эффект реакции при 0 К.

В соответствии с уравнением (164), расчет стандартных констант равновесия можно проводить по уравнению

$$\ln K^\circ = -\frac{1}{R} \left( \frac{\Delta G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T} + \frac{\Delta H^\circ(0)}{T} \right) = \frac{1}{R} \left[ \Delta \Phi^\circ(T) - \frac{\Delta H^\circ(0)}{T} \right]. \quad (170)$$

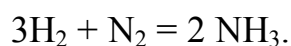
Если в качестве базовой температуры выбран не 0 К, а 298 К, то уравнение (170) примет вид:

$$\ln K^\circ = -\frac{1}{R} \left( \frac{\Delta G^\circ(T) - H^\circ(298)}{T} + \frac{\Delta H^\circ(298)}{T} \right) = \frac{1}{R} \left[ \Delta \Phi'^\circ(T) - \frac{\Delta H^\circ(298)}{T} \right]. \quad (171)$$

Значения высокотемпературных составляющих энтальпии  $[H^\circ(T) - H^\circ(298)]$  и функций  $\Phi^\circ(T) = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T}$  для большинства веществ приведены в справочнике. Расчет констант равновесия реакций с помощью приведенных термодинамических потенциалов  $\Phi^\circ(T)$  и  $\Phi'^\circ(T)$  широко используется на практике.

### **Пример**

Определить стандартную константу равновесия  $K^\circ$  для реакции



### **Решение**

Рассчитаем стандартную константу равновесия этой реакции по соотношению (170). Для этого:

1). Используя табличные данные для  $\Delta H^\circ(0)$  отдельных веществ, вычислим, используя первое следствие из закона Гесса, стандартный тепловой эффект реакции при 0 К:

$$\Delta H^\circ(0) = 2 \Delta H^\circ(0)_{\text{NH}_3} - 3 \Delta H^\circ(0)_{\text{H}_2} - \Delta H^\circ(0)_{\text{N}_2} = 2 (-39,227) =$$

$$= -78,454 \text{ кДж};$$

2). Используя табличные данные для  $\Phi^\circ(T)$  отдельных веществ, вычислим  $\Delta\Phi^\circ(T)$  для температуры 773 К (используя приемы интерполяции):

$$\Delta\Phi^\circ(T) = 2\Phi^\circ(0)_{\text{NH}_3} - 3\Phi^\circ(0)_{\text{H}_2} - \Phi^\circ(0)_{\text{N}_2} =$$

$$= 2(193,05) - 3(129,44) - (190,20) = -192,42 \text{ Дж/К}.$$

3). Рассчитаем стандартную константу равновесия этой реакции:

$$\ln K^\circ = \frac{1}{19,148} \left[ -192,42 + \frac{78454}{773} \right] = -5,25.$$

Отсюда  $K^\circ = 1,78 \cdot 10^{-5}$ .

### Вопросы для самоконтроля

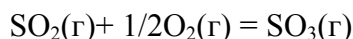
1. Для реакции



при 250 °С  $K_p = 1,78 \text{ Н/м}^2$ . При каком равновесном давлении должен находиться  $\text{PCl}_5(\text{г})$ , чтобы степень его превращения в  $\text{PCl}_3(\text{г})$  и  $\text{Cl}_2(\text{г})$  составила 30 %?

Как нужно увеличить температуру, чтобы равновесный выход составил 40 %? Средний тепловой эффект разложения  $\text{PCl}_5(\text{г})$  равен 456,6 Дж/моль.

2. Для реакции



константа равновесия равна  $1,85 (\text{м}^2/\text{Н})^{1/2}$  при 727 °С. Как изменится равновесное давление  $\text{O}_2$ , если отношение равновесных давлений газов  $\text{SO}_2(\text{г})$  и  $\text{SO}_3(\text{г})$  увеличится в два раза? Изменится ли константа равновесия  $K_p$  ( $K_x$  и  $K_c$ ) этой реакции, если общее давление смеси газов повысить введением азота (инертный газ)?

3. Используя справочные данные, решить, какой из двух процессов преобладает при испарении  $\text{NiCl}_2(\text{т})$ : а) переход молекул  $\text{NiCl}_2(\text{т})$  в газовую фазу или б) разложение на  $\text{Ni}(\text{т})$  и  $\text{Cl}_2(\text{г})$ ? Равновесное давление над  $\text{NiCl}_2(\text{т})$  при температуре испарения 934 К равно  $101,3 \text{ Н/м}^2$ . Средние теплоты испарения при 298 К для  $\text{NiCl}_2(\text{т})$  и  $\text{Ni}(\text{т})$  соответственно равны — 305,87 кДж/моль и 426,33 кДж/моль.

## ГЛАВА 6. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

Термодинамические системы могут быть гомогенными или гетерогенными. Если внутри системы нет поверхностей раздела, отделяющих различные по составу или строению части системы, то эта система называется гомогенной. Соответственно, гетерогенной называется система, состоящая из различных частей, различающихся по строению или химическому составу. Эти части называются фазами.

*Таким образом, фазой называется часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся одинаковыми во всех точках физическими и химическими свойствами.*

Следует отметить, что химические и физические свойства будут одинаковыми во всех точках фазы только в случае отсутствия внешних полей или при их одинаковой напряженности во всех точках. В случае же наличия внешних полей свойства фазы будут непрерывно меняться от точки к точке. Понятие фазы применимо только в том случае если, объемы гомогенных частей не слишком малы. При этом условия особые свойства поверхностей раздела практически не сказываются на свойствах системы в целом.

Каждая система состоит из одного или нескольких веществ. Индивидуальные химические вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее самостоятельно в виде отдельной фазы, называются *составляющими веществами* системы. Например, в растворе какой-либо соли ионы не могут быть причислены к составляющим веществам, несмотря на то, что они существуют в растворе в виде независимых самостоятельно перемещающихся частиц. Если между составляющими веществами нет химического взаимодействия, то состав каждой фазы системы при любых условиях однозначно выражается через концентрации составляющих веществ и, в этом случае они называются *компонентами*.

В случае химического взаимодействия между составляющими веществами число компонентов может быть меньше чем число составляющих веществ. При одном и том же числе составляющих веществ число компонент может быть разным. Выбор компонентов в такой системе произволен, так как компонентом может быть любое из составляющих веществ. Корректно говорить лишь о числе компонент, составляющих систему.

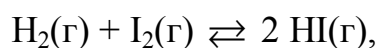
*Число компонентов равняется наименьшему числу составляющих веществ системы, достаточных для определения состава любой фазы системы.*

Определение числа компонентов — непростая задача в случае наличия химического взаимодействия между составляющими веществами. Большое внимание следует при этом уделять не столько возможности взаимодействия, сколько соблюдению условий, при которых будет наблюдаться динамическое

равновесие между составляющими веществами. Фактически в случае равновесия между составляющими веществами существует дополнительное уравнение взаимосвязи между их концентрациями, которое уменьшает число веществ, концентрации которых необходимо знать для описания системы.

Таким образом, *число компонентов равняется числу составляющих веществ системы минус число уравнений, связывающих равновесные концентрации этих веществ.*

Например, если взять систему, состоящую из газообразных водорода, иода и иодистого водорода, при условиях, когда между веществами достаточно быстро устанавливается равновесие



то концентрации реагирующих веществ подчиняются закону действующих масс (ЗДМ). Следовательно, мы можем задать произвольно концентрации только двух веществ (любых) из трех, концентрация же третьего вещества примет строго определенное значение. Другими словами, в рассмотренной системе будет только два компонента.

Если мы возьмем систему, первоначально состоящую только из иодистого водорода, и нагреем систему до состояния, когда начнется его диссоциация, согласно приведенному выше уравнению реакции, то в этом случае равновесные концентрации всех трех веществ будут связаны двумя уравнениями. К уравнению, выражающему ЗДМ, добавится уравнение, выражающее равенство между равновесными концентрациями иода и водорода. Следовательно, число компонентов будет равно одному, несмотря на то, что составляющих веществ в системе будет три ( $3 - 2 = 1$ ).

Рассмотрим другой пример, когда система состоит из двух фаз. Возьмем систему, состоящую из кристаллического хлористого аммония и газообразных аммиака и хлористого водорода. Рассмотрим условия, когда в системе устанавливается равновесие



Концентрации газообразных веществ будут подчиняться ЗДМ, поэтому число компонентов будет равно двум ( $3 - 1 = 2$ ).

Если взять систему, первоначально состоящую только из хлористого аммония, то появится второе уравнение, выражающее равенство концентраций аммиака и хлористого водорода, и, число компонент в этом случае будет равно одному ( $3 - 2 = 1$ ).

Более интересный случай представляет система, состоящая из карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ), оксида кальция ( $\text{CaO}$ ) и углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ), когда между веществами устанавливается равновесие





В данном случае равновесная концентрация углекислого газа будет равна константе равновесия

$$C_{\text{CO}_2} = K_c,$$

и, до тех пор пока в системе будут находиться все три составляющие вещества,  $C_{\text{CO}_2}$  будет зависеть только от температуры системы. Число компонент данной системы будет равно двум ( $3 - 1 = 2$ ). Отличие этой системы от предыдущей заключается в том, что она не может превратиться в однокомпонентную, даже если количество взятого оксида кальция будет равно количеству углекислого газа. Дело в том, что равенство количеств двух составляющих веществ в гетерогенной системе еще не означает равенства их концентраций в какой-либо из фаз, и, следовательно, мы не можем составить второе уравнение, которое бы уменьшило число компонентов до одного, и не можем охарактеризовать концентрации всех фаз системы, имея данные только о концентрации  $\text{CO}_2$ .

## 6.1. ПРАВИЛО ФАЗ

В системе, находящейся в состоянии равновесия, обобщенные силы, характеризующие состояние каждой фазы, будут равны. В простейшем случае, когда отсутствует влияние на систему внешних полей, в качестве обобщенных сил выступают температура, давление и химические потенциалы каждого из компонентов.

Рассмотрим систему, состоящую из  $\Phi$  фаз и  $K$  компонентов. В состоянии равновесия температура, давление и химические потенциалы каждого компонента имеют одинаковое значение во всех фазах, составляющих систему. Химические потенциалы компонентов, в рассматриваемом случае, являются однозначными функциями температуры, давления и концентрации компонента в какой-либо фазе.

Например, если система состоит из трех компонентов (номер компонента указан нижним индексом), которые могут находиться в двух фазах (номер фазы указан штрихом), то мы можем записать три уравнения, характеризующие равновесие между фазами:

$$\mu'_1(p, T, x'_1) = \mu''_1(p, T, x''_1);$$

$$\mu'_2(p, T, x'_2) = \mu''_2(p, T, x''_2);$$

$$\mu'_3(p, T, x'_3) = \mu''_3(p, T, x''_3).$$

Так как функции, выражающие значение химического потенциала какого-либо компонента в различных фазах будут различны, число независимых уравнений, описывающих равенство химических потенциалов этого компонента во всех фазах, в общем случае, будет равно  $(\Phi - 1)$ . Для  $K$  компонентов общее число независимых уравнений описывающих равновесие в системе будет равно  $K(\Phi - 1)$ .

Независимыми переменными, входящими в эту систему уравнений, будут температура, давление и концентрации компонентов. Для описания концентрации всех  $K$  компонентов, образующих каждую фазу, необходимо знать концентрации лишь  $(K - 1)$  компонентов, так как концентрацию последнего компонента можно вычислить исходя из концентраций остальных компонентов (для нашего примера,  $x''_3 = 1 - x''_1 - x''_2$  и  $x'_3 = 1 - x'_1 - x'_2$ ). Таким образом, число независимых концентраций в каждой фазе будет равно  $(K - 1)$ , а в  $\Phi$  фазах —  $\Phi(K - 1)$ . Общее же число всех независимых переменных, учитывая температуру и давление, будет равно  $\Phi(K - 1) + 2$  (для нашего примера —  $2(3 - 1) + 2 = 6$ ).

В случае, когда число переменных равно числу уравнений, система уравнений имеет строго определенное решение и все переменные приобретают строго определенные значения и все фазы, составляющие систему, сосуществуют в равновесии при строго определенных условиях (температуре и давлении) и имеют определенный состав (концентрации компонентов). Такая система называется *инвариантной*.

Если же число уравнений меньше числа независимых переменных, то вариантность системы увеличивается, т. е. увеличивается число степеней свободы системы, и разность

$$C = \Phi(K - 1) + 2 - K(\Phi - 1) = K - \Phi + 2 \quad (172)$$

представляет собой число переменных которым можно придавать произвольные значения при имеющемся числе уравнений, а следовательно, при имеющемся числе фаз, поскольку число уравнений определяется числом фаз. Эта разность  $C$  называется *числом термодинамических степеней свободы системы* или сокращенно *числом степеней свободы*.

Таким образом, с математической точки зрения число независимых переменных системы, т.е. число степеней свободы системы, равно разности общего числа переменных и числа связывающих их уравнений, характеризующих химическое равновесие между фазами. (Для рассмотренного примера число степеней свободы будет равно трем.)

Очень важна геометрическая интерпретация числа степеней свободы. В случае инвариантной системы ( $C = 0$ ) равновесие в системе может быть описано точкой в соответствующей системе координат. В многокомпонентной

системе содержащей несколько фаз равновесие будет описываться несколькими точками, выражающими состав и условия при которых находится каждая фаза.

Когда число степеней свободы равно единице (*моновариантная система*) равновесие описывается линией, своей для каждой фазы, находящейся в равновесии. Т. е. каждому значению температуры и давления в области равновесного существования системы каждой фазе будет соответствовать строго определенный состав.

Если  $C = 2$  (*дивариантная система*) равновесное существование каждой фазы будет описываться поверхностью. Когда же  $C = 3$  (*тривариантная система*) каждой фазе будет соответствовать трехмерный объем пространства. И т. д.

Уравнение, выражающее зависимость числа степеней свободы от числа компонентов и числа фаз, находящихся в равновесии, называется *правилом фаз Гиббса* или *законом равновесия фаз*. Для системы, на которую из внешних факторов оказывают воздействие только температура и давление, правило фаз будет выражаться уравнением (172). В общем случае, когда на систему могут оказывать воздействие  $n$  внешних факторов (кроме температуры и давления это могут быть воздействия гравитационного или электрического полей) правило фаз запишется следующим образом:

$$C = K - \Phi + n \quad (173)$$

Таким образом, можно сказать, что *число степеней свободы равновесной термодинамической системы равно числу компонентов минус число фаз плюс число внешних факторов оказывающих влияние на систему*.

Правило фаз было опубликовано Гиббсом в 1876 г. и, вероятно, представляет собой наиболее изящный результат во всей химической термодинамике. Поскольку число степеней свободы не может быть меньше нуля, это простое выражение позволяет определить максимальное число фаз, которые могут находиться в равновесии в некоторой определенной системе.

## 6.2. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

В однокомпонентной системе фазы представляют собой одно и то же вещество, находящееся в различных агрегатных состояниях. Если вещество может давать различные кристаллические модификации (так называемые аллотропные модификации), то каждая из модификаций представляет собой особую фазу. Например, вода образует шесть различных модификаций льда, сера имеет ромбическую и моноклинную аллотропные модификации, фосфор, олово, железо и многие другие элементы и вещества могут образовывать различные кристаллические модификации. С помощью правила фаз можно

определить максимальное число фаз, возможное в однокомпонентной равновесной системе.

В случае, когда система построена только из одного компонента правило фаз можно записать в следующем виде

$$C = 1 - \Phi + n.$$

Если на систему из внешних факторов оказывают воздействие только давление и температура ( $n = 2$ ), то правило фаз запишется как

$$C = 3 - \Phi. \quad (174)$$

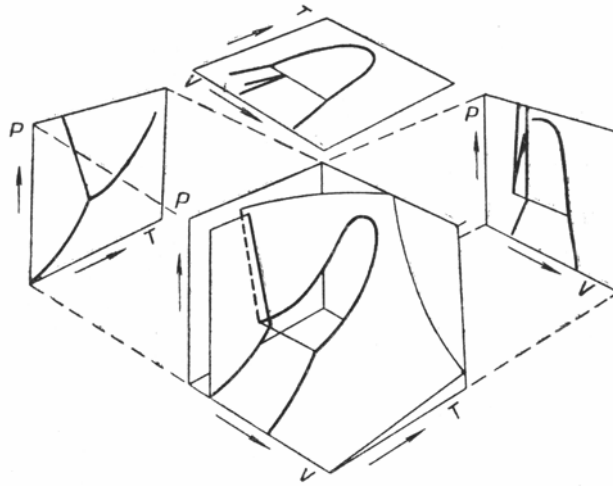
Таким образом, несмотря на большое число фаз, которые могут образовываться в однокомпонентной системе, одновременно в равновесии могут находиться только три фазы.

Равновесие в однокомпонентной системе можно описать с помощью пространственной диаграммы построенной в прямоугольных осях координат. По одной из осей откладывают значения температуры, по другой — значения давления, по третьей обычно откладывается значения молярного объема системы.

Состояние системы, в случае, когда она состоит из одной фазы, описывается одной точкой. Совокупность точек характеризующих состояние фазы образует некоторую *поверхность*, называемую *полем существования* данной фазы. На рис. 2 приведена схематическая диаграмма состояния воды (в области относительно невысоких давлений).

Согласно правилу фаз всю область возможных значения параметров системы, когда она состоит только из одной фазы (т.е. система дивариантна), описывает одно поле состояния. Сочетание подобных полей и образует объемную диаграмму состояния. Когда в равновесии находятся две фазы составляющие систему, система моновариантна и ее состояние описывается двумя линиями — границами соответствующих полей состояния этих фаз. Если же в равновесии находятся три фазы, то система будет инвариантной и соответствующие этому состоянию фазы будут описаны тремя точками, являющимися в свою очередь границами соответствующих линий.

Следует отметить, что объемная диаграмма состояния слишком громоздка и недостаточно удобна в работе, поэтому на практике вместо полной диаграммы пользуются ее проекциями на одну из трех плоскостей. В тех или иных случаях используются различные проекции. Однако чаще всего используется проекция, построенная в координатах  $p-T$ . Эта проекция позволяет ответить на вопрос, в каком состоянии должно находиться вещество при заданных условиях, что во многих случаях оказывается достаточно.



**Рис. 1.** Объемная диаграмма состояния воды (схема)

### 6.2.1. Уравнение Клаузиуса — Клайперона

Рассмотрим систему, в которой при постоянном давлении и температуре в равновесии находятся две фазы — фаза 1 и фаза 2. Если в результате протекания обратимого процесса некоторое количество вещества полностью перейдет из первой фазы во вторую, то изменение внутренней энергии системы в результате такого перехода можно определить при интегрировании фундаментального уравнения Гиббса

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 T dS - \int_1^2 p dV$$

Интегрирование происходит по соответствующему параметру, который изменяется от состояния 1 до состояния 2. Так как рассматриваемый процесс проходит при постоянных температуре и давлении, то

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V$$

или

$$U_2 - U_1 = T(S_2 - S_1) - p(V_2 - V_1).$$

Отсюда

$$U_2 - TS_2 + pV_2 = U_1 - TS_1 + pV_1.$$

Таким образом, по определению энергии Гиббса получим

$$G_2 = G_1. \tag{175}$$

Напомним, что значения всех интенсивных параметров  $G$ ,  $U$ ,  $V$  и  $S$  в приведенных соотношениях относятся к некоторому определенному количеству вещества, которое претерпевает фазовый переход. Таким образом, значение энергии Гиббса для некоторого количества первой фазы совпадает со значением энергии Гиббса такого же количества второй фазы в условиях их равновесного существования.

Рассмотрим бесконечно малое изменение температуры для обратимого проведения нашего фазового перехода. Согласно правилу фаз вариантность системы равна единице ( $C = 1 - 2 + 2$ ). Следовательно, при таком изменении температуры при сохранении равновесия в системе произойдет также и бесконечно малое изменение давления. Мы получим систему в состоянии бесконечно близком к исходному. Тогда мы можем записать условие равенства энергий Гиббса двух равновесных фаз как

$$G_2 + dG_2 = G_1 + dG_1.$$

Следовательно, учитывая (175) получим

$$dG_2 = dG_1.$$

Другими словами, для сохранения условия равенства энергий Гиббса двух равновесных фаз необходимо чтобы их приращения были равны.

Используя выражение для полного дифференциала энергии Гиббса получим

$$-S_2dT + V_2dp = -S_1dT + V_1dp$$

или

$$(V_2 - V_1)dp = (S_2 - S_1)dT.$$

Преобразуем это выражение

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}S}{\Delta_{\text{trs}}V} \quad (176)$$

где  $\Delta_{\text{trs}}$  — обозначает изменение соответствующего параметра в результате фазового перехода определенного количества вещества. Полученное выражение называется выражением Клаузиуса — Клайперона.

Так как фазовый переход проходит обратимо при постоянных температуре и давлении, то

$$\Delta_{\text{trs}}S = \Delta_{\text{trs}}H/T$$

и

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T\Delta_{\text{trs}}V} \quad (177)$$

Полученное уравнение применимо ко всем фазовым переходам первого рода. При этом правая часть уравнения относится к изменению энтальпии и объема в результате обратимого перехода некоторого количества вещества из одной фазы в другую (например, если имеем молярное изменение энтальпии, то изменение объема тоже будет относиться к одному моль вещества) при некотором определенном значении температуры и давления. Левая часть уравнения характеризует производную давления по температуре в этой же точке (т.е. при тех же значениях температуры и давления). Следует подчеркнуть, что одного уравнения (177) недостаточно для описания кривой, характеризующей равновесие между двумя фазами. Для однозначного построения такой кривой кроме уравнения (177) необходимо также знать хотя бы одну точку, характеризующую равновесие между двумя фазами.

### 6.2.2. Применение уравнения Клаузиуса — Клайперона для описания процессов плавления

Для процесса плавления уравнение Клаузиуса — Клайперона запишем так:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta_{\text{fus}}V}{\Delta_{\text{fus}}H}, \quad (178)$$

где  $dT/dp$  — изменение температуры плавления при изменении давления на единицу;  $T$  — температура плавления, К;  $\Delta_{\text{fus}}H$  — молярная или удельная теплота плавления;  $\Delta_{\text{fus}}V = V_{\text{ж}} - V_{\text{т}}$  — изменение объема в процессе плавления.

Как видно из уравнения (175), знак производной  $dT/dp$  зависит от знака изменения объема в процессе плавления. Если  $V_{\text{ж}} > V_{\text{т}}$  и  $\Delta_{\text{fus}}V > 0$ , то с увеличением давления температура плавления повышается. Если  $V_{\text{ж}} < V_{\text{т}}$  и  $\Delta_{\text{fus}}V < 0$ , то с увеличением давления температура плавления понижается. Таким свойством ( $\Delta_{\text{fus}}V < 0$ ) обладает небольшое число веществ: вода, висмут и некоторые другие.

Учитывая слабую зависимость температуры перехода между конденсированными фазами от давления, можно получить интегральную форму уравнения Клаузиуса — Клайперона для процесса плавления:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T\Delta_{\text{fus}}V}{\Delta_{\text{fus}}H}. \quad (179)$$

### 6.2.3. Уравнение Клаузиуса — Клайперона для процессов парообразования и возгонки

Рассмотрим применение уравнения Клаузиуса — Клайперона для процессов парообразования и возгонки. Для этого случая можно сделать ряд допущений, которые позволяют получить уравнение в интегральной форме нашедшей широкое применение в практике.

Рассмотрим обратимый фазовый переход одного моль вещества. В процессах парообразования и возгонки исходное состояние соответствует конденсированному, а конечное — газообразному. Прежде всего, следует отметить, что молярный объем газовой фазы намного больше молярного объема конденсированной фазы (твердой в случае возгонки и жидкой в случае парообразования). Поэтому можно принять

$$\Delta_{\text{trs}}V \approx V_{\text{п}}$$

где  $V_{\text{п}}$  — молярный объем пара.

Далее рассмотрим процесс испарения (для процесса возгонки вывод будет аналогичным с той лишь разницей, что индекс var заменится на sub), если переход осуществляется в условиях далеких от критической точки (область относительно низкого давления), то пар будет вести себя как идеальный газ и его состояние можно с большой степенью достоверности описать уравнением Менделеева — Клайперона

$$pV_{\text{п}} = RT$$

Тогда с учетом допущений уравнение Клаузиуса — Клайперона запишется как

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} \quad (180)$$

или

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} dT \quad (181)$$

Полученное выражение легко проинтегрировать

Для того, чтобы проинтегрировать уравнение (181), разделим переменные:

$$d \ln p = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} dT. \quad (182)$$



В узком интервале температур тепловой эффект фазового перехода мало зависит от температуры, поэтому можно принять  $\Delta_{\text{trs}}H = \text{const}$ . Неопределенный интеграл от уравнения (178) дает выражение:

$$\ln p = C - \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (183)$$

где  $C$  — константа интегрирования.

Из уравнения (183) видно, что зависимость  $\ln p$  от  $1/T$  имеет линейный характер. По тангенсу угла наклона прямой на графике в координатах  $\ln p - 1/T$  можно вычислить теплоту испарения вещества (или возгонки).

Интегрируя уравнение (182) в пределах от  $p_1$  до  $p_2$  и соответственно от  $T_1$  до  $T_2$ , получаем:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}.$$

При точных расчетах давления насыщенного пара вещества необходимо учитывать влияние температуры на  $\Delta_{\text{vap}}H$ . Для выражения зависимости теплоты фазового перехода от температуры уравнение Кирхгофа, строго говоря, неприменимо, так как фазовый переход нельзя осуществить при разных температурах, не изменяя давления. Теплота фазового перехода является функцией температуры и давления. Однако, для процессов испарения и возгонки при температурах, далеких от критической, уравнение Кирхгофа справедливо и для фазового перехода.

Подставляя уравнение (182) зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры

$$\Delta H = B + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3 + \frac{1}{4}\Delta dT^4 - \frac{\Delta c'}{T}$$

и интегрируя это уравнение, получаем формулу для вычисления давления насыщенного пара над жидкостью в широком интервале температур:

$$\ln p = \frac{1}{R} \left[ \Delta a \ln T + \frac{1}{2}\Delta bT + \frac{1}{6}\Delta cT^2 + \frac{1}{12}\Delta dT^3 + \frac{1}{2}\Delta c' \frac{1}{T^2} - \frac{B}{T} \right] + I, \quad (184)$$

где  $I$  — постоянная интегрирования, которая называется химической постоянной;  $B$  — постоянная интегрирования.

---

### Пример 1

Под давлением  $0,1013 \cdot 10^6$  Па лед плавится при 273 К. Удельный объем льда при 273 К равен  $991,1 \text{ см}^3/\text{кг}$ , а воды —  $916,6 \text{ см}^3/\text{кг}$ . Молярная теплота плавления льда равна 6010 Дж/моль. Вычислить давление, при котором лед будет плавиться при 271 К.

### Решение

По уравнению Клаузиуса — Клапейрона (178) вычислим величину  $\frac{dT}{dp}$ , если:

1. Удельная теплота плавления льда равна

$$\Delta H_{\text{пл}} = 6010 \cdot 10^3 / 18,01 = 333,6 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг.}$$

2. Изменение удельного объема при плавлении льда равно

$$\Delta V = V_{\text{ж}} - V_{\text{т}} = 916,6 - 991,1 = -74,5 \text{ см}^3 = -74,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3.$$

Знак минус показывает, что при плавлении льда объем системы уменьшается. Таким образом,

$$\frac{dT}{dp} = \frac{-273 \cdot 74,5 \cdot 10^{-6}}{333,6 \cdot 10^3} = -0,061 \cdot 10^{-6} \text{ К/Па.}$$

Отрицательное значение  $\frac{dT}{dp}$  показывает, что при увеличении давления ( $dp > 0$ ) температура плавления понижается ( $dT < 0$ ).

3. Давление, при котором лед будет плавиться при 271 К, найдем из уравнения (178) и (179)

$$\Delta p = \frac{\Delta T}{dT/dp} = \frac{-2}{-0,061 \cdot 10^{-6}} = 32,8 \cdot 10^6 \text{ Па.}$$

4. Давление, при котором лед будет плавиться при 271 К, равно

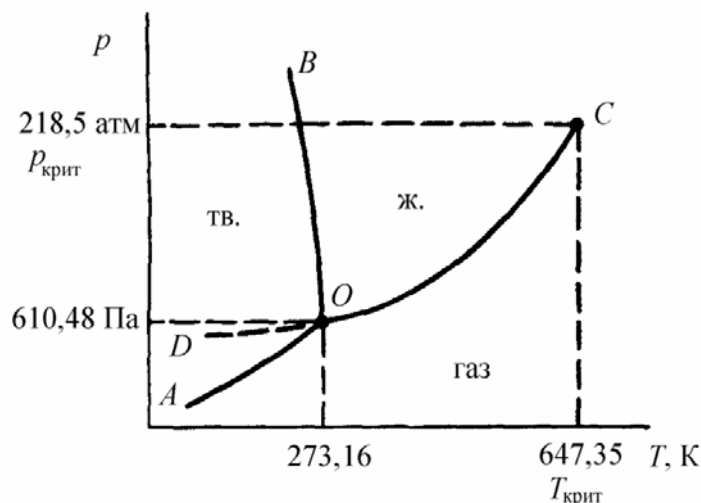
$$p = p_0 + \Delta p = (0,1 + 32,8) \cdot 10^6 = 33,8 \cdot 10^6 \text{ Па.}$$

---

## 6.2.4. Диаграмма состояния воды

К настоящему времени состояние воды изучено в широком интервале температур и давлений. При высоких давлениях установлено *семь кристаллических модификаций льда*. Наличие различных модификаций вещества — явление полиморфизма — приводит к усложнению как пространственной, так и плоской диаграмм состояния. На рис. 2 приведена плоская диаграмма состояния воды при невысоких давлениях ( $p < 2,5 \cdot 10^7$  Па). Там же указаны области существования фаз.

Число степеней свободы системы в области существования одиночных фаз (тв., ж., газ) равно 2:



**Рис. 2.** Диаграмма состояния воды при средних давлениях

$$C = K - \Phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2.$$

Это говорит о том, что небольшие изменения параметров системы ( $p$  и  $T$ ) не будут изменять число и вид фаз системы.

Как видно из рис. 2, переход льда (низкотемпературная фаза) в воду (высокотемпературная фаза) характеризуется тангенсом угла наклона  $\frac{dT}{dp} < 0$

(линия  $OB$ ). Согласно уравнению Клаузиуса — Клапейрона (178), знак производной обусловлен тем, что при плавлении льда  $\Delta V = V_{ж} - V_{т} < 0$ , то есть  $V_{ж} < V_{т}$ . В связи с этим при увеличении внешнего давления температура плавления льда понижается. Однако понижение температуры плавления льда с ростом внешнего давления наблюдается только до  $p = 2,07 \cdot 10^8$  Па (2045 атм) и  $T = 251$  К и характерно лишь для кристаллической модификации льда, названной лед I. При более высоких давлениях в устойчивом равновесии с жидкой водой будут находиться другие модификации льда: лед III, V, VI и VII, плавление которых сопровождается увеличением объема ( $V_{т} < V_{ж}$ ).

Поэтому температура плавления модификаций льда III, V, VI и VII повышается с увеличением внешнего давления.

На линиях  $AO$ ,  $BO$ ,  $CO$ , характеризующих условие равновесия двух фаз, число степеней свободы системы равно 1:

$$C = K - \Phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1.$$

Этот факт указывает на то, что при произвольном изменении одного из параметров системы ( $T$  или  $p$ ) второй параметр будет изменяться по закону, изображенному на рисунке (по линиям  $AO$ ,  $BO$  или  $CO$ ).

На рис. 2 линия  $OD$  соответствует равновесию между переохлажденной водой и паром, которое является термодинамически неустойчивым, метастабильным. Интересно, что *перегреть кристаллическое вещество выше его температуры плавления не удастся, так как происходит разрушение кристаллической решетки*. В связи с этим линия возгонки  $OD$  заканчивается в тройной точке  $O$ .

Параметры тройной точки постоянны, так как степень свободы системы в этой точке равна нулю:

$$C = K - \Phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0.$$

В отсутствие воздуха (ортобарическая система) тройной точке воды соответствуют  $T = 273,16$  К и  $p = 610,48$  Па. Температура, равная 273,16 К, как было отмечено в главе 2, принята в качестве единственной реперной точки (точка отсчета) для абсолютной термодинамической температурной шкалы Кельвина. При атмосферном давлении ( $p = 1,01325 \cdot 10^5$  Па) температура плавления льда I лежит на 0,01 К ниже тройной точки ( $T = 273,15$  К = 0 °С). Линии возгонки  $AO$  и испарения  $CO$ , аналитически заданы уравнением Клапейрона — Клаузиуса, и не являются продолжением друг друга. Координаты критической точки  $C$ :  $T = 647,35$  К;  $p = 221,406 \cdot 10^5$  Па ( $t = 374,2$  °С,  $p = 218,5$  атм).

Производная  $\frac{dp}{dT}$  — температурный коэффициент давления. Для процессов испарения и возгонки она характеризует зависимость давления насыщенного жидкого или твердого вещества, а также давления, возникающего при парообразовании в замкнутом объеме, от температуры. Эта производная всегда больше нуля, так как в правой части равенства (178) для этих процессов стоят положительные величины. Это значит, что давление пара над жидким и твердым веществом повышается при увеличении температуры. Графически это выражается кривыми испарения и возгонки (рис. 2); угловой коэффициент этих кривых, равный соответственно 0,0655 и 0,0771 атм/К для воды, показывает, что кривая возгонки идет круче. Обе кривые пересекаются в тройной точке  $O$ , графически изображающей равновесие трех фаз: жидкость

— твердая фаза — пар. Постоянные параметры этой точки можно определить для данного компонента на основании уравнения Клапейрона — Клаузиуса.

Для фазовых превращений конденсированных фаз, например, кристаллизации и полиморфного превращения,  $\frac{dp}{dT}$  характеризует возникающее давление при изменении температуры на 1 градус. Так, вода, заполняющая некоторый постоянный объем, кристаллизуясь при температуре ниже 0 °С, развивает давление 133 атм/К. Этим объясняется сильное разрушающее действие воды при ее замерзании.

Производная  $\frac{dT}{dp}$  (обратная производной  $\frac{dp}{dT}$ ) показывает изменение точки фазового перехода при изменении давления. При плавлении возможны случаи, когда объем жидкой фазы меньше объема твердой фазы (вода, висмут, галлий, чугун), тогда  $\frac{dT}{dp} < 0$ , т. е. с ростом давления температура плавления понижается.

### 6.3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Для двухкомпонентной системы, на которую оказывают воздействие только температура и давление, правило фаз запишется как

$$C = 2 - \Phi + 2 = 4 - \Phi.$$

Таким образом, максимальное число фаз одновременно находящихся в равновесии в данном случае может быть равно четырем. Если рассматривать систему при постоянном давлении, то вариантность системы уменьшится на единицу

$$C = 3 - \Phi. \tag{185}$$

Этот случай наиболее важен в практическом плане, так как обычно равновесие в двухкомпонентных системах описывают при стандартном давлении (1 атм).

Равновесие в двухкомпонентных системах описывается, как правило, графически. Такое графическое представление называется *диаграммой состояния*. Диаграмма состояния описывает все возможные вариации системы (взаимные соотношения компонентов) в заданном диапазоне изменения внешнего термодинамического параметра (в нашем случае температуры). Для од-

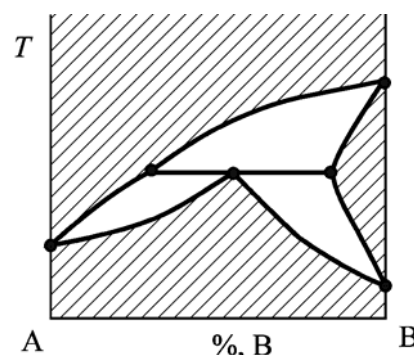


Рис. 3. Диаграмма состояния компонентов А и В

нозначного описания равновесия в рассматриваемом случае достаточно всего две координаты. Обычно строят двухмерную диаграмму в координатах температура–состав (рис. 3), так называемую  $T$ - $x$ -диаграмму. На оси состава (ось абсцисс) откладывается концентрация одного из компонентов, выраженная в мольных или массовых долях, концентрацию же другого компонента можно вычислить, так как в системе содержится всего два компонента ( $x_2 = 1 - x_1$ ). Рассмотрим более подробно этот тип диаграммы.

Равновесный состав каждой фазы на диаграмме выражается в виде полей, линий и точек.

Если система состоит из одной фазы, то согласно правилу фаз (172), она будет обладать двумя степенями свободы и состояние данной фазы будет характеризоваться полем. Такое поле состоит из совокупности точек, каждая из которых описывает состояние данной фазы. В двухкомпонентной системе поле представляет собой фазу переменного состава, называемую *раствором*. Растворы могут быть газообразные, жидкие и твердые. На диаграмме поля растворов целесообразно для наглядности заштриховывать.

Если поле ограничено, то ее граница представляет собой линию, которая, с математической точки зрения, имеет только одну степень свободы. С точки зрения правила фаз это означает, что в системе появилась новая фаза. Равновесие такой двухфазной системы описывается двумя линиями, каждая из которых характеризует состав фазы находящейся в равновесии со второй фазой. Область на диаграмме между этими линиями не является полем в описанном выше смысле, скорее это можно назвать «вырожденным полем». Это связано с тем, что внутри этой области мы не можем построить ни одной точки, характеризующей состояние какой-либо фазы в системе. Все точки характеризующие состав двух фаз находящихся в равновесии лежат на линиях ограничивающих эту область. Для каждой конкретной температуры таких точек будет очевидно две (по одной на каждую фазу).

Можно сказать, что линии на диаграмме состояния означают появление или исчезновение фаз. Например, если взять систему определенного состава (т. е. определенного валового соотношения компонентов) и изменять ее температуру, то при переходе через линию будут исчезать старые или появляться новые фазы.

Если линия ограничена (имеется пересечение с другой линией, фактически, линии не пересекаются, а сходятся в точке), то в этой точке, представляющей собой ее границу, система не будет обладать степенями свободы, т. е. будет инвариантной. Согласно правилу фаз (172) для двухкомпонентной системы в равновесии должно находиться три фазы. Следовательно, равновесие данной системы будет описываться тремя точками. Как правило, состав каждой фазы различен и на диаграмме эти точки соединяют горизонтальной линией.

Все рассуждения относительно линий касаются, по сути, только наклонных линий на диаграмме, которые и обладают одной степенью свободы. Горизонтальные линии этой степенью свободы не обладают — на горизонтальной линии система инвариантна. Фактически такая линия тоже будет «вырожденной», в связи с тем, что только три точки на этой линии будут характеризовать равновесие в системе.

Особо следует рассмотреть вертикальные линии на диаграмме. Обычно такие линии характеризуют состояние составляющих веществ системы. Иногда практически вертикальной линией может характеризоваться состав твердого раствора постоянного состава. Существуют экспериментальные способы распознавания химических соединений, образующихся в системе. На диаграммах, которые приводятся в справочниках, вертикальные линии, характеризующие составляющие вещества, подписываются соответствующими соединениями или элементами. Особенность таких вертикальных линий заключается в том, что на линии система будет состоять только из одного компонента и правило фаз запишется как

$$C = 2 - \Phi, \quad (186)$$

со всеми вытекающими из этого следствиями. Одной степени свободы (собственно линии) будет соответствовать одна фаза, инвариантному состоянию — точке (пересечению с другой линией) будет соответствовать равновесие между двумя фазами — различными агрегатным состоянием или аллотропными модификациям этого вещества.

Каждая такая вертикальная линия будет обязательно ограничивать поле раствора (примыкать к нему). На некоторых диаграммах, в случае, когда компоненты очень плохо растворимы друг в друге, эти поля столь узки, что их не отображают. Вызывая, казалось бы, некоторые противоречия. Однако следует помнить, что абсолютно взаимно нерастворимых веществ не бывает и, следовательно, к каждой вертикальной линии, характеризующей чистый компонент, примыкает поле раствора другого компонента в нем, пусть даже очень узкое.

Кратко можно подытожить вышесказанное несколькими основными правилами разбора (чтения) диаграмм рассматриваемого типа.

- Прежде всего, необходимо определить поля растворов (хотя бы одно). Если на диаграмме представлена газовая фаза, то задача существенно облегчается, так как в области стандартного давления газовая фаза представляет собой раствор между всеми газами его образующими (т. е. система состоит из одной фазы и, следовательно, обладает двумя степенями свободы).
- Далее при переходе через наклонную линию мы попадаем в «вырожденное поле», т. е. в область равновесия между двумя фазами. Из этой

области мы можем попасть через наклонную линию — опять в однофазную область раствора (возможно уже другого), а через горизонтальную линию — в другое «вырожденное поле». Таким образом, граничащие через наклонную линию поля отличаются на одну фазу — при переходе через линию появляется новая фаза или она из фаз исчезает.

— Целесообразно сразу заштриховать все обнаруженные поля растворов. На диаграммах, приводимых в справочниках, поля твердых растворов, как правило, обозначаются греческими буквами.

Очень хорошей подсказкой при разборе диаграммы являются горизонтальные линии. Дело в том, что горизонтальные «вырожденные» линии граничат всегда только с двухфазными «вырожденными» полями. Если на диаграмме есть горизонтальная линия, то можно начать разбор диаграммы с нее. Следует только убедиться в том, что система действительно инвариантна на этой линии, найдя на ней три точки, характеризующих состав трех фаз находящихся в равновесии. При переходе через такую линию одна фаза исчезает, а вместо нее появляется новая фаза.

Определив (поняв) смысл всех полей, линий и точек можно охарактеризовать состояние системы при любом взаимном соотношении компонентов в ней и любой температуре в указанном на диаграмме диапазоне. Т. е. мы можем определить число и состав всех фаз, составляющих интересующую нас систему при некоторой температуре, предсказать поведение системы при изменении температуры и определить соотношение между массами фаз, когда система находится в двухфазной области.

Для предсказания свойств некоторой системы определенного состава мы должны провести вертикальную линию, характеризующую требуемое соотношение между компонентами (практически отмечается содержание только одного компонента). Такая линия называется *изоплетой*. Двигаясь по изоплете мы будем получать *фигуративные точки* существования системы при некоторых температурах. Существует всего три типа фигуративных точек. (Рис. 4)



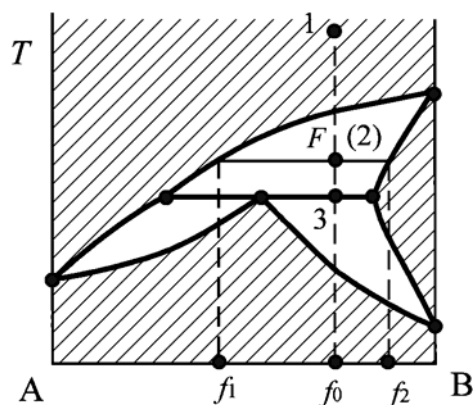


Рис. 4

- Первый тип (самый простой), когда точка лежит на поле раствора. Это означает, что система состоит из одной фазы и состояние этой фазы (ее состав и температуру) будет характеризовать сама рассматриваемая фигуративная точка.
- Второй тип — точка лежит на двухфазном «вырожденном» поле. В этом случае, равновесие между фазами описывается двумя точками. Для того чтобы их найти, необходимо построить вспомогательную горизонтальную линию, называемую *коннодой*, внутри поля до пересечения с линиями, ограничивающими это поле. Эти две линии, ограничивающие поле слева и справа, и характеризуют состав двух фаз находящихся в равновесии. Следовательно, проекции на ось состава двух точек пересечения конноды с этими линиями и укажут состав двух фаз, находящихся в равновесии при данной температуре. Какие именно фазы, находятся в равновесии при данной температуре, покажут сплошные поля растворов, на границе которых лежат эти точки.
- Третий тип — точка лежит на горизонтальной «вырожденной» прямой. В этом случае, система будет состоять из трех фаз и равновесие в ней будет описываться тремя точками. Найти эти точки очень легко по пересечению этой линии с другими линиями. Иногда кажется, что точек только две. Это бывает в случае, когда горизонтальная линия «упирается» в вертикальную линию чистого компонента. Такое пересечение означает фазовый переход между различными фазами этого компонента, поэтому состав двух фаз будет совпадать (соответствовать составу чистого компонента) и, следовательно, две точки из трех «наложатся» друг на друга.

### 6.3.1. Правило рычага

Кроме состава каждой равновесной фазы в случае двухфазной системы мы можем также определить массовое соотношение между фазами. Когда система состоит из двух фаз, фигуративная точка ( $F$ ) лежит внутри «вырожденного» поля, через нее проводится коннода и определяются длины плеч конноды справа и слева (от фигуративной точки до точек, характеризующих

состав равновесных фаз —  $f_1$  и  $f_2$ ) (рис. 4). В случае, если состав системы выражен в массовых процентах (или долях), то соотношение длин этих плеч ( $l_1$  и  $l_2$ ) будет равно соотношению масс равновесных фаз, так как масса каждой фазы обратно пропорциональна своему плечу рычага:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{l_2}{l_1}, \quad (187)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — массы первой и второй фазы, соответственно,  $l_1 = f_0 - f_1$  и  $l_2 = f_2 - f_0$ ,  $f_0$  — состав всей системы в целом,  $f_1$  и  $f_2$  — составы первой и второй фазы, соответственно.

Таким образом, мы имеем полную аналогию с механическим рычагом, находящимся в равновесии, если в фигуративной точке мы поместим упор, а на концах рычага поместим массы соответствующих фаз. Поэтому соотношение (187) называется *правилом рычага*.

Если известна общая масса системы ( $m_0$ ), то можно вычислить массу каждой фазы, так как

$$m_0 = m_1 + m_2.$$

Решая полученную систему уравнений, найдем выражение для  $m_1$

$$m_1 = \frac{l_2 m_0}{l_1 + l_2}, \quad (188)$$

В случае, когда состав системы выражен на диаграмме в молярных долях (или процентах), аналогичное выражению (187) уравнение даст соотношение количеств равновесных фаз.

Когда в системе в равновесии находятся три фазы (фигуративная точка лежит на горизонтальной линии), определить соотношение масс между этими фазами, исходя из диаграммы состояния, нельзя. Можно лишь вычислить предельные соотношения между их массами, т. е., другими словами, диапазоны их взаимного изменения.

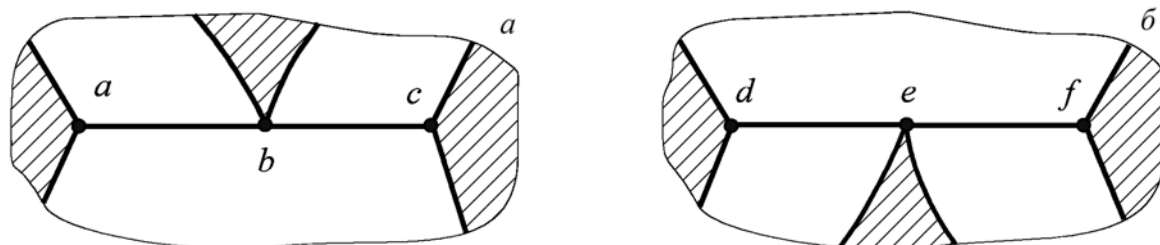
#### 6.4. ЭЛЕМЕНТЫ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

Как уже было отмечено ранее, фазы могут иметь различное агрегатное состояние, тем ни менее все описанные закономерности и правила будут оставаться в силе несмотря на это различие. Однако, существуют некоторые договоренности по обозначению элементов диаграмм и их названиям.

Так, некоторые линии имеют специальные названия:

*Линия ликвидуса* — наклонная линия ограничивающая поле жидкого раствора, и характеризующая состав этого жидкого раствора, находящегося в равновесии с другим раствором — твердым, жидким или газообразным.

*Линия солидуса* — линия характеризующая состав твердого раствора, находящегося в равновесии с жидким раствором. Ниже линии солидуса (на



**Рис. 5.** Равновесие между тремя фазами растворов

(диаграмме температура–состав) система находится в твердом состоянии.

Горизонтальные — «вырожденные» — линии описывают инвариантное равновесие между тремя фазами. В случае, когда все три фазы растворы, геометрически возможно только два случая (рис. 5, *a* и *б*). Однако, в зависимости от агрегатного состояния фаз, такие фазовые равновесия имеют различные названия и, соответственно им, названия линий.

При равновесии двух жидких растворов и одного твердого возможно два вида равновесия:

— монотектическое —  $L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha$  (рис. 5, *a*)

— синтектическое —  $L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$  (рис. 5, *б*)

При равновесии одного жидкого раствора и двух твердых также возможно два вида равновесия:

— эвтектическое —  $L \rightleftharpoons \beta + \alpha$  (рис. 5, *a*)

— перетектическое —  $L + \beta \rightleftharpoons \alpha$  (рис. 5, *б*)

Аналогично для всех трех твердых растворов (в этом случае, у одного из компонентов существуют полиморфные модификации):

— эвтектоидное —  $\gamma \rightleftharpoons \beta + \alpha$  (рис. 5, *a*)

— перетектоидное —  $\gamma + \beta \rightleftharpoons \alpha$  (рис. 5, *б*)

В соответствии с рассмотренными двумя общими случаями трехфазного равновесия можно выделить три типа точек: 1-й тип — тт. *a*, *c*, *d*, и *f*; 2-й тип — т. *b*; 3-й тип — т. *e*.

Точки на диаграмме также возникают на границе двух полей растворов (сплошные поля) (рис. 6). В такой точке в равновесии находятся только две фазы одинакового состава. Следовательно, в соответствии с правилом фаз (186), число компонентов, составляющих систему, будет равно единице. Как правило, точки данного типа находятся на вертикальных линиях, характеризующих состав компонентов (рис. 6, *б* и *в*).

Отдельно следует рассмотреть случай изображенный на рис. 7. В данном случае, система инвариантна на горизонтальной линии и в равновесии находятся три фазы — фаза раствора и две фазы чистого компонента, находящегося в различных фазовых состояниях (аллотропных или агрегатных).

Таким образом, мы рассмотрели практически все возможные элементы двухкомпонентных фазовых диаграмм типа температура–состав. В некоторых конкретных случаях точки или линии могут иметь определенные названия.

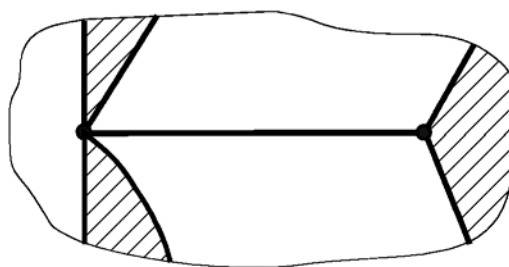


Рис. 7

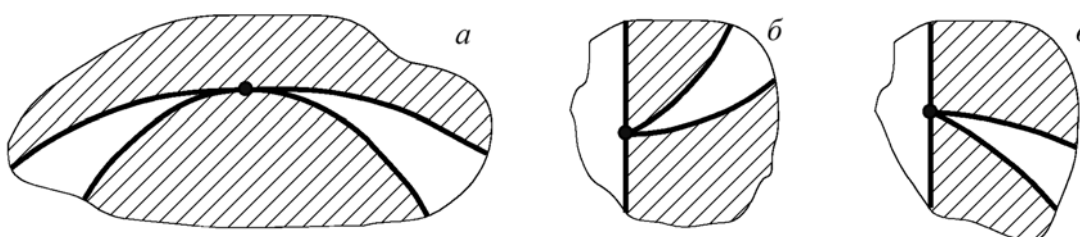


Рис. 6. Точки, возникающие на границе между двумя растворами

### 6.5. ПРИМЕР РАЗБОРА ДИАГРАММЫ

Рассмотрим некоторую гипотетическую диаграмму (рис. 8), охватывающую области трех агрегатных состояний фаз — газообразную, жидкую и твердую.

В соответствии с рассмотренными ранее правилами разбора диаграмм определим сплошные и «вырожденные» поля на диаграмме.

В нашем случае наблюдаются 6 полей растворов:  $G$  (газообразный раствор),  $L$  (жидкий раствор) и  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  (твердые растворы). Заштриховываем их.

Остальные поля «вырожденные» и представляют собой области взаимного существования двух соответствующих фаз (отмечаем их на рисунке). Составы этих фаз находящихся в равновесии при некоторой температуре определяются соответствующими наклонными линиями, ограничивающими эти «вырожденные» поля.

Система может находиться в нескольких трехфазных инвариантных состояниях. Таких состояний может быть всего три по числу горизонтальных «вырожденных» линий. В первом случае в равновесии находятся газообразный раствор и два жидких раствора различного состава. Во втором случае — один жидкий раствор и два твердых. В третьем — все три раствора твердые. (Состояния этих всех упомянутых фаз отмечаются на диаграмме соответствующими точками.)

Кроме трехфазных инвариантных состояний в системе наблюдаются еще шесть двухфазных. В пяти случаях это фазовые переходы чистых компонентов — тт. кипения, плавления и аллотропного перехода компонента А и тт. кипения и плавления компонента В. Одна точка соответствует плавлению соединения между компонентами А и В.

Таким образом, мы можем полностью охарактеризовать равновесное состояние рассмотренной двухкомпонентной системы в данном интервале температур на основании анализа ее диаграммы состояния.

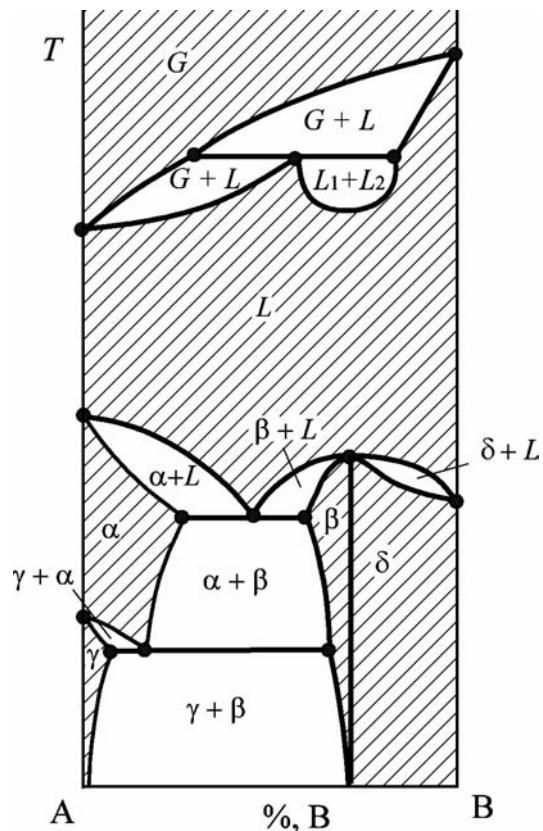


Рис. 8. Пример разбора двухкомпонентной диаграммы

## 6.6. ТИПЫ ДИАГРАММ

С помощью диаграмм характеризуют равновесие в бинарных системах, находящихся в различных агрегатных состояниях. Обычно выделяют две больших группы диаграмм: *диаграммы кипения*, описывающие равновесие между жидкими фазами и газообразной фазой; *диаграммы плавления*, характеризующие равновесие между жидкими и твердыми фазами.

Диаграммы состояния имеют огромное практическое значение. Диаграммы кипения являются основой в технологиях перегонки. Диаграммы плавления находят широкое применение в материаловедении, металлургии и геологии. Кроме указанных двух групп диаграмм, также большое значение имеют диаграммы описывающие равновесие между жидкими или твердыми фазами.

### 6.6.1. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы с эвтектикой

Образование эвтектик (от греческого «легко плавящийся») наблюдается, как правило, в том случае, когда компоненты А и В имеют разные типы кристаллических решеток и различные размеры радиусов частиц решетки, или при наличии одинакового типа решетки, но резко различных радиусов частиц (разница радиусов  $> 10\%$ ).

Например, соединения LiCl–KCl образуют эвтектическую смесь, так как, несмотря на химическое сходство этих соединений, разница радиусов ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{K}^+$  составляет  $\approx 45\%$ .

Двухкомпонентная диаграмма с эвтектикой приведена на рис. 9, а. Температуры плавления чистых компонентов А и В отмечены точками  $T_A$  и  $T_B$ .

Кривые  $T_A E$  и  $T_B E$  называются *линиями ликвидуса*: каждая точка этих линий показывает состав расплава, находящегося в равновесии с твердой фазой (кристаллами А или кристаллами В). Выше линии ликвидуса система находится в жидком состоянии. Ниже линии ликвидуса начинается кристаллизация.

Точка  $E$  пересечения кривых  $T_A E$  и  $T_B E$  показывает температуру и состав расплава, который находится в равновесии с кристаллами А и кристаллами В. Точка  $E$  называется эвтектической точкой. Расплав, соответствующий точке  $E$ , называется эвтектическим расплавом, температура  $T_E$  — эвтектической температурой.

Механическая смесь кристаллов А и В, которые одновременно выпадают при температуре  $T_E$ , называется твердой эвтектикой.

Каждая точка прямой  $FG$  показывает состав системы, состоящей из рас-

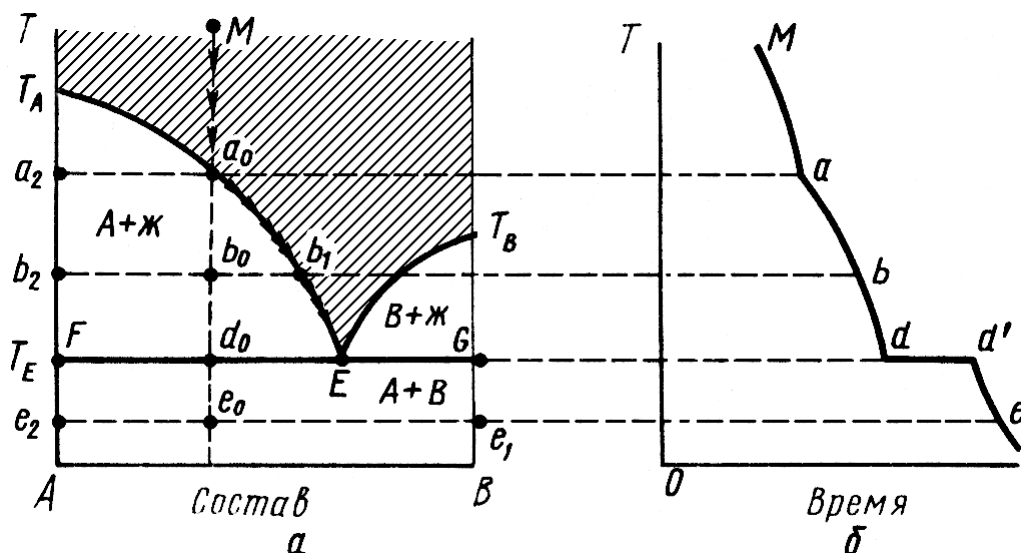


Рис. 9. Двухкомпонентная диаграмма с эвтектикой

плава состава точки  $E$  и двух твердых фаз из кристаллов  $A$  и кристаллов  $B$ <sup>3</sup>, находящихся в равновесии. Линия называется *эвтектической прямой* или *линией солидуса*. Ниже этой линии жидкая фаза отсутствует.

Линиями ликвидуса  $T_AE$ ,  $T_BE$  и линией солидуса  $FG$  диаграмма делится на четыре участка. Поле выше линии ликвидуса  $T_AET_B$  сплошное (заштрихованное поле) — область существования только жидкой фазы. Остальные три поля «вырожденные»: —  $T_AFE$  — расплав + кристаллы  $A$ ;  $T_BGE$  — расплав + кристаллы  $B$ ;  $AFGB$  — смесь кристаллов  $A$  и  $B$ .

В таблице 1 приведено описание состояния системы при охлаждении расплава состава, заданного фигуративной точкой  $M$ . Соответствующая кривая охлаждения приведена на рис. 9, б.

Линия, показывающая изменение состава жидкой фазы от начала процесса охлаждения расплава до полной кристаллизации расплава, называется *путем кристаллизации* (кривая  $Ma_0b_1E$  на рис. 9).

Таблица 1. Изменение состояния системы в результате охлаждения расплава т.  $M$  (рис. 9)

Точка на диаграмме	Что происходит	$\Phi$	$C$
$M$	Охлаждение жидкой фазы	1	2
$a_0$	Появляются первые кристаллы компонента $A$	2	1
$b_0$	Продолжают выпадать кристаллы компонента $A$	2	1
$d_0$	Кристаллизуются одновременно компонент $A$ и компонент $B$	3	0
$e_0$	Продолжается охлаждение двух твердых фаз	2	1

Отметим некоторые особенности процесса охлаждения.

Кривая охлаждения в интервале температур между точками  $a$  и  $d$  изменяется не линейно, так как при кристаллизации выделяется тепло, которое замедляет охлаждение.

Кристаллы  $A$  или  $B$ , которые выпадают при температурах, далеких от температуры эвтектики, крупные.

Соотношение масс кристаллов  $A$  и  $B$  в выпадающей твердой эвтектике такое же, как и массовое содержание веществ  $A$  и  $B$  в расплаве эвтектического состава.

<sup>3</sup> Фактически тт.  $F$  и  $G$  не лежат на вертикальных линиях, соответствующим чистым компонентам  $A$  и  $B$ , т. е. в равновесии с расплавом находятся два твердых раствора, но концентрация второго компонента в каждом растворе настолько мала, что можно говорить о чистых компонентах  $A$  и  $B$ .

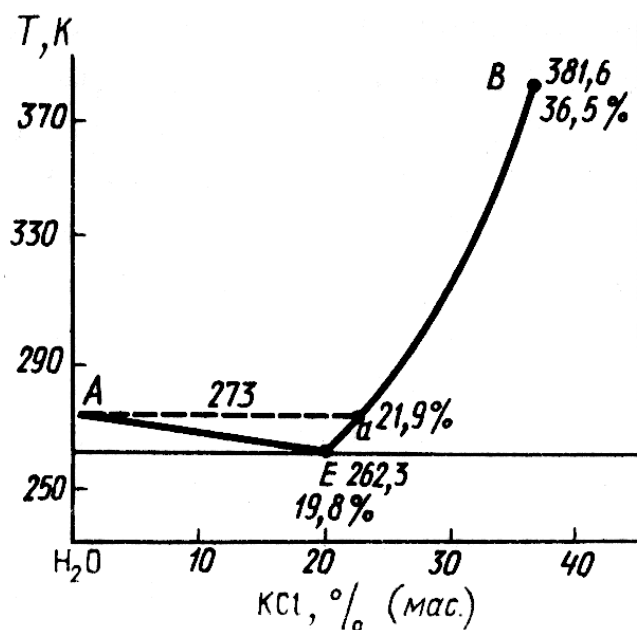


Рис. 10. Диаграмма состояния системы вода-хлорид калия

Кристаллы А и В выпадают при температуре эвтектики одновременно и у них нет условий для роста, поэтому твердая эвтектика имеет мелкокристаллическую структуру.

На рис. 10 приведена диаграмма состояния системы H<sub>2</sub>O–KCl с эвтектикой. При 273 К растворимость KCl в воде 21,9 % (точка *a*). При 381,6 К и 0,1013 МПа насыщенный раствор KCl, содержащий 36,5 % соли, закипает, поэтому дальнейший ход кривой *EaB* обрывается. При смешении льда (или снега) с кристаллами KCl лед начинает таять, соль растворяется в воде и при достаточном количестве льда и соли образуется трехфазная система, состоящая из льда, кристаллов KCl и раствора KCl.

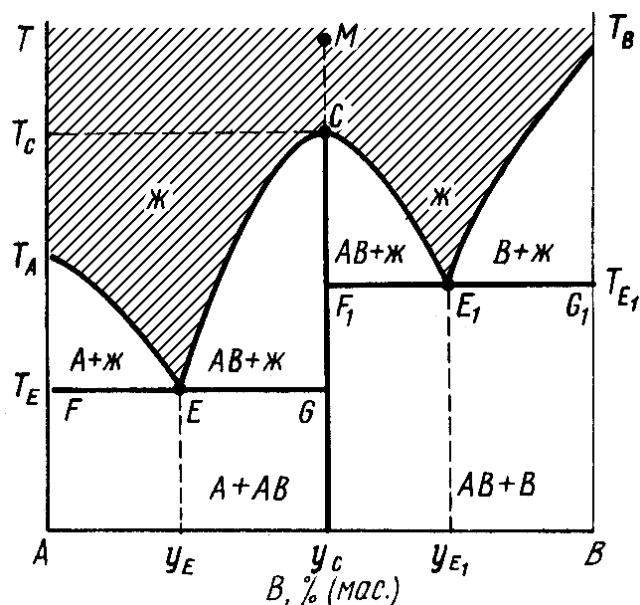
В трехфазной системе число степеней свободы равно  $C = 3 - 3 = 0$ . Таким образом, три фазы могут существовать при эвтектической температуре 262,3 К и составе раствора 19,8 % KCl. Пока в системе в равновесии находятся три фазы, в равновесной смеси поддерживается температура 262,3 К. На этом принципе основано применение холодильных смесей.

### 6.6.2. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы с конгруэнтно плавящимся химическим соединением

Если компонента А и В могут образовать химическое соединение (на рис. 11 — просто АВ), плавящееся без разложения, т. е. конгруэнтно, то на диаграмме состояния кривая ликвидуса образует максимум в точке С. В этой точке состав кристаллической фазы совпадает с составом жидкой фазы.

Твердое химическое соединения постоянного состава — это одна фаза, одна кристаллическая решетка, в которой частицы компонента правильно че-





**Рис. 11.** Диаграмма состояния системы с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно

редуются. Диаграммы могут отличаться формой максимума в точке  $C$ : «острый» или «пологий». В первом случае химическое соединение  $AB$  устойчиво при плавлении, во втором — частично диссоциирует.

Фазовый состав полей диаграммы указан на рис. 11. Как видно из рисунка, диаграмма представляет как бы две диаграммы с простой эвтектикой:  $A-AB$  и  $B-AB$ . К этим диаграммам приложимо все, что сказано относительно системы с эвтектикой.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного  $t$ .  $M$  (табл. 2) и отвечающего составу конгруэнтно плавящегося химического соединения  $AB$ . При этом составе число независимых компонентов системы равно 1, так как система может быть образована из одного химического соединения  $AB$ .

**Таблица 2.** Изменение состояния системы в результате охлаждения расплава  $t$ .  $M$  (рис. 11)

Точка на диаграмме	Что происходит	$\Phi$	$C$
$M$	Охлаждение жидкой фазы, химического соединения $AB$	1	1
$C$	Выпадают кристаллы соединения $AB$	2	0
$F_1$	Охлаждается твердая фаза химического соединения $AB$	1	1

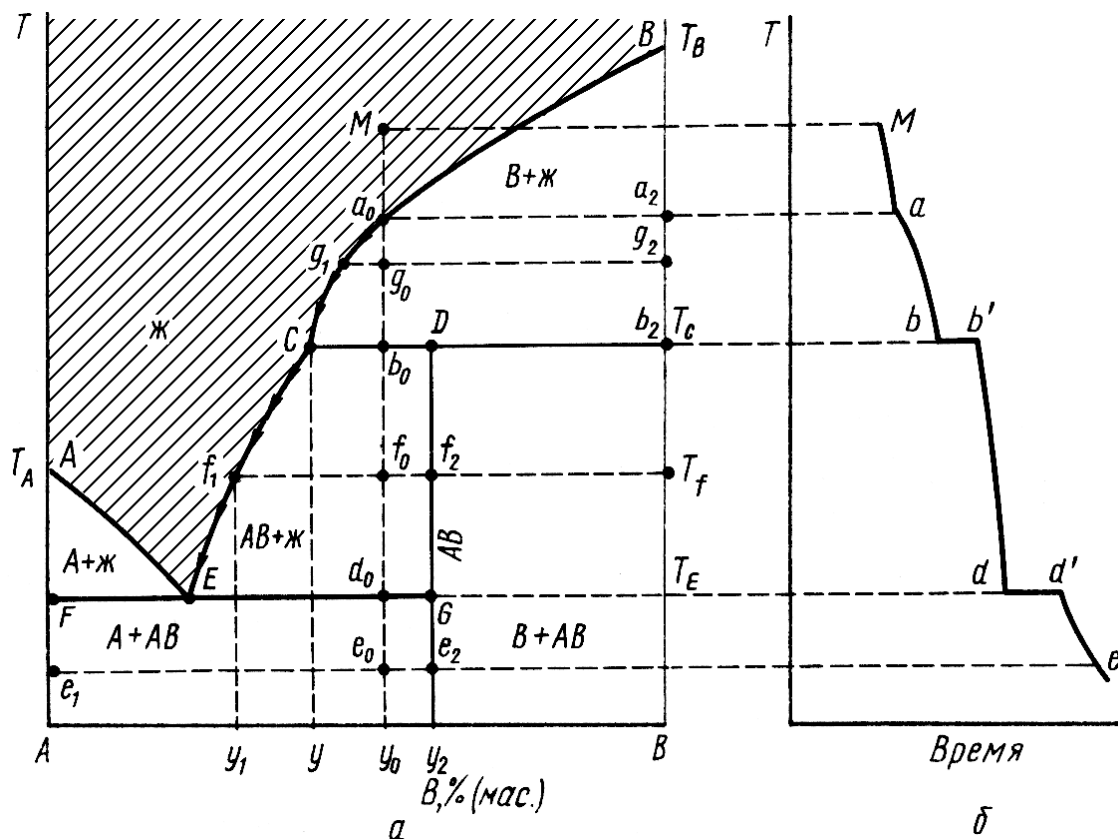


Рис. 12. Диаграмма состояния системы с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением

### 6.6.3. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением

Диаграмма, когда компоненты А и В могут образовать химическое соединение  $A_xB_y$  (на графике — просто АВ), плавящееся с разложением, т. е. *инконгруэнтно*, приведена на рис. 12, а. Фазовый состав полей указан на этом рисунке.

Инконгруэнтно плавящееся химическое соединение устойчиво только ниже температуры  $T_C$ . Поэтому при повышении температуры это соединение распадается и образуется две фазы: кристаллы компонента В<sup>4</sup> и расплав состава у (точка С).

Точка С называется перитектикой (или переходной), температура  $T_C$  — *перитектической температурой* и расплав — *перитектическим расплавом*, состав которого постоянен (точка С).

<sup>4</sup> Фактически т.  $b_2$  не лежит на вертикальной линии, соответствующей чистому компоненту В, т. е. в равновесии с расплавом находятся химическое соединение АВ и твердый раствор, но концентрация второго компонента в растворе настолько мала, что ей пренебрегают и говорят о чистом компоненте В. Это же замечание касается тт. F и G.

В перитектической точке, так же как и в эвтектической, в равновесии находятся три фазы (кр. АВ, кр. В и расплав). Однако процессы при охлаждении такой системы существенно различаются: при эвтектической температуре одновременно выпадают две твердые фазы, а при температуре перитектики — одна твердая фаза образуется (кр. АВ), а другая (ранее выпавшая) растворяется.

Процесс охлаждения в точке  $b_0$  заканчивается полным растворением ранее выпавших кристаллов В.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного т.  $M$  (табл. 3).

Кривая охлаждения приведена на рис. 12, б.

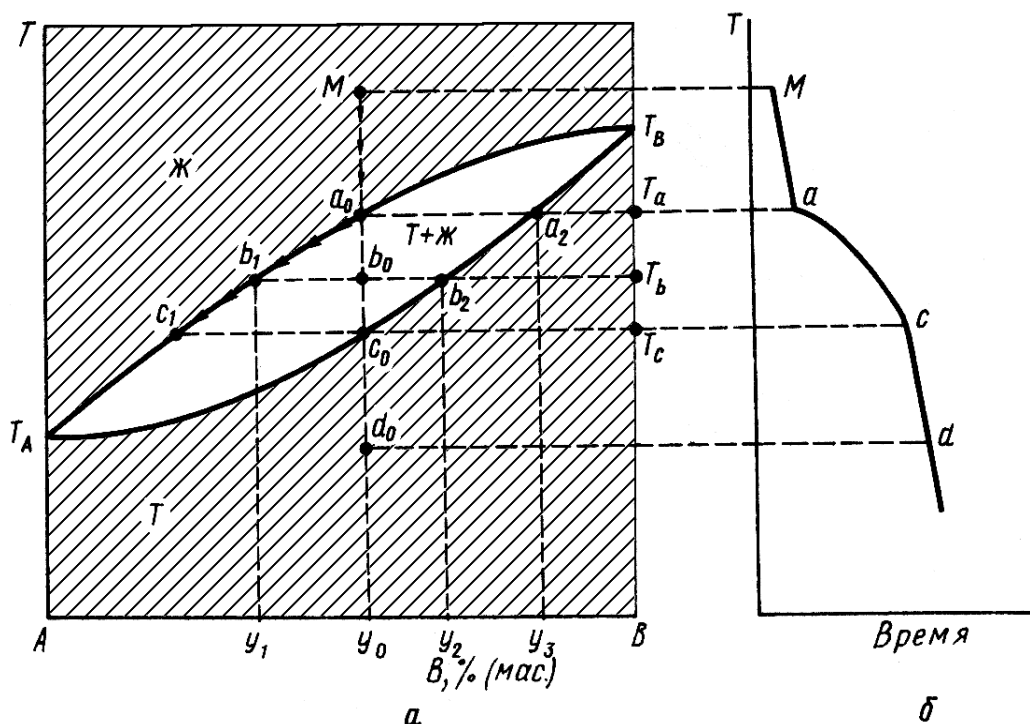
Таблица 3. Изменение состояния системы в результате охлаждения расплава т.  $M$  (рис. 12)

Точка на диаграмме	Что происходит	$\Phi$	$C$
$M$	Охлаждение жидкой фазы	1	2
$a_0$	Появляются первые кристаллы компонента В	2	1
$g_0$	Продолжают выпадать кристаллы В	2	1
$b_0$	Кристаллизуется химическое соединение АВ, состав которого соответствует $y_2$ (точка $D$ ) растворяются кристаллы В	3	0
$f_0$	Продолжает кристаллизоваться химическое соединение АВ	2	1
$d_0$	Кристаллизуются химическое соединение АВ, состав которого соответствует $y_2$ (точка $D$ ), и компонент А	3	0
$e_0$	Продолжается охлаждение двух твердых фаз А и АВ	2	1

#### 6.6.4. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы с твердыми растворами

Твердыми растворами называют гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух и более компонентов, находящиеся в твердом состоянии. Различают твердые растворы трех типов: внедрения, замещения и вычитания. В твердых растворах внедрения частицы (атомы, молекулы или ионы) одного компонента размещаются между узлами кристаллической решетки другого компонента. Растворы внедрения получаются, например, при растворении в металлах неметаллов — бора, углерода, водорода, азота.

В твердых растворах замещения частицы (атомы или ионы) одного компонента замещают в узлах кристаллической решетки частицы другого компонента. Твердые растворы замещения образуют системы с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге, например, Cu–Au.



**Рис. 13.** Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Твердые растворы вычитания связаны с дефектами структуры, в которой имеются вакантные (незанятые) места.

*1). Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии*

Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов А и В в жидком и твердом состояниях представлена на рис. 13, а. Фазовый состав полей указан на диаграмме.

Ниже линии солидуса  $T_A c_0 T_B$  находится область существования твердых растворов; выше линии ликвидуса  $T_A a_0 T_B$  расположена область жидких растворов; между линиями солидуса и ликвидуса находится область равновесного сосуществования жидких и твердых растворов. Число компонентов системы равно двум, но твердый раствор, состоящий из двух компонентов, образует в твердом виде гомогенную однофазную систему.

На рис. 13, а показан путь кристаллизации линией  $M a_0 b_1 c_1$ .

Так как на пути кристаллизации нет точек, в которых в равновесии находились бы три фазы и число степеней свободы было бы равно нулю, то на кривой охлаждения (рис. 13, б) нет горизонтальных участков.

Изменения в системе в процессе охлаждения расплава, характеризуемого фигуративной точкой  $M$ , описаны в таблице 4.

Таблица 4. Изменение состояния системы в результате охлаждения расплава т. М (рис. 13)

Точка на диаграмме	Что происходит	$\Phi$	$C$
$M$	Охлаждение жидкой фазы	1	2
$a_0$	Начинается кристаллизация твердого раствора состава $y_3$ из расплава состава $y_0$	2	1
$b_0$	Продолжается кристаллизация твердого раствора состава $y_2$ из расплава состава $y_1$	2	1
$c_0$	Исчезает последняя капля жидкости. Состав твердого раствора равен составу первоначального расплава $y_0$	2	1
$d_0$	Продолжается охлаждение твердого раствора	1	2

На рис. 14, *a* и *б* представлен другой тип диаграммы состояния с неограниченной растворимостью в твердом состоянии. В экстремальной точке составы жидкого и твердого растворов совпадают.

2). Диаграммы состояния с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Системы с двумя твердыми растворами, устойчивыми при всех температурах, можно описать диаграммами состояния 1-го типа (рис. 15, *a*).

Кривые  $T_A E$  и  $T_B E$  (линии ликвидуса) изображают состав расплавов, которые находятся в равновесии с твердыми растворами. Кривые  $T_A D$  и  $T_B C$  (линии солидуса) указывают состав твердых растворов, которые находятся в равновесии с соответствующими расплавами.

Площадь  $T_a D F$  соответствует твердому раствору  $\alpha$  и площадь  $T_B C G$  — твердому раствору  $\beta$ . Кривые  $D F$  и  $C G$  указывают составы двух равновесных твердых растворов. Точки  $G$  и  $F$  реально не существуют на диаграмме. Они служат для указания условной температуры ниже которой можно пренебречь взаимной растворимостью компонентов. Таким образом кривые  $D F$  и  $C G$  реально продолжают ниже точек  $F$  и  $G$  асим-

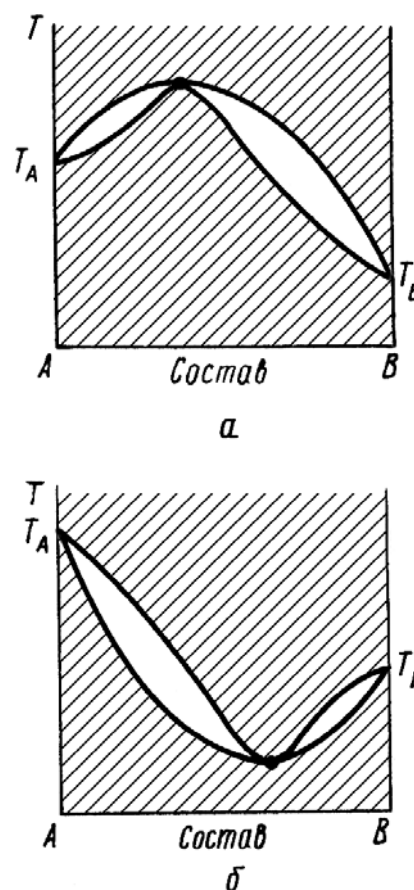
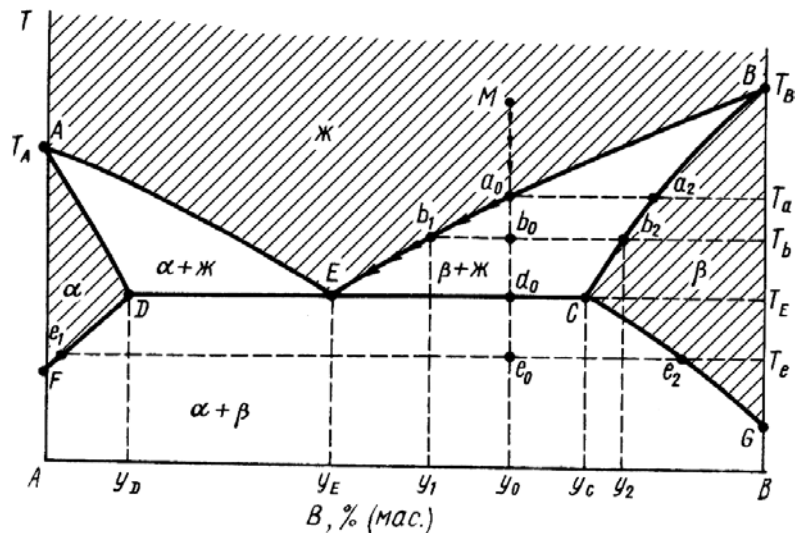


Рис. 14. Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии и точками максимума (*a*) и минимума (*б*)



**Рис. 15.** Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (1-й тип)

потоически приближаясь к вертикальным линиям, соответствующим чистым компонентам А и В.

Различают диаграммы с твердыми растворами, образующими эвтектическую смесь (рис. 15), и системы состояния второго типа, когда один из твердых растворов устойчив только до определенной температуры (рис. 16), т. е. система с твердыми растворами, образующими перитектическую смесь.

Рассмотрим фазовую диаграмму для твердых растворов, когда компоненты ограниченно растворимы друг в друге, и когда твердые растворы образуют эвтектическую смесь (рис. 15). Фазовый состав полей указан на рис. 15.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, характеризуемого фигуративной точкой *M* (табл. 5).

**Таблица 5. Изменение состояния системы в результате охлаждения расплава т. *M* (рис. 15)**

Точка на диаграмме	Что происходит	$\Phi$	$C$
<i>M</i>	Охлаждение жидкой фазы.	1	2
$a_0$	Начинается кристаллизация твердого раствора из расплава состава $y_0$ .	1	2
$b_0$	Продолжается кристаллизация твердого раствора $\beta$ состава $y_2$ из расплава состава $y_1$	2	1
$d_0$	Кристаллизуются твердый раствор $\alpha$ (состава точки <i>D</i> ) и твердый раствор $\beta$ (состава точки <i>C</i> ). Состав расплава остается постоянным $y_E$	3	0
$e_0$	Продолжается охлаждение смеси кристаллов твердых растворов $\alpha$ и $\beta$	2	1

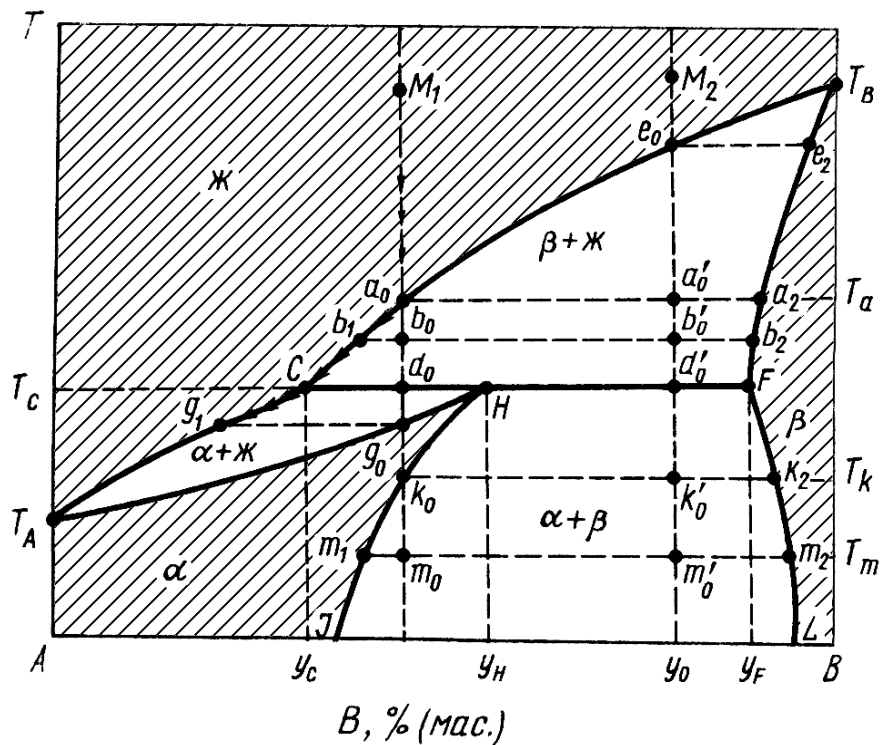


Рис. 16. Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (2-й тип)

Пример системы состояния второго типа, когда один из твердых растворов устойчив только до определенной температуры, представлен на рис. 16. Фазовый состав полей указан на диаграмме (рис. 16).

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, характеризуемого фигуративной точкой  $M_1$  (табл. 6).

Число степеней свободы в трехфазной системе равно нулю ( $\Phi = 3, C = 0$ ) при температуре  $T_C$ , и составы трех фаз  $y_C, y_H$  и  $y_F$  должны оставаться постоянными (точки  $C, H, F$ ). Для поддержания постоянного состава  $y_C$  расплава в процессе кристаллизации твердого раствора  $\alpha$  (состав  $y_H$ ) ранее выпавшие кристаллы твердого раствора  $\beta$  должны растворяться. Прямая  $CF$  — *перитектическая прямая*; температура  $T_C$  — *перитектическая температура*.

В точке  $d_0$  весь твердый раствор  $\beta$  перейдет в твердый раствор  $\alpha$ . Далее от точки  $d_0$  до точки  $g_0$  следует охлаждение расплава и твердого раствора  $\alpha$  ( $\Phi = 2; C = 1$ ). Далее от точки  $g_0$  до точки  $k_0$  происходит охлаждение единственного твердого раствора  $\alpha$  ( $\Phi = 1, C = 2$ ). Ниже точки  $k_0$  (температура  $T_k$ ) твердый раствор  $\alpha$  распадается на два твердых раствора. Любая фигуративная точка в области  $JHFL$  характеризует сосуществование двух равновесных твердых растворов. Например, точка  $m_0$  (или точка  $m'_0$ ) при температуре  $T_m$  отвечает системе, состоящей из твердого раствора  $\alpha$  (точка  $m_1$ ) и твердого раствора  $\beta$  (точка  $m_2$ ). С понижением температуры состав двух равновесных твердых растворов меняется в соответствии с кривыми  $HJ$  и  $FL$ .

Таблица 6. Изменение состояния системы в результате охлаждения расплава т.  $M_1$  (рис. 16)

Точка на диаграмме	Что происходит	$\Phi$	$C$
$M_1$	Охлаждение жидкой фазы	1	2
$a_0$	Начинается кристаллизация твердого раствора $\beta$ (состав определяется точкой $a_2$ ) (состав расплава определяется ординатой точки $a_0$ )	2	1
$b_0$	Продолжается кристаллизация твердого раствора $\beta$ (состав определяется точкой $b_2$ ) из расплава (состав расплава определяется ординатой точки $b_1$ )	2	1
$d_0$	Одновременно кристаллизуются твердый раствор $\alpha$ (состава точки $H$ ) и твердый раствор $\beta$ (состава точки $F$ ). Состав расплава остается постоянным $y_C$ (точка $C$ )	3	0
$g_0$	Заканчивается кристаллизация твердого раствора $\alpha$ (состав определяется точкой $g_0$ ) из расплава (состав расплава определяется точкой $g_1$ )	2	1
$k_0$	Происходит выпадение твердого раствора $\beta$ (состав определяется точкой $k_2$ ) из твердый раствор $\alpha$ (состав определяется точкой $g_0$ )	2	1

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, характеризуемого фигуративной точкой  $M_2$  (табл. 7).

Таблица 7. Изменение состояния системы в результате охлаждения расплава т.  $M_2$  (рис. 16)

Точка на диаграмме	Что происходит	$\Phi$	$C$
$M_2$	Охлаждение жидкой фазы	1	2
$e_0$	Начинается кристаллизация твердого раствора $\beta$ (состав определяется точкой $e_2$ ) из расплава состава $y_0$ .	2	1
$a'_0$	Продолжается кристаллизация твердого раствора $\beta$ (состав определяется точкой $a_2$ ) из расплава (состав расплава определяется точкой $a_0$ )	2	1
$b'_0$	Продолжается кристаллизация твердого раствора $\beta$ (состав определяется точкой $b_2$ ) из расплава (состав расплава определяется точкой $b_1$ )	2	1
$d'_0$	Одновременно кристаллизуются твердый раствор $\alpha$ (состава $y_H$ ) и твердый раствор $\beta$ (состава $y_F$ ). Состав расплава остается постоянным $y_C$ (точка $C$ )	3	0
$k'_0$	Продолжается охлаждение двух твердых растворов	2	1



В точке  $d'_0$  весь расплав закристаллизуется. Далее от точки  $d'_0$  до точки  $m'_0$  следует охлаждение двух твердых растворов ( $\Phi = 2$ ;  $C = 1$ ).

## 6.7. ПОНЯТИЕ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Для построения фазовых диаграмм можно использовать разные экспериментальные методы. Первоначально для проведения фазового анализа применялся препаративный метод. Однако применение препаративного метода чрезвычайно трудоемко в связи с необходимостью разделения фаз и проведения их количественного анализа. Препаративный метод не может объяснить, что происходит, например, при сплавлении  $KCl$  и  $CaCl_2$ . Более удобным и эффективным методом является метод физико-химического анализа (так, он может установить, например, наличие в этой системе химического соединения  $KCaCl_3$ ).

В основе метода физико-химического анализа лежит изучение функциональной связи между значениями какого-либо физического свойства системы и факторами, определяющими ее равновесие. Физико-химический анализ не прибегает к изоляции фаз и исследует общие свойства всей системы.

*Сущность физико-химического анализа заключается в изучении какого-либо свойства (температуры плавления, плотности и т.д.) в зависимости от состава системы или других факторов, влияющих на состояние равновесия системы.*

Экспериментально установлено, что при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние фазы (температуры, давления или состава), изучаемое свойство системы (электропроводность, удельный объем, диэлектрическая проницаемость и т.д.) тоже изменяется непрерывно. Если же одна из фаз исчезает и/или появляется новая фаза, то изучаемое свойство системы изменяется скачком. Таким образом, экспериментально измеряя какое-либо физическое свойство системы, изменяя внешние параметры (температуру или давление) и варьируя состав системы, можно построить диаграмму состояния системы.

*Основная задача физико-химического анализа — изучение превращений в равновесных системах посредством физических методов и построение диаграмм фазовых превращений.*

Впервые закономерную связь между фазовым составом сплавов и физико-механическими свойствами установил Н. С. Курнаков. С помощью физико-химического анализа была установлена связь между диаграммами состояния и свойствами сплавов. Установлено, что наблюдаются четыре основных закономерности изменения физико-механических свойств сплавов, в зависимости от типа диаграмм состояния (рис. 17). Так, в случае гетерогенной сме-

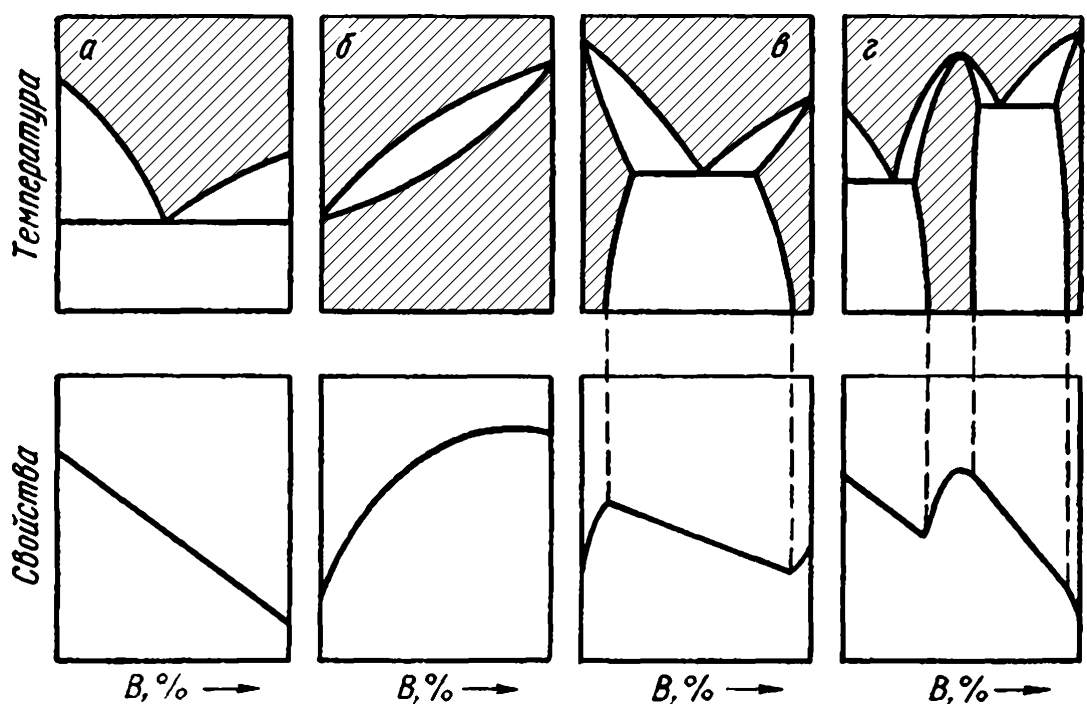


Рис. 17. Связь между типами диаграмм состояний и физико-химическими свойствами

си фаз (механической) свойства сплавов изменяются по прямолинейной зависимости (аддитивно), и их значения находятся в интервале значений между свойствами чистых металлов, образующих механическую смесь (см. рис. 17, а).

Если же образуется непрерывный ряд твердых растворов, то изменение свойств сплавов происходит по криволинейному закону (см. рис. 17, б), причем в этом случае свойства сплава (твердость, удельное электросопротивление и др.) значительно превышают аналогичные свойства чистых металлов.

Если же при сплавлении компонентов образуются ограниченно растворимые твердые растворы, то в той области диаграммы, где образуются однофазные твердые растворы, свойства изменяются по криволинейной зависимости, а в области двухфазной — по прямой линии (аддитивно) (рис. 7, в). Если при сплавлении компонентов образуется химическое соединение, то на диаграмме изменения свойств составу химического соединения соответствует перелом, т. е. максимальные или минимальные величины свойств (рис. 17, г).

Физико-химический анализ является наиболее общим методом исследования превращения веществ и широко применяется в химии и химической технологии. Он получил широкое распространение при изучении гетерогенных систем в металлургии, технологии силикатов, галургии, при перегонках жидких смесей, минералогии и других областях науки и техники.

## 6.8. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Наиболее общим современным способом определения равновесия между твердыми и жидкими фазами при некоторых температурах является метод термического анализа (термография), который представляет собой совокупность экспериментальных методов определения температуры, при которой в равновесной системе изменяется число фаз.

Различают визуальный термический анализ и термический анализ, основанный на построении кривых охлаждения (последний можно разделить на простую термографию и дифференциальную). Первый метод сводится к тому, что производится медленное охлаждение прозрачного раствора известной концентрации и отмечается температура, при которой появляются заметные на глаз кристаллы или раствор мутнеет. Проведя ряд подобных опытов с серией растворов различной концентрации можно построить кривые зависимости температуры начала кристаллизации от состава раствора (линии ликвидуса).

Второй метод — метод построения кривых охлаждения — является наиболее ценным методом термического анализа, так как применим к любым системам и позволяет исследовать системы практически при любых температурах. Особенно широкое распространение этот метод получил после работ Н. С. Курнакова, которых разработал регистрирующий пирометр с автоматической записью температуры охлаждаемой или нагреваемой системы.

Метод кривых охлаждения основан на том, что пока в охлаждаемой системе не происходит никаких превращений, температура падает практически равномерно. Появление или исчезновение фаз сопровождается тепловыми эффектами и на кривой охлаждения появляются перегибы или изменение

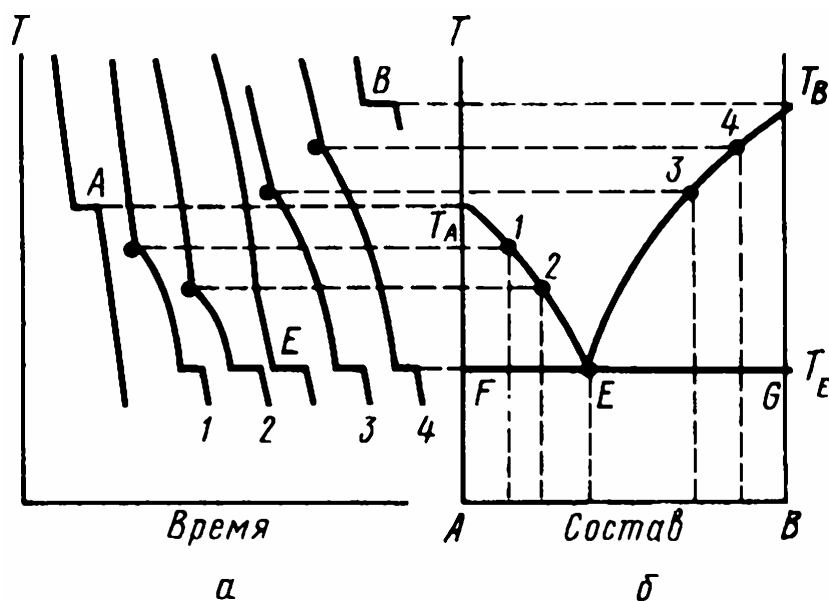


Рис. 18. Построение по кривым охлаждения диаграммы плавкости двухкомпонентной системы

температуры временно прекращается (происходит температурная остановка). Таким образом, по изломам на кривых охлаждения и температурным остановкам можно судить о изменении фазового состава исследуемой смеси.

На рис. 18 показан способ построения диаграммы плавления двух компонентной системы при помощи термического анализа. На этом рисунке представлены кривые охлаждения смесей различного состава (кривые 1–4) и кривые охлаждения чистых веществ (кривые А и В). Как видно из рисунка, начало и окончание кристаллизации расплава сопровождается изломами на кривых охлаждения, что позволяет построить диаграмму состояния двухкомпонентной системы.

Очень важно отметить, что в случае двухкомпонентных систем излом на кривой охлаждения соответствует переходу системы через наклонную линию (на фазовой диаграмме). При этом происходит появление новой фазы или исчезновение одной из двух фаз составляющих систему. Температурная остановка на кривой охлаждения соответствует переходу системы через горизонтальную линию на фазовой диаграмме (во время температурной остановки в равновесии находятся три фазы и система находится в инвариантном состоянии). При этом происходит исчезновение одной фазы и появление другой.

### Вопросы для самоконтроля

1. Сколько компонентов и сколько фаз в следующих термодинамических системах:  
1) система состоит из жидкой воды и водяного пара; 2) в системе имеется раствор поваренной соли с осадком этой соли; 3) в системе имеется раствор двух солей  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{AgNO}_3$ , осадка нет; 4) в системе имеется несколько газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ .  
Какие из систем являются гомогенными?
2. Система содержит следующие составляющие вещества:  $\text{Ag}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ . Сколько фаз в этой системе? Сколько компонентов?
3. Рассчитайте давление пара воды при  $200^\circ\text{C}$ , принимая что  $\Delta_{\text{vap}}H = 40,67$  кДж/моль и не зависит от температуры, а  $\Delta_{\text{vap}}C_p = -42$  кДж/(моль К).
4. Чем отличаются процессы при переходе системы через линию эвтектики, от процессов при переходе системы через линию перитектики?
5. К каким типам твердых растворов будут относиться системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии?
6. Какие экспериментальные данные можно использовать для построения фазовой диаграммы?

# ГЛАВА 7. РАСТВОРЫ

## 7.1. ВВЕДЕНИЕ

В природе существует бесчисленное количество систем, представляющих собой равномерную смесь одного вещества в другом или смеси нескольких веществ. Все существующие в природе смеси можно разделить на две группы. Существуют смеси, в которых имеется физическая граница раздела между различными частями системы. Такие смеси называются гетерогенными. Гетерогенные системы состоят из фаз, отличающихся друг от друга химическим составом и термодинамическими свойствами.

Существуют смеси, в которых нет физической границы раздела между различными частями системы. Поэтому во всех своих частях такие системы имеют одинаковые физико-химические свойства. Такие системы называются гомогенными или растворами.

*Растворами называют гомогенную систему, состоящую из двух или большего числа компонентов, состав которой может в определенных пределах непрерывно изменяться.*

*Растворы могут быть в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом.*

На практике наиболее часто приходится встречаться с жидкими растворами. В жидком растворе условно различают растворитель и растворенное вещество, хотя с термодинамической точки зрения все компоненты раствора равноценны. Под растворителем понимают вещество, которое имеется в растворе в большем количестве.

Здесь и далее рассматриваются только жидкие растворы.

Структура и физические свойства жидкой системы зависят от химической индивидуальности образующих ее частиц и от характера и интенсивности сил, действующих между ними. В жидких системах проявляются различные виды взаимодействия.

По структуре жидкое состояние является промежуточным между твердым состоянием со строго определенной периодической структурой во всем кристалле и газом, в котором отсутствует какая либо структура и движение частиц беспорядочно. Отсюда для жидкости характерно, с одной стороны, наличие определенного объема, а с другой — отсутствие определенной формы. У жидкости вблизи температуры затвердевания упорядоченность внутренней структуры становится более выраженной. Напротив, по мере приближения жидкости к температуре кипения, усиливается беспорядок во взаимном расположении частиц.

Жидкие растворы могут быть получены при растворении газов, твердых тел или жидкостей в соответствующем жидком растворителе. При образовании жидкого раствора, когда в чистый растворитель, характеризующийся определенной структурой, вводится растворяемое вещество, образуется новая структура с иным расположением частиц, чем в чистом растворителе. При этом изменяются силы межмолекулярного взаимодействия

В жидком растворе кроме взаимодействия между одноименными молекулами появляется и взаимодействие между разноименными молекулами. Взаимодействие молекул может сопровождаться их распадом на ионы. Возможность и степень распада на ионы определяется природой растворенного вещества и природой растворителя. Распад на ионы связан либо с явлением *диссоциации* (разъединение), либо с явлением *ионизации* (образование ионов). Так, при растворении ионных соединений, имеет место диссоциация.

В результате взаимодействия между образовавшимися ионами и молекулами растворителя образуются *сольваты* (в водных растворах — *гидраты*). Совокупность молекул растворителя, окружающих ион, представляет собой сольватную оболочку. Различают первичную и вторичную сольватные оболочки. Первичной сольватной оболочкой называют оболочку, образующуюся в результате воздействия иона на ближайшие молекулы растворителя, которые теряют при этом независимое движение и перемещаются вместе с ионом. Например, первичная сольватная оболочка  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  содержит, согласно квантово-химическим расчетам, от 5 до 7 молекул воды на ион.

Взаимодействие между молекулами часто приводит к образованию других, более сложных молекул — комплексов.

Таким образом, растворы это очень сложные системы, в которых растворенное вещество может находиться в виде отдельных молекул или ассоциатов, состоящих из нескольких молекул, либо частично или полностью диссоциированным на ионы. В связи с этим растворы подразделяются на *растворы неэлектролитов* и *растворы электролитов*.

Растворение сопровождается выделением или поглощением тепла. При растворении какого либо вещества разрушаются связи между молекулами (атомами, ионами) в растворяемом веществе и растворителе, что связано с затратой энергии. Одновременно протекает процесс сольватации, т. е. возникают связи между частицами растворяемого вещества и растворителя. При этом энергия выделяется. Общий энергетический эффект растворения, в зависимости от соотношения количеств выделяемой и поглощаемой энергии, может быть как положительным, так и отрицательным.

Кроме энергетического эффекта, растворение сопровождается изменением объема смешиваемых компонентов. Например, при растворении спирта в воде объем раствора уменьшается по сравнению с общим объемом взятых веществ за счет образования сольватов.

При растворении иногда наблюдается изменение окраски раствора.

## 7.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для химии большой интерес представила бы возможность определения свойств растворов по свойствам компонентов раствора в чистом состоянии. Подобная задача до сих пор не решена, так как для ее решения необходимо учитывать все взаимодействия между частицами, имеющимися и образующимися в растворе. В настоящее время еще не создана общая теория растворов и для описания их свойств используются представления физической и химической теории растворов. Особенность термодинамического подхода к растворам заключается в том, что здесь не требуется представлений о молекулярном механизме взаимодействия в растворах.

Основным вопросом термодинамической теории растворов является установление зависимости равновесных свойств растворов от состава и свойств его компонентов.

## 7.3. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

Важнейшей характеристикой раствора является его состав, который определяет раствор, как в качественном, так и в количественном отношении.

В химической термодинамике используют различные величины концентраций, поскольку относительную массу компонента можно выразить различными способами.

*Мольной долей*  $i$ -го компонента  $X_i$  называется отношение числа молей  $i$ -го компонента к их полной сумме:

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

Это безразмерная единица концентраций и  $\sum x_i = 1$ .

*Молярной концентрацией* или *молярностью*  $c_i$  называется число молей растворенного вещества в одном литре раствора:

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

где  $n_i$  — число молей  $i$ -го вещества в растворе;  $V$  — объем раствора в литрах (дм<sup>3</sup>).

Использование молярной концентрации удобно в том отношении, что при одинаковой концентрации равные объемы содержат одинаковое число молекул растворенного вещества. Следовательно, если одна молекула веще-

ства А реагирует с одной молекулой вещества В, то для полного взаимодействия нужно взять равные объемы растворов; если одна молекула А реагирует с двумя молекулами В, то раствора В нужно взять вдвое больше.

*Моляльностью* ( $m_i$ ) называется число молей  $i$ -го компонента в 1000 г растворителя.

Если в растворе содержится  $n_1$  молей растворителя с молекулярной массой  $M_1$  и  $n_i$  молей  $i$ -го растворенного вещества, тогда  $n_i/n_1M_1$  — это число молей  $i$ -го вещества на 1 г растворителя. Отсюда на 1000 г растворителя приходится

$$m_i = \frac{n_i}{n_1M_1}1000$$

молей растворенного вещества.

Основным достоинством использования моляльности является то, что моляльность не зависит от температуры, так как она выражается через весовые величины.

*Массовое содержание или массовый процент* — это массовая доля компонента, выраженная в процентах. Можно сказать, что массовым процентом  $i$ -го компонента называют количество граммов этого компонента в 100 г раствора.

$$W_i = \frac{m_i}{\sum m_i}100,$$

где  $m_i$  — масса  $i$ -го компонента.

#### 7.4. ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ В ТЕРМОДИНАМИКЕ РАСТВОРОВ

При протекании химической реакции количество исходных веществ уменьшается, а продуктов реакции увеличивается. Таким образом, числа молей компонентов являются химическими переменными, характеризующими, наряду с другими переменными, термодинамический эффект процесса. Поэтому, при изменении количества веществ во время процесса, любое экстенсивное свойство раствора является функцией не только температуры и давления, но и состава раствора.

Рассмотрим какое-нибудь экстенсивное (зависящее от массы раствора) термодинамическое свойство ( $X_{\text{общ}}$ ) раствора. К экстенсивным термодинамическим свойствам относятся, например, энергия Гиббса —  $G_{\text{общ}}$ , энтальпия —  $H_{\text{общ}}$ , энтропия —  $S_{\text{общ}}$ , объем —  $V_{\text{общ}}$ , теплоемкость —  $c_{\text{общ}}$  и др. Тогда



$$X_{\text{общ}} = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_m).$$

Учитывая, что экстенсивное свойство раствора  $X_{\text{общ}}$  является функцией состояния, возьмем полный дифференциал от этого выражения при постоянстве  $p$  и  $T$ :

$$d X_{\text{общ}} = \left( \frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_j} d n_1 + \left( \frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_j} d n_2 + \dots + \left( \frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_m} \right)_{T,p,n_j} d n_m$$

или

$$d X_{\text{общ}} = \sum \bar{X}_i d n_i \quad (189)$$

где

$$\bar{X}_i = \left( \frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} \quad (190)$$

— парциальная молярная величина или свойство  $i$ -го компонента в растворе.

Индекс  $n_j$  указывает на постоянство количества всех компонентов кроме  $i$ -го.

*Парциальной молярной величиной  $i$ -го компонента раствора называется изменение данного экстенсивного свойства раствора при добавлении одного моля  $i$ -го компонента к большому количеству раствора при постоянстве давления и температуры.*

Большое количество раствора указывается для того, чтобы добавление одного моля  $i$ -го компонента практически не изменяло состав раствора.

Например, для двухкомпонентного раствора

$$d X_{\text{общ}} = \bar{X}_1 d n_1 + \bar{X}_2 d n_2, \quad (191)$$

Для чистого вещества парциальная молярная величина равна свойству чистого вещества:

$$\bar{X}_i = X_i^0.$$

Термодинамическим свойствам раствора  $G_{\text{общ}}$ ,  $H_{\text{общ}}$ ,  $S_{\text{общ}}$ ,  $V_{\text{общ}}$  и т. п. соответствуют парциальные молярные величины  $i$ -го компонента:  $\bar{G}_i$  — парциальная молярная энергия Гиббса;  $\bar{H}_i$  — парциальная молярная энтальпия;  $\bar{S}_i$  — парциальная молярная энтропия;  $\bar{V}_i$  — парциальный молярный объем.

*Практическое значение парциальных молярных величин состоит в том, что между ними сохраняются по форме те же термодинамические соотношения, что и между обычными термодинамическими величинами.*

Например, если от энергии Гиббса в уравнении (91) взять производную по числу молей  $n_i$ , при постоянстве  $p$ ,  $T$  и  $n_j$ , то получим:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} - T\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j}. \quad (192)$$

Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} = \bar{G}_i = \mu_i,$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} = \bar{H}_i,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} = \bar{S}_i,$$

тогда можно написать:

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i, \quad (193)$$

Таким образом, при помощи парциальных молярных величин можно применить к описанию поведения отдельного компонента в растворе весь математический аппарат химической термодинамики. Это дает возможность выразить через термодинамические уравнения любые равновесные свойства раствора, к которым относятся давление пара компонентов над раствором, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора, растворимость веществ, осмотическое давление, распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями и др.

## 7.5. ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ПАРЦИАЛЬНЫМИ МОЛЯРНЫМИ ВЕЛИЧИНАМИ

Определение  $X_{\text{общ}}$  как экстенсивной величины означает, что для нее выполняется соотношение  $X_{\text{общ}}(kn_1, kn_2, \dots, kn_m) = kX_{\text{общ}}(n_1, n_2, \dots, n_m)$ , где  $k$  —

произвольный постоянный множитель, а  $n_i$  — число молей  $i$ -го компонента в растворе.

Приведенное соотношение является одновременно математическим определением однородной функции первого порядка, для которой выполняется теорема Эйлера. Применительно к какому либо экстенсивному термодинамическому свойству, теорема Эйлера запишется

$$X_{\text{общ}}(n_1, n_2, \dots, n_m) = \sum_1^m \frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_i} n_i,$$

или

$$X_{\text{общ}} = \sum n_i \bar{X}_i \quad (194)$$

Здесь, по определению,

$$\bar{X}_i = \left( \frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_i}.$$

Для бинарного раствора, согласно (194), получаем:

$$X_{\text{общ}} = n_1 \bar{X}_1 + n_2 \bar{X}_2. \quad (195)$$

Продифференцировав уравнение (194), полагая, что все величины в этом уравнении — переменные, получим:

$$d X_{\text{общ}} = \sum \bar{X}_i d n_i + \sum n_i d \bar{X}_i. \quad (196)$$

Из сравнения уравнений (189) и (196) получаем:

$$\sum n_i d \bar{X}_i = 0 \quad (197)$$

Для бинарного раствора уравнение (197) запишется:

$$n_1 d \bar{X}_1 + n_2 d \bar{X}_2 = 0. \quad (198)$$

Отсюда следует, что парциальные молярные величины в бинарном растворе изменяются антибатно, т. е. если для одного компонента парциальная молярная величина растет с увеличением доли второго компонента  $x_2$ , то для второго компонента она уменьшается.

При термодинамическом изучении растворов очень часто уравнения (194) и (197) пишут в ином виде: делят обе части на сумму чисел молей всех компонентов  $\sum n_i$ , т. е. относят эти уравнения к одному молю раствора. Для

одного моля раствора молярные доли компонентов численно равны  $n_i$ , т. е.  $n_i = x_i$  и  $\sum n_i = 1$ . Уравнения (194) и (197) запишутся тогда

$$X = \sum x_i \bar{X}_i \quad (199)$$

и

$$\sum x_i d \bar{X}_i = 0, \quad (200)$$

где  $X$  — приведенное значение  $X_{\text{общ}}$  или свойство одного моля раствора, а  $x_i$  — молярная доля  $i$ -го компонента.

Для бинарного раствора получаем:

$$X_{\text{общ}} = x_1 \bar{X}_1 + x_2 \bar{X}_2 \quad (201)$$

и

$$x_1 d \bar{X}_1 + x_2 d \bar{X}_2 = 0. \quad (202)$$

Соотношения (199) и (200) называются *уравнениями Гиббса — Дюгема*.

Эти уравнения отражают зависимость между парциальными молярными величинами компонентов, образующих раствор и поэтому находят большое применение в термодинамике растворов. Уравнения Гиббса — Дюгема отражают тот экспериментальный факт, что при постоянной температуре и давлении, интенсивные свойства раствора — к ним относятся парциальные молярные величины — зависят от состава, а не от количества раствора.

Особенно большое значение для теории растворов имеет уравнение Гиббса — Дюгема, в применении к энергии Гиббса, так как парциальная молярная энергия Гиббса  $\bar{G}_i$  является химическим потенциалом:

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left( \frac{\partial G_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (203)$$

Свойство одного моля раствора  $X_{\text{ад}}$  называется *аддитивным*, если оно складывается из свойств  $X_1^0$  и  $X_2^0$  компонентов пропорционально их содержанию в растворе, т. е.

---

<sup>5</sup> Согласно (194)  $G_{\text{общ}} = \sum n_i \bar{G}_i = \sum n_i \mu_i$ . Продифференцировав это уравнение, получим  $dG_{\text{общ}} = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i$ . С другой стороны  $dG_{\text{общ}} = -SdT + Vdp \pm \sum \mu_i dn_i$ . Вычтя из первого уравнения второе, получим:  $SdT - Vdp \pm \sum n_i d\mu_i = 0$ . Это уравнение связывает между собой изменение всех обобщенных сил — температуру, давление и химические потенциалы компонентов.

$$X_{\text{ад}} = x_1 X_1^0 + x_2 X_2^0, \quad (204)$$

где  $X_1^0$  — свойство одного моля чистого растворителя;  $X_2^0$  — свойство одного моля чистого растворенного вещества. Подставляя  $x_1 = 1 - x_2$  получаем

$$X_{\text{ад}} = X_1^0 + (X_2^0 + X_1^0)x_2. \quad (205)$$

Из уравнения (205) видно, что зависимость  $X_{\text{ад}}$  от  $x_2$  — линейная, так как  $X_1^0$  и  $(X_2^0 + X_1^0)$  — постоянные величины.

В уравнении (201) зависимость  $X_{\text{общ}}$  от  $x_2$  нелинейна, поскольку  $\bar{X}_1$  и  $\bar{X}_2$  изменяются от состава. Поэтому свойство раствора в общем случае представляет собой неаддитивную величину.

Отклонение свойства раствора от аддитивности называется *изменением свойства* раствора. Если вычтем из уравнения (201) уравнение (204), то получаем

$$\Delta X_{\text{общ}} = x_1 \Delta \bar{X}_1 + x_2 \Delta \bar{X}_2, \quad (206)$$

где  $\Delta X_{\text{общ}}$  — изменение общего свойства раствора;  $\Delta \bar{X}_1$  — изменение парциального молярного свойства растворителя;  $\Delta \bar{X}_2$  — изменение парциального молярного свойства растворенного вещества.

Пользуясь численными значениями парциальных молярных величин, можно вычислить различные свойства растворов.

## 7.6. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРЦИАЛЬНЫХ МОЛЯРНЫХ ВЕЛИЧИН

Для определения парциальных молярных величин необходимо знать зависимость общего экстенсивного свойства раствора от его состава или зависимость парциальной молярной величины одного из компонентов от состава раствора.

Методы определения парциальных молярных величин делятся на аналитические и графические.

### 7.6.1. Аналитические методы

Если известна зависимость общего экстенсивного свойства раствора от числа молей какого либо компонента, например, в виде интерполяционного уравнения  $X_{\text{общ}} = a + bn_i + cn_i^2$ , то парциальные молярные величины  $\bar{X}_i$  определяют дифференцированием интерполяционного уравнения для экстенсивного свойства по числу молей данного компонента.

Подставляя соответствующее значение  $n_i$  в полученное уравнение, вычисляют парциальную молярную величину данного компонента для раствора определенного состава.

В ряде случаев физико-химические методы позволяют найти только одну из функций —  $\bar{X}_i$ . Например, по давлению пара растворов нелетучих растворенных веществ можно найти только парциальную молярную величину  $\bar{X}$  растворителя. Если известна зависимость парциальной молярной величины одного компонента от состава раствора, парциальную молярную величину второго компонента можно определить, пользуясь уравнением Гиббса — Дюгема.

Пусть для бинарного раствора молярная доля растворителя —  $x_1$ , а молярная доля растворенного вещества —  $x_2$  или  $x$ .

Пусть, например, известно значение  $\bar{X}_1$  во всем интервале значений  $x$ . Из уравнения

$$x_1 d\bar{X}_1 + x_2 d\bar{X}_2 = (1-x)d\bar{X}_1 + x d\bar{X}_2 = 0$$

следует, что

$$\int d\bar{X}_2 = -\int \frac{1-x}{x} d\bar{X}_1$$

Интегрирование удобно производить от состава  $x = 1$  до произвольного значения  $x = b$ :

$$\bar{X}_2(b) - X_2^0 = -\int_{\bar{x}_1(0)}^{\bar{x}_1(b)} \frac{1-x}{x} d\bar{X}_1.$$

$X_2^0$  — это молярное значение  $\bar{X}_2$  для чистого второго компонента, которое может быть измерено независимо от свойств изучаемого раствора. В данном случае необходимо знать предельное значение величины  $\bar{X}_1(0)$ , т. е.  $\bar{X}_1$  при  $x \rightarrow 1$ .

## 7.6.2. Графические методы

### 1). Метод графического дифференцирования

Для определения парциальных молярных величин по опытным данным строят график зависимости общего экстенсивного свойства раствора от числа молей данного компонента.

Тангенс угла наклона касательной к кривой в любой ее точке будет соответствовать парциальной молярной величине данного компонента в растворе данного состава, так как

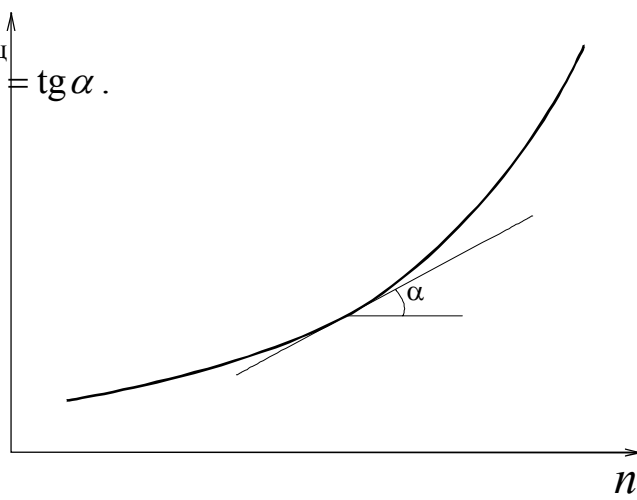
$$\bar{X}_i = \left( \frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}^{\text{Хобщ}} = \text{tg } \alpha .$$

Данный метод недостаточно точен из-за возможных ошибок при проведении касательных и позволяет определить только одну из парциальных молярных величин.

## 2). Метод отрезков

Метод используется для определения парциальных молярных величин бинарных растворов. Экспериментально определяют зависимость экстенсивного свойства  $X$  от состава для одного моля раствора и строят график в координатах  $X-x$ , где  $x$  — мольная доля второго компонента. Вид графика может быть любым.

Качественный анализ графика зависимости  $X(x)$  показывает, что отрезки, отсекаемые касательной к кривой  $X(x)$ , на осях координат и есть искомые величины  $\bar{X}_1$  и  $\bar{X}_2$ .



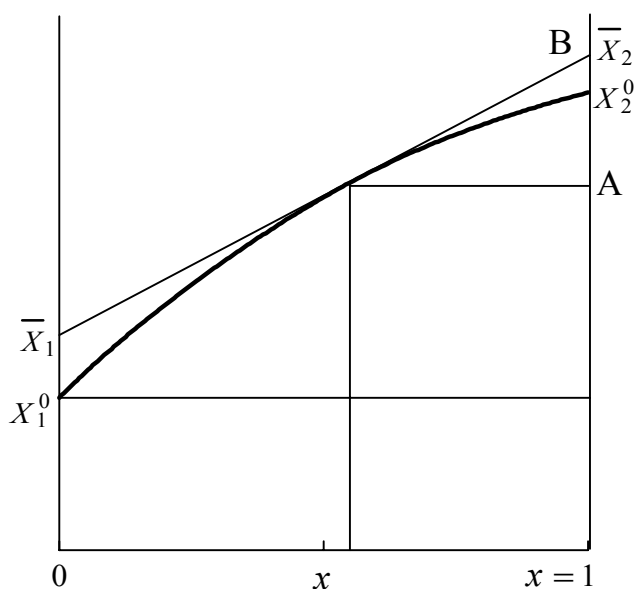
**Рис. 19.** Определение парциальных молярных величин методом графического дифференцирования

### Пример 1

Плотность 25 %-го раствора NaBr равна 1,223 г/см<sup>3</sup>. Выразить состав раствора в мольных долях, через молярность и моляльность.

### Решение.

Определим число молей NaBr в 100 г раствора. Молекулярная масса NaBr равна 102,9, следовательно  $n_{\text{NaBr}} = 25/102,9 = 0,243$ . Число молей воды в 100 г раствора равно  $(100 - 25)/18 = 4,167$ . Тогда мольная доля NaBr равна



**Рис. 20.** Определение парциальных молярных величин методом отрезков

$$X_{\text{NaBr}} = \frac{0,243}{0,243 + 4,167} = 0,0551.$$

0,243 моля NaBr содержится в 75 г воды. Тогда моляльность  $m_{\text{NaBr}}$ , т. е. число молей NaBr в 1000 г воды равна

$$m_{\text{NaBr}} = \frac{0,243 \cdot 1000}{75} = 3,24 \text{ моль/кг}.$$

Для определения молярности найдем вначале объем, занимаемый 100 г 25 %-го раствора NaBr

$$V = \frac{100}{\rho} = \frac{100}{1,223} = 81,77 \text{ см}^3.$$

0,243 моля NaBr содержится в 81,77 см<sup>3</sup> раствора. Отсюда молярность или число молей NaBr в 1000 см<sup>3</sup> раствора равна

$$c = \frac{0,243 \cdot 1000}{81,77} = 2,97 \text{ моль/дм}^3.$$

### **Пример 2**

Какой минимальный объем должна иметь емкость, в которой необходимо хранить 1000 кг 60 %-го водного раствора метилового спирта, если парциальный молярный объем спирта в данном растворе равен 39,7 см<sup>3</sup>/моль, а парциальный молярный объем воды равен 16,8 см<sup>3</sup>/моль.

### **Решение**

Объем одного моля раствора данной концентрации определяется уравнением

$$V = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2$$

где индекс 1 относится к воде, а 2 — к спирту.

Определим молярные доли воды и спирта. В 100 г 60 %-го раствора содержится 60 г спирта и 40 г воды. Тогда число молей воды равно  $n_1 = 40/18 = 2,222$ , а число молей спирта  $n_2 = 60/32 = 1,875$ .

$$x_1 = \frac{2,222}{2,222 + 1,875} = 0,542,$$



$$x_2 = \frac{1,875}{2,222 + 1,875} = 0,458.$$

$$V = 0,542 \cdot 16,8 + 0,458 \cdot 39,7 = 27,28$$

Определим, какой объем  $v$  занимает 1 г данного раствора.

$$v = V / M,$$

где  $M$  молекулярная масса данного раствора.

$$M = x_1 M_1 + x_2 M_2 = 0,542 \cdot 18 + 0,458 \cdot 32 = 24,41.$$

Тогда  $v = 27,28 / 24,41 = 1,1175 \text{ см}^3/\text{г}$ . Объем емкости будет равен

$$V_{\text{емк}} = vt = 1,1175 \cdot 1000 \cdot 1000 = 1117500 \text{ см}^3 = 1,1175 \text{ м}^3.$$

Задачу также можно решить воспользовавшись выражением

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 = (2,222 \cdot 16,8 + 1,875 \cdot 39,7) / 10000 = 1,1176 \text{ м}^3.$$

### **Пример 3**

Вычислить удельную теплоемкость водного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в котором молярная доля кислоты составляет 0,1, а парциальные молярные теплоемкости компонентов раствора при 288 К для кислоты 61,7 и для воды 77,8 Дж/моль.

### **Решение**

В растворе на один моль, т. е. на 98,08 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , приходится 9 молей или 162,13 г,  $\text{H}_2\text{O}$ . Масса раствора составляет  $162,13 + 98,08 = 260,2$  г. Общую теплоемкость раствора вычисляем по уравнению (194):

$$c_{\text{общ}} = \bar{c}_1 n_1 + \bar{c}_2 n_2 = 61,7 \cdot 1 + 77,8 \cdot 9 = 764 \text{ Дж}.$$

Удельная теплоемкость раствора равна

$$c = 764 / 260,21 = 2,93 \text{ Дж/г}.$$

---

#### Пример 4

Вычислить изменение парциальной молярной энтропии сероуглерода при образовании смеси сероуглерод (1) — хлороформ (2), содержащей 0,3 молярных доли сероуглерода. При 293 К парциальное давление паров сероуглерода над раствором 151 гПа, равновесное давление паров над чистым сероуглеродом 404 гПа, изменение парциальной молярной энтальпии сероуглерода при смешении компонентов равно — 1046 Дж/моль.

#### Решение

Вычислить изменение энергии Гиббса для сероуглерода в растворе можно по уравнению (104), если вместо обычных величин использовать парциальные молярные величины

$$\Delta \bar{G}_1 = RT \ln \frac{p_1}{p_1^0} = 8,314 \cdot 293 \ln \frac{151}{404} = -2403 \text{ Дж/моль.}$$

На основании соотношения (195) можно написать, что

$$\Delta \bar{S}_1 = \frac{\Delta \bar{H}_1 - \Delta \bar{G}_1}{T} = \frac{-1046 + 2403}{293} = 4,6 \text{ Дж/(моль К).}$$

Это и будет изменение парциальной молярной энтропии сероуглерода при образовании раствора указанного состава.

---

## 7.7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРОВ

Различают идеальные, предельно разбавленные и неидеальные растворы.

### 7.7.1. Идеальные растворы

В идеальном растворе энергия взаимодействия между разнородными молекулами равна энергии взаимодействия между однородными молекулами, а объемы молекул всех компонентов равны между собой.

Идеальным называется раствор, образование которого из компонентов, взятых в одинаковом агрегатном состоянии в любых соотношениях, не сопровождается тепловым эффектом, изменением объема компонентов, а изменение энтропии равно изменению энтропии при смешении идеальных газов. Поэтому при образовании идеального раствора

$$\Delta H = 0; \Delta V = 0; \Delta S = \Delta S_{\text{ид}},$$

где  $\Delta V$  — изменение объема, или отклонение объема от аддитивности. Объем идеального раствора складывается из объемов чистых компонентов  $V_1^0$  и  $V_2^0$  пропорционально их содержанию в растворе (аддитивно), т. е.  $V = x_1V_1^0 + x_2V_2^0$ , поэтому  $\Delta V = 0$ .

Термодинамические свойства идеального раствора выражают через парциальные молярные величины. Изменения свойств  $\Delta H$ ,  $\Delta V$ ,  $\Delta S$  одного моля раствора связаны с изменениями соответствующих парциальных молярных величин следующими соотношениями [см. уравнение (201)]:

$$\Delta H = x_1\Delta\bar{H}_1 + x_2\Delta\bar{H}_2; \quad (207)$$

$$\Delta V = x_1\Delta\bar{V}_1 + x_2\Delta\bar{V}_2; \quad (208)$$

$$\Delta S = x_1\Delta\bar{S}_1 + x_2\Delta\bar{S}_2. \quad (209)$$

Изменение энтропии при образовании одного моля идеального раствора (энтропия смешения), согласно (78), выражается уравнением

$$\Delta S_{\text{ид}} = (-x_1R \ln x_1 - x_2R \ln x_2). \quad (210)$$

Из определения идеальных растворов и равенств (207)–(210) получаем:

$$\Delta\bar{H}_1 = 0; \quad \Delta\bar{V}_1 = 0; \quad \Delta\bar{S}_1 = -R \ln x_1; \quad (211)$$

$$\Delta\bar{H}_2 = 0; \quad \Delta\bar{V}_2 = 0; \quad \Delta\bar{S}_2 = -R \ln x_2. \quad (212)$$

Используя эти уравнения можно получить уравнение, выражающее зависимость химического потенциала компонентов идеального раствора от его состава. Согласно уравнению (193)

$$\bar{G}_i = \mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$$

или в дифференциальной форме

$$d\mu_i = d\bar{H}_i - T d\bar{S}_i.$$

Отсюда, учитывая (210)–(212), получаем

$$d\mu_i = RT d \ln x_i \quad (213)$$

или в интегральной форме

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (214)$$

где  $\mu_i^*$  — химический потенциал чистого  $i$ -го компонента в стандартном состоянии при данной температуре.

Это соотношение выполняется, если межмолекулярное взаимодействие между всеми частицами раствора одинаково.

Для бинарного идеального раствора

$$d\mu_1 = RT d \ln x_1, \quad \mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1, \quad (215)$$

$$d\mu_2 = RT d \ln x_2, \quad \mu_2 = \mu_2^* + RT \ln x_2. \quad (216)$$

Из уравнения (208) и определения идеальных растворов следует, что:

а) если растворяемый компонент — жидкое вещество, то его парциальная молярная теплота растворения в идеальном растворе равна нулю;

б) если же растворяемый компонент — твердое вещество, то его теплота растворения будет равна его теплоте плавления, так как по закону Гесса растворение твердого вещества в растворе можно представить процессом, состоящим из двух стадий: плавления твердого тела и растворения полученного жидкого вещества в идеальном растворе;

в) при растворении газообразного вещества в идеальном растворе теплота растворения равна его теплоте конденсации или его теплоте испарения с обратным знаком:

$$\Delta \bar{H}_{\text{пл.,1}} = \Delta H_{\text{пл.,1}}^*; \quad \Delta \bar{H}_{\text{конд.,1}} = -\Delta H_{\text{исп.,1}}^*;$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{пл.,2}} = \Delta H_{\text{пл.,2}}^*; \quad \Delta \bar{H}_{\text{конд.,2}} = -\Delta H_{\text{исп.,2}}^*,$$

где  $\Delta H_{\text{пл.,1}}^*$  — теплота плавления растворителя;  $\Delta H_{\text{исп.,2}}^*$  — теплота плавления растворенного вещества;  $\Delta H_{\text{исп.,1}}^*$  — теплота испарения растворителя;  $\Delta H_{\text{исп.,2}}^*$  — теплота испарения растворенного вещества.

Физические свойства раствора зависят от его термодинамических свойств. Так как энергия взаимодействия всех молекул в растворе одинакова, то распределение их в пространстве будет равномерным, поэтому изменение энтропии при смешении компонентов идеального раствора не отличается от энтропии смешения идеальных газов. Вследствие этого и тепловой эффект образования идеального раствора из жидких компонентов будет равен нулю. При образовании идеального раствора его объем изменяется пропорционально количеству смешиваемых компонентов, так как объем молекул всех компонентов одинаков.

Растворы, близкие по свойствам к идеальным растворам, существуют в действительности. Они образуются из веществ, близких по своей природе: смеси изотопов, смеси изомеров, смеси соседних гомологов в рядах органических соединений, смеси органических веществ с разными замещающими функциональными группами и т. п.

### 7.7.2. Предельно разбавленные растворы

*Предельно разбавленным называется раствор, в котором концентрация растворенного вещества бесконечно мала.*

В любом неидеальном предельно разбавленном растворе *растворитель подчиняется законам идеальных растворов, а растворенное вещество не подчиняется*. Отсюда следует, что в предельно разбавленных растворах для растворителя можно пользоваться всеми уравнениями, которые справедливы для идеальных растворов:

$$\Delta \bar{H}_1 = 0; \Delta \bar{V}_1 = 0; \Delta \bar{S}_1 = -R \ln x_1;$$

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1; d\mu_1 = RT d \ln x_1; \quad (217)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{p,T} = \frac{RT}{x_1} \quad (218)$$

Для растворенного вещества эти соотношения не будут справедливы.

### 7.7.3. Неидеальные растворы

*Все растворы, которые не подчиняются термодинамическим закономерностям идеальных и предельно разбавленных растворов, объединяются под общим названием — неидеальные растворы.*

Равновесные свойства неидеальных растворов определяют термодинамическим путем при помощи эмпирического метода активности, предложенного Льюисом.

Согласно уравнению (145), химические потенциалы компонентов раствора связаны с их активностями соотношениями:

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln a_1; d\mu_1 = RT d \ln a_1; \quad (219)$$

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln a_2; d\mu_2 = RT d \ln a_2, \quad (220)$$

где  $\mu_1^\circ$  и  $\mu_2^\circ$  — стандартные химические потенциалы;  $a_1$  и  $a_2$  — активности компонентов в растворе, связанные с концентрацией раствора соотношением

$$a_i = \gamma_i x_i; \quad (221)$$

где  $\gamma_i$  — коэффициент активности,  $x_i$  — молярная доля компонента в растворе.

При вычислении химических потенциалов компонентов раствора выбирают одно из двух стандартных состояний в зависимости от свойств компонентов. Если компоненты взаимно растворимы при любых соотношениях, то за стандартное состояние компонентов выбирают чистые компоненты — это первое стандартное состояние. Активность и коэффициент активности в этом состоянии принимаются равными единице. Концентрацию компонентов при этом выражают в молярных долях. Подставляя в уравнения (219) и (220) значения  $a_1 = 1$  и  $a_2 = 1$ , получаем

$$\mu_1 = \mu_1^{\text{ol}}; \mu_2 = \mu_2^{\text{ol}},$$

где индекс (I) означает первое стандартное состояние.

Если один из компонентов ограниченно растворим в другом, что часто имеет место при растворении в жидкостях (растворителях) твердых и газообразных веществ, то для растворителя за стандартное состояние принимается чистый растворитель (первое стандартное состояние). За стандартное состояние растворенного вещества принимается гипотетический раствор с концентрацией этого вещества, равной единице, и со свойствами предельно разбавленного раствора (второе стандартное состояние). Значение коэффициента активности в этом состоянии принимается равным единице. При этом активность равна концентрации, т. е. тоже единице. При  $a_2 = c = 1$  из уравнения (220) следует, что  $\mu_2 = \mu_2^{\text{oll}}$ , т. е. химический потенциал второго компонента, выражающийся величиной  $\mu_2$ , равен значению стандартного химического потенциала этого компонента во втором стандартном состоянии.

*Термодинамические свойства неидеального раствора* ( $\Delta\bar{H}_i$ ,  $\Delta\bar{V}_i$ ,  $\Delta\bar{S}_i$ ) зависят от состава раствора. Характер этой зависимости может быть установлен только экспериментально.

## 7.8. ЗАВИСИМОСТЬ РАВНОВЕСНЫХ СВОЙСТВ ОТ СОСТАВА РАСТВОРА

В теории растворов задача определения зависимости равновесного свойства от состава раствора решается в два этапа:

а) устанавливается зависимость (в дифференциальной форме) равновесного свойства раствора от химического потенциала и других парциальных величин;

б) находится интегральная форма этой зависимости для каждого из трех типов растворов: идеального, предельно разбавленного и неидеального.

### 7.8.1. Давление насыщенного газа над раствором

1. Условие равновесия  $i$ -го компонента в растворе и паре выражается равенством их химических потенциалов или дифференциалов химических потенциалов:

$$\mu_i = \mu'_i, \quad d\mu_i = d\mu'_i \quad (222)$$

где  $\mu_i$  — химический потенциал компонента в растворе;  $\mu'_i$  — химический потенциал компонента в паре над раствором.

Если пар  $i$ -го компонента подчиняется законам идеальных газов, то связь давления насыщенного пара компонента над раствором с химическим потенциалом этого компонента над раствором выражается соотношением:

$$d\mu'_i = RT d \ln p_i \quad (223)$$

где  $p_i$  — парциальное давление пара любого компонента над раствором.

Зависимость химического потенциала  $i$ -го компонента в растворе от состава раствора выражается соотношением:

$$d\mu_i = RT d \ln x_i .$$

Тогда, согласно уравнению (222)

$$RT d \ln p_i = RT d \ln x_i ,$$

или

$$d \ln p_i = d \ln x_i . \quad (224)$$

Т. е. мы установили в дифференциальной форме зависимость парциального давления пара  $i$ -го компонента над раствором от состава раствора.

2. Найдем интегральную форму этой зависимости отдельно для каждого из трех типов растворов: идеального, предельно разбавленного и неидеального.

### 1). Идеальные растворы

Проинтегрируем уравнение (224) в пределах от  $p_i^*$  до  $p_i$  и от  $x_i = 1$  до  $x_i$ , получим

$$\ln \frac{p_i}{p_i^*} = \ln x_i, \quad (225)$$

отсюда для бинарного раствора:

$$p_1 = p_1^* x_1; \quad (226)$$

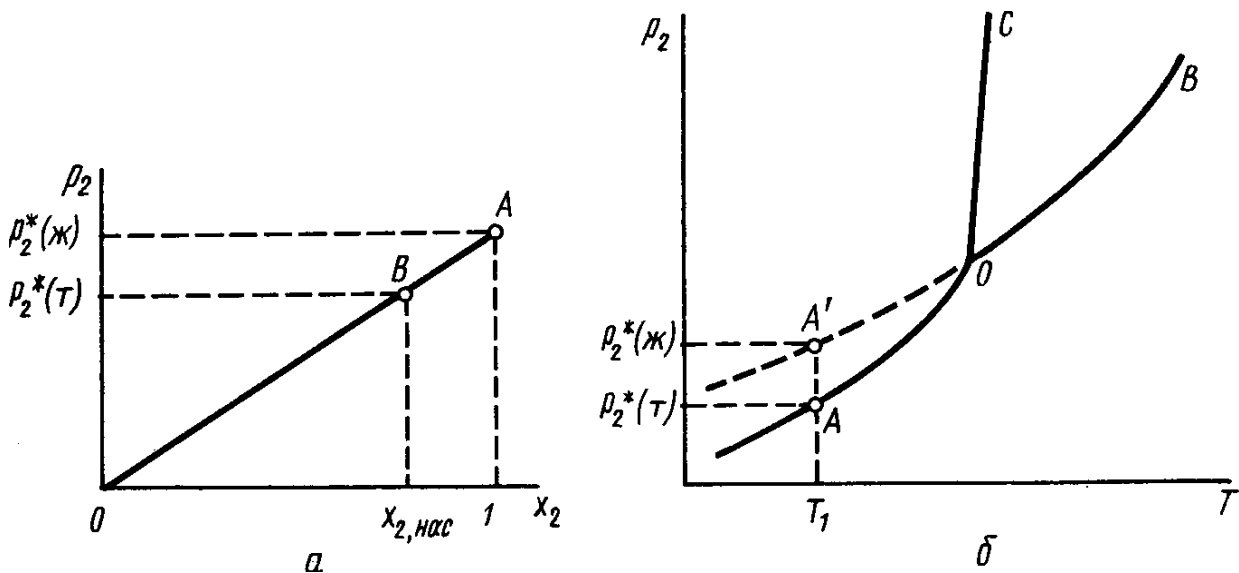
$$p_2 = p_2^* x_2, \quad (227)$$

где  $p_i^*$  — давление пара над чистым растворителем;  $p_i^*$  — давление пара над (чистым) жидким растворенным веществом.

Выражения (226) и (227) называются *законом Рауля* или *уравнениями Рауля: равновесное парциальное давление пара компонента в идеальном растворе пропорционально молярной доле этого компонента в растворе*. Физический смысл этого закона состоит в том, что химический потенциал вещества в растворе всегда понижен относительно химического потенциала чистого компонента ( $x_i < 1$ ) и поэтому при равновесии всегда понижено парциальное давление этого компонента в газовой фазе, находящейся в равновесии с раствором.

Зависимость парциального давления пара компонента от состава имеет вид прямой (рис. 21, а).





**Рис. 21.** Зависимость парциального давления пара растворенного вещества от его молярной доли (а) и температуры (б) для идеального раствора

Для твердого растворенного вещества,  $p_2^*$  в уравнении (227) представляет собой давление насыщенного пара над переохлажденной жидкостью при той же температуре (точка  $A'$ , рис. 21, б).

## 2). Предельно разбавленные растворы

В предельно разбавленном растворе уравнение Рауля применимо к растворителю, т. е. справедливо соотношение (226)

$$p_1 = p_1^* x_1.$$

По этому уравнению можно определить молекулярную массу  $M_2$  нелетучего растворенного вещества, если известно давление пара растворителя над разбавленным раствором. Преобразуем его к виду:

$$\frac{p_1^* - p_1}{p_1^*} = 1 - x_1$$

или

$$\frac{\Delta p_1}{p_1^*} = x_2, \quad (228)$$

где  $\frac{\Delta p_1}{p_1^*}$  — относительное понижение давления пара растворителя над раствором; оно равно молярной доле растворенного вещества.

Учитывая, что

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1},$$

и

$$n_1 = \frac{g_1}{M_1}; n_2 = \frac{g_2}{M_2},$$

получаем из уравнения (228) выражение для определения молекулярной массы растворенного вещества:

$$M_2 = M_1 \frac{g_2}{g_1} \frac{1}{(\Delta p_1 / p_1^*)}, \quad (229)$$

где  $M_1$  — молекулярная масса растворителя;  $g_1$  — масса растворителя;  $g_2$  — масса растворенного вещества.

К растворенному веществу в предельно разбавленном растворе формула Рауля не применима. Однако из уравнения Гиббса — Дюгема для химического потенциала  $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$  можно вывести зависимость парциального давления пара растворенного вещества над предельно разбавленным раствором от состава раствора. Подставляя в это уравнение значения  $d\mu_1$  и  $d\mu_2$  из (213) и (223) и учитывая, что  $x_1 = 1 - x_2$ ,  $dx_1 = -dx_2$ , получаем:

$$d \ln p_2 = d \ln x_2. \quad (230)$$

После интегрирования (231) получим

$$\ln p_2 = \ln x_2 + \ln K_2$$

или

$$p_2 = K_2 x_2, \quad (231)$$

где  $\ln K_2$  — постоянная интегрирования.

Выражение (231) называется *законом* или *уравнением Генри*. Из закона Генри следует, что парциальное давление пара растворенного вещества над предельно разбавленным раствором пропорционально молярной доле растворенного вещества в этом растворе. Постоянная Генри  $K_2$  определяется экстраполяцией опытных данных:

$$K_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left( \frac{P_2}{x_2} \right). \quad (232)$$

Растворимость газов. Уравнение Генри (231) имеет большое практическое значение для изучения растворимости газов в растворах. Если растворенное вещество — газ, то  $x_2$  в уравнении (231) представляет собой растворимость газа в растворе при давлении  $p_2$ .

Из уравнения Генри следует, что в предельно разбавленных растворах растворимость газов пропорциональна их парциальному давлению над раствором. Из (232) получаем

$$x_2 = \frac{1}{K_2} p_2, \quad (233)$$

где  $x_2$  — молярная доля растворенного газа;  $\frac{1}{K_2}$  — константа, зависящая от температуры;  $p_2$  — давление газа над раствором.

На практике количество растворенного газа принято выражать не в молярных долях, а в объемных единицах. Если объем газа измеряется при температуре опыта, то уравнение Генри имеет вид

$$V_T = K_{\text{раст}} p_2, \quad (234)$$

где  $K_{\text{раст}}$  — коэффициент растворимости. Коэффициент растворимости — это объем газа (измеренный при температуре опыта), который растворяется при данной температуре в единице объема растворителя при парциальном давлении газа, равном 1 атм ( $1,013 \cdot 10^5$  Па).

Если объем газа измеряется при температуре 273 К, то видоизмененное уравнение Генри имеет вид:

$$V_0 = K_{\text{погл}} p_2, \quad (235)$$

где  $K_{\text{погл}}$  — коэффициент поглощения газа. Он представляет собой объем газа (измеренный при 273 К), который растворяется в единице объема растворителя при парциальном давлении газа  $p_2$ , равном единице (1 атм). Между этими коэффициентами имеется простое соотношение, которое получается, если разделить уравнение (232) на (233), полагая  $p_2$  одинаковыми ( $p_2 = \text{const}$ ):

$$\frac{K_{\text{раст}}}{K_{\text{погл}}} = \frac{T}{273}.$$

### 3). Неидеальные растворы

Для неидеальных растворов в уравнение (222) нужно подставить выражение для химического потенциала (219) или (223), тогда

$$d \ln p_i = d \ln a_i. \quad (236)$$

После интегрирования получим

$$\ln p_i = \ln a_i + \ln K_i, \quad (237)$$

где  $\ln K_i$  — постоянная интегрирования. Для растворителя и растворенного вещества получим соответственно выражения аналогичные закону Генри

$$p_1 = K_1 a_1; \quad p_2 = K_2 a_2. \quad (238)$$

По давлению пара можно определить активность  $i$ -го компонента раствора. Пусть пар является идеальным газом, а раствор неидеальным. Тогда для раствора произвольного состава можно записать:

$$\mu_{i,ж}^* + RT \ln x_i \gamma_i = \mu_{i,п}^* + RT \ln p_{i,неид}$$

где  $p_{i,неид}$  — давление пара  $i$ -го компонента над неидеальным раствором.

Для чистой  $i$ -ой жидкости химические потенциалы жидкости и пара одинаковы, поэтому можно записать:

$$\mu_{i,ж}^* = \mu_{i,п}^* + RT \ln p_i^*$$

Вычтя из первого уравнения второе, получим:

$$RT \ln x_i \gamma_i = RT \ln \frac{p_{i,неид}}{p_i^*}$$

или

$$x_i \gamma_i = \frac{p_{i,неид}}{p_i^*}.$$

Сравнивая полученное уравнение с уравнением Рауля в форме  $x_i = p_{i,ид} / p_i^*$ , получаем очень простое выражение

$$\gamma_i = \frac{p_{i,неид}}{p_{i,ид}},$$

которое широко применяется для экспериментального определения  $\gamma_i$  и активности  $a_i$ . Таким образом, изучение парциального давления компонентов позволяет определить активность данного компонента в растворе или указать область идеальности раствора.

---

### Пример 1

Вычислить давление пара над 2 %-м (по массе) водным раствором сахарозы при 373 К. Считать этот раствор подчиняющимся законам предельно разбавленных растворов.

### Решение

На основании уравнения (226) имеем  $p_1 = p_1^* - p_1^* x_2$ , где  $p_1$  — давление пара растворителя над раствором;  $p_1^*$  — давление пара над жидким растворителем;  $x_2$  — молярная доля сахарозы ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) в растворе. При 373 К  $p_1^* = 1013$  гПа. Рассчитываем молярную долю сахарозы, получаем  $x_2 = 0,00105$ . Отсюда давление пара растворителя над раствором

$$p_1 = 1013 - 1013 \cdot 0,00105 = 1012 \text{ гПа.}$$

---

### Пример 2

В атмосферном воздухе содержится (в объемных процентах)  $O_2$  — 20,96;  $N_2$  — 78,1;  $Ar$  — 0,90;  $CO_2$  — 0,04. Коэффициенты поглощения указанных газов при 273 К и 1 МПа следующие: 0,491; 0,236; 0,560; 16,9. Определить состав растворенного в воде газа в молярных процентах (по отношению к сумме всех газов) при 273 К и общем давлении смеси (воздуха) над раствором, равным 0,10 МПа.

### Решение

Молярные доли  $x_i$  газов в воздухе равны объемным процентам, деленным на 100, т. е. 0,2096; 0,781; 0,009 и 0,0004. Их парциальные давления  $p_i = px_i$ , где  $p = 0,10$  МПа — общее давление воздуха; следовательно, парциальные давления  $p_i$  газов в воздухе равны (в МПа) 0,02096; 0,0781; 0,0009 и 0,00004. Объемы газов, растворенных в 1 м<sup>3</sup> воды, согласно уравнению (234)  $V_{i,273} = K_{\text{погл}}^{273} p_i$  равны соответственно (в м<sup>3</sup>) 0,01044; 0,01865; 0,00052; 0,00068, Общий объем растворенных газов

$$V = \sum V_i = 0,03029 \text{ м}^3.$$

Отсюда молярный процент поглощенных водой газов в их смеси равен ( $x_i = V_{i,273} \cdot 100/V$ ) 34,4; 61,6; 1,7 и 2,3. Как видно, молярный процент  $CO_2$  в растворенной газовой смеси в  $2,3/0,04 = 57,5$  раз выше, чем в атмосферном воздухе, что связано с относительно высоким значением его коэффициента

поглощения. Кроме того, растворенная в воде смесь газов обогащена кислородом и аргоном, а содержание азота ниже по сравнению с воздухом. Заметим, что в рассматриваемом случае  $K_{\text{погл}} = K_{\text{раст}}$ , так как поглощение газа рассматривается при  $T = 273 \text{ К}$ .

### 7.8.2. Понижение температуры замерзания раствора

1. Установим (в дифференциальной форме) связь температуры замерзания растворителя в растворе с химическим потенциалом растворителя. (Аналогично решается задача зависимости повышения температуры кипения от состава раствора).

При температуре замерзания (или плавления) растворитель в растворе находится в равновесии с чистым твердым растворителем. Это равновесие характеризуется равенством химического потенциала  $\mu_1$  растворителя в растворе и химического потенциала  $\mu_1^*$  чистого твердого растворителя. При этом химический потенциал растворителя в растворе при постоянном давлении — функция температуры замерзания ( $T_3$ ) и состава, а химический потенциал твердого растворителя — функция только температуры замерзания:

$$\mu_1(x_1, T_3) = \mu_1^*(T_3). \quad (239)$$

Возьмем полный дифференциал от обеих частей равенства (235):

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} dx_1 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{x_1,p} dT = \left(\frac{\partial \mu_1^*}{\partial T}\right)_p dT. \quad (240)$$

По аналогии с общим термодинамическим выражением (108) можно написать соотношение между парциальными молярными величинами растворителя :

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p = -\bar{S}_1;$$

и

$$\left(\frac{\partial \mu_1^*}{\partial T}\right)_p = -S_1^*, \quad (241)$$

где  $\bar{S}_1$  — парциальная молярная энтропия растворителя в растворе данного состава;  $S_1^*$  — энтропия одного моля чистого растворителя. Подставляя выражение (241) в (240), получаем

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} dx_1 = \Delta\bar{S}_1 dT_3, \quad (242)$$

где  $\Delta\bar{S}_1 = \bar{S}_1 - S_1^*$  — изменение парциальной молярной энтропии растворителя при образовании раствора. В соответствии с уравнением (65) можно далее заменить:

$$\Delta\bar{S}_1 = \frac{\Delta\bar{H}_{\text{раст},1}}{T_3}, \quad (243)$$

где  $\Delta\bar{H}_{\text{раст},1} = \bar{H}_1 - H_1^*$  — изменение парциальной молярной энтальпии растворителя при образовании раствора из твердого растворителя или дифференциальная теплота растворения твердого растворителя в растворе данного состава при температуре замерзания.

Подставляя уравнение (243) в (242), получаем

$$\frac{dT_3}{dx_1} = \frac{T_3}{\Delta\bar{H}_{\text{раст},1}} \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p}. \quad (244)$$

Здесь и далее, учитывая слабое влияние давления на равновесие в растворах, пишем вместо частной производной  $\partial T_3 / \partial x_1$  полную производную  $dT_3 / dx_1$  и т. д. Выражение (244) связывает температуру замерзания растворителя с химическим потенциалом.

2. Найдем интегральную форму зависимости температуры замерзания растворителя от состава раствора отдельно для каждого из трех типов растворов: идеального, предельно разбавленного и неидеального растворов.

Разница между температурами замерзания растворителя и раствора называется понижением температуры замерзания раствора

$$\Delta T_3 = T_{3,1} - T_3, \quad (245)$$

где  $T_{3,1}$  — температура замерзания чистого растворителя;  $T_3$  — температура замерзания раствора;  $\Delta T_3 > 0$  — понижение температуры замерзания растворителя.

Чтобы установить для разных типов растворов зависимость температуры замерзания растворителя от состава раствора и свойств чистых компонентов, воспользуемся выражением для химического потенциала для идеальных, предельно разбавленных и неидеальных растворов.

### 1). Идеальные растворы

Для идеальных растворов теплота смешения равна нулю, поэтому

$$\Delta\bar{H}_{\text{раст},1} = \Delta H_{\text{пл},1}^* + \Delta H_{\text{см}} = \Delta H_{\text{пл},1}^* > 0. \quad (246)$$

Соотношение между химическим потенциалом растворителя для идеального раствора и его мольной долей в растворе имеет вид

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1; \quad d\mu_1 = d(RT \ln x_1).$$

Подставляя это выражение в уравнение (244), получаем для идеального раствора

$$\frac{dT_3}{d \ln x_1} = \frac{RT_3^2}{\Delta H_{\text{пл},1}^*}, \quad (247)$$

где  $dT_3/d \ln x_1 > 0$ . Следовательно, с уменьшением молярной доли  $x_1$  растворителя (с увеличением молярной доли  $x_2 = 1 - x_1$  растворенного вещества) температура замерзания раствора понижается.

После разделения переменных  $\ln x_1$  и  $T_3$  в (247) и интегрирования в пределах от 1 до  $x_1$  и от  $T_{3,1}$  до  $T_3$  получим зависимость понижения температуры замерзания идеального раствора от его состава (считая  $\Delta H_{\text{пл},1}^* = \text{const}$ ):

$$\Delta T_3 = -\frac{RT_{3,1}T_3}{\Delta H_{\text{пл},1}^*} \ln x_1, \quad (248)$$

где  $\Delta H_{\text{пл},1}^*$  — теплота плавления чистого растворителя;  $x_1$  — молярная доля растворителя в растворе. Как видно из (244),  $\Delta T_3 > 0$ , так как  $-\ln x_1 > 0$ .

Уравнение (244) справедливо для понижения температуры замерзания идеальных растворов, если в твердую фазу выделяется чистый растворитель. Если при охлаждении идеального раствора растворитель выделяется в виде идеального твердого раствора, то получаем выражение

$$\Delta T_3 = -\frac{RT_{3,1}T_3}{\Delta H_{\text{пл},1}^*} \ln \frac{x_{1,\text{ж}}}{x_{1,\text{тв}}}, \quad (249)$$

где  $x_{1,\text{ж}}$  — молярная доля растворителя в жидком растворе;  $x_{1,\text{тв}}$  — молярная доля растворителя в твердом растворе. При этом температура замерзания раствора может быть выше температуры замерзания чистого растворителя, если  $x_{1,\text{ж}} > x_{1,\text{тв}}$ .

## 2). Предельно разбавленные растворы

В предельно разбавленных растворах уравнения (248) и (249) справедливы для растворителя. Учитывая сильное разбавление растворов, в эти уравнения можно внести ряд упрощений.



1. Приближенно полагают  $T_3 \approx T_{3,1}$ , при этом  $T_3 T_{3,1} = T_{3,1}^2$ .

2. Разлагают  $\ln x_1$  в ряд, ограничиваясь первым членом разложения (так как  $x_1$  очень мало в предельно разбавленном растворе)

$$-\ln x_1 = -\ln(1 - x_2) \approx x_2.$$

3. Приближенно считают число молей раствора равным числу молей растворителя:

$$\frac{1000}{M_1} + m = \frac{1000}{M_1},$$

где  $m$  — моляльность раствора (число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя).

Учитывая сделанные упрощения, понижение температуры замерзания растворителя в случае предельно разбавленного раствора равно

$$\Delta T_3 = K_3 m, \quad (250)$$

$$K_3 = \frac{RT_{3,1}^2 M_1}{H_{пл,1} 1000}, \quad (251)$$

где  $K_3$  — криоскопическая постоянная. Она зависит только от свойств растворителя — его температуры замерзания, теплоты плавления, молекулярной массы. Это означает, что криоскопическая постоянная  $K_3$  зависит от природы растворителя, но не зависит от природы растворенного вещества. Например, для воды  $K_3 = 1,86$ , для бензола  $K_3 = 5,12$ .

Физический смысл криоскопической постоянной.

1. Формальный: *криоскопическая постоянная численно равна понижению температуры замерзания раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества* [как следует из уравнения (250)].

2. Так как раствор, в котором содержится 1 моль вещества, не является предельно разбавленным, то уравнение (250) к нему не применимо. Поэтому более правильно, значение криоскопической постоянной нужно определять, как предел, к которому стремится отношение  $\Delta T_3 / m$  при  $m \rightarrow 0$ :

$$K_3 = \lim_{m \rightarrow 0} \left| \frac{\Delta T_3}{m} \right|. \quad (252)$$

Уравнение (250) позволяет определить молекулярную массу растворенного вещества по опытным данным. Учитывая, что  $n_1 = g_1/M_1$ ;  $x_2 \approx n_2/n_1$ :

$$M_2 = K_3 \frac{g_2 1000}{g_1 \Delta T_3}, \quad (253)$$

где  $g_1$  — масса растворителя;  $g_2$  — масса растворенного вещества.

### 3). Неидеальные растворы

Для неидеальных растворов теплота смешения не равна нулю.

Соотношение между химическим потенциалом растворителя для неидеального раствора и его составом имеет вид

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln a_1; \quad d\mu_1 = d RT \ln a_1,$$

где  $a_1$  и  $a_2$  — активности растворителя и растворенного вещества в растворе, связанные с концентрацией соотношениями  $a_1 = \gamma_1 x_1$  и  $a_2 = \gamma_2 x_2$ .

Подставляя это выражение в (244), получаем (в дифференциальной форме) уравнение зависимости температуры замерзания  $T_3$  растворителя от активности растворителя в случае неидеального раствора.

$$\frac{dT_3}{d \ln a_1} = \frac{RT_3^2}{\Delta \bar{H}_{\text{раст},1}}. \quad (254)$$

Для интегрирования этого уравнения нужно знать из опыта зависимость активности растворителя и дифференциальной теплоты растворения растворителя от состава раствора.

### **Пример**

Вычислить температуру замерзания водного раствора мочевины, если молярная доля ее составляет 0,0032, а теплота плавления льда равна 6010 Дж/моль. Считать раствор предельно разбавленным.

### **Решение**

Понижение температуры замерзания воды в случае предельно разбавленного раствора равно

$$\Delta T_3 = K_3 m = \frac{RT_{3,1}^2 M_1}{\Delta H_{\text{пл},1}^* 1000} m = \frac{8,314 \cdot 273^2 \cdot 0,0032}{6010} = 0,33 \text{ К.}$$

Вода при атмосферном давлении 0,1013 МПа замерзает при температуре 273,15 К; раствор мочевины заданной концентрации будет замерзать при  $273,15 - 0,33 = 272,82$  К.

### 7.8.3. Осмотическое давление раствора

*Осмоз — это самопроизвольное проникновение растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой перегородкой, через которую может поступать растворитель, но не может проходить растворенное вещество.*

Осмотическое давление  $\pi$  равно избыточному внешнему давлению, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратился осмос, и в системе установилось равновесие.

1. Установим (в дифференциальной форме) связь осмотического давления в растворе с химическим потенциалом растворителя.

Раствор и растворитель, разделенные полупроницаемой перегородкой, можно рассматривать как две фазы. Равновесие растворителя по обе стороны от полупроницаемой перегородки выражается равенством его химического потенциала  $\mu_1$  в растворе (к которому приложено дополнительное давление  $\pi$ ) и химического потенциала чистого растворителя  $\mu_1^*$ :

$$\mu_1(x_1, \pi) = \mu_1^*(0). \quad (255)$$

Возьмем полный дифференциал от обеих частей равенства (255); учитывая, что  $d\mu_1^* = 0$ , получаем (при  $T = \text{const}$ )

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,n} dx_1 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n}\right)_{x_1,T} dn = 0. \quad (256)$$

По аналогии с общим термодинамическим уравнением (108) можно написать соотношение между парциальными молярными величинами растворителя:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial p}\right)_{T,x_1} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \Pi}\right)_{T,x_1} = \bar{V}_1, \quad (257)$$

где  $\bar{V}_1$  — парциальный молярный объем растворителя.

Отсюда для зависимости осмотического давления от состава раствора и химического потенциала растворителя получаем выражение

$$\frac{dn}{dx_1} = -\frac{1}{\bar{V}_1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,n}. \quad (258)$$

2. Найдем интегральную форму зависимости осмотического давления от состава раствора отдельно для каждого из трех типов растворов: идеального, предельно разбавленного и неидеального растворов.

### 1). Идеальные растворы

Соотношение между химическим потенциалом растворителя для идеального раствора и его составом имеет вид

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1; \quad d\mu_1 = d RT \ln x_1.$$

Подставляя это выражение в уравнение (258), получаем для идеального раствора

$$\frac{dn}{d \ln x_1} = -\frac{RT}{V_1^0}. \quad (259)$$

Интегрируя выражение (259) в пределах от 0 до  $\pi$  и от 1 до  $x_1$ , получаем зависимость осмотического давления идеального раствора от состава

$$\pi = -\frac{RT}{V_1^0} \ln x_1, \quad (260)$$

где  $V_1^0$  — молярный объем чистого растворителя.

Осмотическое давление связано с другими равновесными свойствами раствора, например, с давлением пара растворителя над раствором:

$$RT \ln(p_1 / p_1^0) = -V_1^0 n. \quad (261)$$

### 2). Предельно разбавленные растворы

Уравнение (260) справедливо также для предельно разбавленных растворов. Используя соотношение  $-\ln x_1 = -\ln(1 - x_2) \approx x_2$  и полагая  $V_1^0 = V$  ( $V$  — молярный объем раствора), получаем

$$\pi = cRT, \quad (262)$$

где  $c = x_2/V$  — концентрация раствора, моль/м<sup>3</sup>.

Выражение (262) называется *уравнением Вант-Гоффа*: осмотическое давление разбавленного раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество на стенки сосуда, если бы оно в виде идеального газа при той же температуре занимало объем, равный объему раствора. Однако растворенное вещество в растворе не оказывает дополнительного давления на стенки сосуда. Осмотическое давление проявляется только на границе между раствором и растворителем, разделенных полупроницаемой перегородкой.

Если известно осмотическое давление в разбавленном растворе, можно определить молекулярную массу растворенного вещества. Выразим молярную концентрацию  $c$  через массу растворителя  $g_1$  и растворенного вещества  $g_2$ . В предельно разбавленном растворе объем раствора практически равен объему растворителя. Обозначив через  $\rho_1$  плотность растворителя, можно написать равенство

$$\frac{g_2}{cM_2} = \frac{g_1}{1000\rho_1}, \quad (263)$$

левая часть которого соответствует объему раствора, а правая — объему растворителя. Из приведенного соотношения имеем уравнение

$$c = \frac{1000\rho_1 g_2}{g_1 M_2}, \quad (264)$$

подставив которое в (262), получим

$$M_2 = \frac{RT1000\rho_1 g_2}{g_1 n}. \quad (265)$$

### 3). Неидеальные растворы

Получим зависимость осмотического давления неидеального раствора от состава. Соотношение между химическим потенциалом растворителя для неидеального раствора и его составом имеет вид

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln a_1; \quad d\mu_1 = d RT \ln a_1$$

Подставляя это выражение в (258), получаем (в дифференциальной форме) уравнение зависимости осмотического давления от активности раствора в случае неидеального раствора:

$$\frac{dn}{d \ln x_1} = - \frac{RT}{\Delta \bar{V}_1} \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right). \quad (266)$$

Для интегрирования последнего уравнения нужно знать зависимость активности растворителя  $a_1$  и парциального молярного объема растворителя  $\Delta \bar{V}_1$  от состава раствора.

---

### Пример

Вычислить осмотическое давление водного раствора сахарозы и давление водяного пара над раствором по следующим данным: температура раствора 293 К; на 100 г воды приходится 6,84 г сахарозы; давление пара чистой воды при 293 К равно 23,38 гПа. Молекулярная масса сахарозы 342,3.

### Решение

Концентрация раствора сахарозы равна  $c = 6,84 \cdot 10^4 / 342,3 = 200$  моль/м<sup>3</sup>. Считая, что раствор подчиняется законам предельно разбавленных растворов, рассчитываем осмотическое давление по уравнению (262):

$$\pi = 200 \cdot 8,314 \cdot 293 = 487200 \text{ Па} = 0,49 \text{ МПа.}$$

Молярная доля сахарозы в растворе равна:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{6,84/342,3}{100/18 + 6,84/342,3} = 3,59 \cdot 10^{-3}.$$

Давление водяного пара над раствором рассчитываем по уравнению Рауля (226):

$$p_1 = p_1^* - p_1^* x_2 = 23,38 - 23,38 \cdot 3,59 \cdot 10^{-3} = 23,29 \text{ гПа.}$$

## 7.9. ЛЕТУЧИЕ СМЕСИ. ЗАКОНЫ ГИББСА — КОНОВАЛОВА

*Летучим жидким веществом* называют жидкость, которая при данной температуре имеет достаточно высокое давление пара. *Летучими смесями* называют растворы, когда оба компонента — летучие жидкости. К летучим смесям относятся продукты переработки нефти (бензин, керосин и пр.), каменного угля и др.

Летучие смеси разделяют на компоненты при помощи перегонки. Перегонка летучих смесей широко применяется для получения чистых жидкостей из их природных или технических смесей и т. п. Перегонка основана на закономерностях зависимости общего давления пара, который находится в равновесии с раствором от состава и свойств компонентов.

Рассмотрим 2-х компонентный раствор легколетучих жидкостей. Полагаем, что оба компонента неограниченно взаимно растворимы друг в друге и что смесь паров над раствором подчиняется законам идеальных газов; считаем давление насыщенного пара чистого второго компонента при данной температуре выше, чем первого компонента:  $p_2^0 > p_1^0$ .

Подставляя выражения (223) в (202), получаем *уравнение Дюгема — Маргулеса*:

$$x_1 d \ln p_1 + x_2 d \ln p_2 = 0, \quad (267)$$

где  $p_1$  и  $p_2$  — парциальные давления паров 1-го и 2-го компонентов над жидкой летучей смесью;  $x_1$  и  $x_2$  — молярные доли первого и второго компонентов в жидкой летучей смеси. Учитывая, что по закону Дальтона

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{x'_1}{x'_2}, \quad (268)$$

преобразуем уравнение (267) следующим образом.

$$x_1 \frac{d p_1}{p_1} + x_2 \frac{d p_2}{p_2} = 0, \quad (269)$$

откуда:

$$d p_1 = -\frac{x_2}{x_1} \frac{p_1}{p_2} d p_2.$$

Деля левую и правую части последнего равенства на  $d x_2$  и заменяя отношение  $p_1/p_2$  его значением из (268), получим:

$$\frac{d p_1}{d x_2} = -\frac{x_2}{x_1} \frac{x'_1}{x'_2} \frac{d p_2}{d x_2} \quad (270)$$

где  $x'_1$  и  $x'_2$  — молярные доли 1-го и 2-го компонентов в паре, находящемся в равновесии с жидкой летучей смесью.

Общее давление пара  $p$  над смесью летучих жидкостей равно сумме парциальных давлений компонентов:

$$p = p_1 + p_2 \quad (271)$$

Возьмем производную по  $x_2$  от обеих частей уравнения (271):

$$\frac{d p}{d x_2} = \frac{d p_1}{d x_2} + \frac{d p_2}{d x_2}. \quad (272)$$

Подставляя выражение (270) в (272), получаем

$$\frac{d p}{d x_2} = \frac{d p_2}{d x_2} \left( 1 - \frac{x_2}{x_1} \frac{x'_1}{x'_2} \right), \quad (273)$$

где  $\frac{x_2}{x_1} \frac{x'_1}{x'_2} = \alpha$  — коэффициент разделения.

Значение  $\alpha$  для данной летучей смеси зависит от ее состава. Чем больше отличается состав жидкой летучей смеси от состава равновесного с ней пара, тем значительно отличается от единицы  $\alpha$  и тем легче разделить летучую смесь на компоненты перегонкой.

Если  $\alpha = 1$ , разделить компоненты путем перегонки невозможно, так как здесь  $x_2 = x'_2$  и  $x_1 = x'_1$  или  $x'_2 x'_1 = x_1 x_2$ .

Уравнение (273) является основным уравнением для неограниченно смешивающихся бинарных жидких летучих смесей.

1. *Первый закон Гиббса — Коновалова.* Различают два типа летучих смесей, которым соответствуют два вида зависимостей общего давления пара от состава раствора: без экстремальных точек и с экстремальными точками. Зависимости давления пара и температуры кипения от состава летучей смеси имеют противоположный вид. При повышении общего давления пара над раствором с увеличением молярной доли  $x_2$  2-го компонента в растворе его температура кипения уменьшается. Если внешнее давление при данной температуре выше, то давление пара, равное внешнему давлению, будет достигнуто при более низкой температуре.

Установим закономерности для общего давления пара над летучей смесью и относительного содержания компонента в паре и в растворе. Парциальное давление пара всегда увеличивается с ростом содержания компонента в растворе [см. (226), (227)]:

$$\frac{d p_2}{d x_2} > 0 \text{ и } \frac{d p_1}{d x_1} > 0. \quad (274)$$

Но давление пара  $p$  над раствором с изменением состава раствора может как увеличиваться, так и уменьшаться. Если общее давление пара  $p$  увеличивается с ростом молярной доли 2-го компонента  $x_2$  в жидкой летучей смеси (производная  $d p / d x_2 > 0$ ), то согласно уравнению (273)

$$1 - \frac{x_2}{x_1} \frac{x'_1}{x'_2} > 0 \text{ и } \frac{x'_2}{x'_1} > \frac{x_2}{x_1}. \quad (275)$$

Отсюда, учитывая, что  $x'_1 + x'_2 = 1$  и  $x_1 + x_2 = 1$ , получаем :

$$x'_2 > x_2 \text{ и } x'_1 < x_1. \quad (276)$$

Наоборот, если общее давление пара  $p$  уменьшается при увеличении молярной доли 2-го компонента  $x_2$  в летучей смеси, то согласно уравнению (273) имеем:



$$x'_2 < x_2 \text{ и } x'_1 > x_1. \quad (277)$$

Неравенства (276) и (277) выражают первый закон Гиббса — Коновалова: пар над смесью двух летучих жидкостей относительно богаче тем из компонентов, прибавление которого к смеси повышает общее давление пара при данной температуре или понижает температуру кипения смеси при данном давлении.

2. Второй закон Гиббса — Коновалова. В экстремальных точках

$$\frac{dp}{dx_2} = 0. \quad (278)$$

Подставляя (278) в уравнение (275), получаем

$$1 - \frac{x_2}{x_1} \frac{x'_1}{x'_2} = 0 \text{ и } \frac{x'_2}{x'_1} = \frac{x_2}{x_1}. \quad (279)$$

Отсюда получаем для экстремума:

$$x'_2 = x_2 \text{ и } x'_1 = x_1. \quad (280)$$

Соотношения (279) и (280) называют вторым законом Коновалова: экстремальные точки на кривой общее давление пара — состав раствора (или на кривой температура кипения — состав раствора) отвечают растворам, состав которых одинаков с составом равновесного с ним пара. Жидкая летучая смесь такого состава называется азеотропом.

Азеотропные смеси образуются не только в системах со значительными отклонениями от закона Рауля, но и в системах с незначительными отклонениями, когда компоненты раствора имеют близкие температуры кипения, то есть почти одинаковые давления пара над чистыми компонентами ( $p_1^0 \approx p_2^0$ ). В этом случае на диаграмме состояния появляется экстремум, лежащий в средней части диаграммы. Чем больше различие между  $p_1^0$  и  $p_2^0$ , тем больше положение экстремума сдвинуто в сторону одного из компонентов системы: при максимуме на кривой давления пара — в сторону более летучего компонента, при минимуме — в сторону менее летучего компонента.

Законы Гиббса — Коновалова были выведены теоретически Д. Гиббсом и независимо открыты экспериментально Д. П. Коноваловым (1881 г.).

Они широко используются при разделении жидких смесей на отдельные компоненты. Обычно для этого проводят перегонку жидких смесей. В процессе кипения исходная летучая смесь обогащается 1-м или 2-м компонентом. Перегонку приходится проводить несколько раз, добиваясь полного разделения компонентов.

Существование азеотропа в летучей смеси обычно нежелательно, так как независимо от состава исходного раствора его нельзя разделить на два чистых компонента путем перегонки. Одним из способов устранения азеотропа является изменение внешнего давления и, следовательно, температуры кипения летучей смеси. При этом состав азеотропа и положение экстремальной точки на кривой температуры кипения меняются, в некоторых случаях азеотроп совсем исчезает. Так, например, при понижении давления над раствором этанол — вода от 1013 до 133 гПа состав азеотропа меняется от 89,5 до 99,6 мол. % этанола.

В химической технологии для разделения летучих смесей используют процесс ректификации. При ректификации операции конденсации и дистилляции автоматизируются. Аппараты, в которых осуществляется ректификация, называются ректификационными колоннами. В этих колоннах пар, отходящий из перегонного аппарата, конденсируется. Образующаяся при конденсации жидкость стекает по контактному устройству сверху вниз, а пар идет из куба колонны снизу вверх. При достаточно большом числе ступеней контакта, в случае, когда не образуются азеотропные смеси, можно получить практически чистые компоненты разделяемой смеси.

Перегонка с водяным паром применяется в лабораторной практике и в химической технологии для очистки высококипящих веществ (которые нерастворимы в воде), в особенности для жидкостей, которые разлагаются при температуре кипения в чистом виде, но еще устойчивы при температуре около 100 °С. Перегонку с водяным паром можно проводить и под вакуумом, если необходимо снизить температуру перегонки для предохранения жидкости от разложения.

---

### **Пример**

Смесь хлорбензола (1) и бромбензола (2) кипит при 409,8 К под давлением  $p = 1013$  гПа. Определить состав кипящей смеси и направление изменения ее состава при изотермической перегонке.

Давление паров чистых хлорбензола и бромбензола при 409,8 К соответственно равны 1150 и 606 гПа. Рассматриваемую смесь считать идеальной.

### **Решение**

Из уравнения Рауля (226) и (227) имеем:

$$p = p_1 + p_2 = p_1^0 x_1 + p_2^0 (1 - x_1)$$

откуда

$$x_1 = \frac{p - p_2^0}{p_1^0 - p_2^0} = \frac{1013 - 606}{1150 - 606} = 0,748;$$

$$x_2 = (1 - x_1) = 0,252.$$

В кипящей жидкой фазе вначале содержится хлорбензола 74,8 % и бромбензола 25,2 %.

Для ответа на второй вопрос надо вычислить состав дистиллята, получаемого при конденсации пара. Парциальные давления компонентов в паре прямо пропорциональны их количествам в кипящей жидкой фазе, поэтому молярную долю хлорбензола в парах (и в дистилляте) найдем по уравнению  $x'_1 = p_1/p$ , где  $p_1 = 1150 \cdot 0,748 = 862$  гПа и  $p = 1013$  гПа;  $x'_1 = 862/1013 = 0,850$ ;  $x_2 = (1 - x_1) = 0,150$ .

В парообразной фазе будет содержаться хлорбензола 85 %, а бромбензола 15 %. При изотермической перегонке выкипает хлорбензол, так как  $x'_1 > x_1$ . Хлорбензол более летуч, чем бромбензол.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983, 231 с.
2. Физическая химия / Под ред. К. С. Краснова. М.: Высш. шк., 1995. Ч. 1, 512 с.; Ч. 2. — 319 с.
3. Фролов Ю.Г., Белик В.В. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1992. — 367 с.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия — М.: Высш. шк., 1988. — 486 с.
5. Травин О.В., Травина Н.Т. Материаловедение — М.: Metallurgia. 1989. — 383с.
6. Юдаев Б.Н. Техническая термодинамика. Теплопередача — М.: Высш. шк., 1988. — 479 с.

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ .....</b>	<b>3</b>
1.1. Краткий исторический очерк развития физической химии .....	3
1.2. Предмет и задачи физической химии .....	5
1.3. Классификация методов физической химии.....	6
<b>ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ .....</b>	<b>7</b>
2.1. Основные понятия химической термодинамики .....	7
2.2. Первый закон термодинамики .....	11
2.3. Закон Гесса .....	15
2.4. Термохимия .....	16
2.4.1. Способы расчета теплового эффекта химической реакции .....	17
2.5. Теплоемкость .....	22
2.6. Зависимость теплового эффекта химических реакций от температуры	25
<b>ГЛАВА 3. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ .....</b>	<b>32</b>
3.1. Основные понятия .....	32
3.2. Основные формулировки второго начала термодинамики. Энтропия .....	34
3.3. Расчет изменения энтропии в различных процессах.....	39
<b>ГЛАВА 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ.....</b>	<b>46</b>
4.1. Энергия Гиббса ( $G$ ) .....	46
4.2. Энергия Гельмгольца ( $A$ ) .....	47
4.3. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца как критерии направленности процесса.....	48
4.4. Вычисление изменения энергии Гиббса и энергии Гельмгольца в различных процессах.....	49
4.5. Характеристические функции. Уравнение Гиббса — Гельмгольца....	53
4.6. Химический потенциал. Условие равновесия в системе с переменным числом молей .....	54
4.7. Зависимость химического потенциала идеального и реального газов от давления. Летучесть .....	56
<b>ГЛАВА 5. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ .....</b>	<b>60</b>
5.1. Понятие о химическом равновесии .....	60

5.2. Уравнение изотермы химической реакции. Закон действующих масс.....	60
5.3. Константа равновесия и разные способы ее выражения.....	61
5.4. Определение направления процесса по изотерме химической реакции.....	64
5.5. Стандартная энергия Гиббса реакции.....	65
5.6. Гетерогенное химическое равновесие.....	66
5.7. Зависимость константы равновесия от температуры.....	67
5.8. Влияние давления, температуры и посторонних примесей на химическое равновесие. Принцип Ле-Шаталье.....	69
5.8.1. Влияние давления на смещение химического равновесия.....	69
5.8.2. Влияние температуры на равновесие химической реакции..	70
5.8.3. Влияние посторонней примеси на химическое равновесие....	71
5.9. Химическое равновесие в случае реакций термической диссоциации.....	72
5.10. Расчеты констант равновесия химических реакций.....	74
5.10.1. По опытным данным.....	74
5.10.2. Расчет изменения стандартной энергии Гиббса и константы равновесия химической реакции по методу Темкина — Шварцмана.....	81
5.10.3. Расчет изменения стандартной энергии Гиббса и константы равновесия химической реакции с помощью функций приведенной энергии Гиббса.....	84
<b>ГЛАВА 6. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ.....</b>	<b>87</b>
6.1. Правило фаз.....	89
6.2. Однокомпонентные системы.....	91
6.2.1. Уравнение Клаузиуса — Клайперона.....	93
6.2.2. Применение уравнения Клаузиуса — Клайперона для описания процессов плавления.....	95
6.2.3. Уравнение Клаузиуса — Клайперона для процессов парообразования и возгонки.....	96
6.2.4. Диаграмма состояния воды.....	98
6.3. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах.....	101
6.3.1. Правило рычага.....	105
6.4. Элементы фазовых диаграмм.....	106
6.5. Пример разбора диаграммы.....	108
6.6. Типы диаграмм.....	109
6.6.1. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы с эвтектикой.....	110
6.6.2. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы с конгруэнтно плавящимся химическим соединением.....	112

6.6.3.	<i>Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением.....</i>	<i>114</i>
6.6.4.	<i>Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы с твердыми растворами.....</i>	<i>115</i>
6.7.	Понятие о физико-химическом анализе.....	121
6.8.	Термический анализ.....	123
<b>ГЛАВА 7.</b>	<b>РАСТВОРЫ.....</b>	<b>125</b>
7.1.	Введение.....	125
7.2.	Термодинамическая теория растворов неэлектролитов.....	127
7.3.	Способы выражения состава растворов.....	127
7.4.	Парциальные молярные величины и их значение в термодинамике растворов.....	128
7.5.	Основные соотношения между парциальными молярными величинами.....	130
7.6.	Методы определения парциальных молярных величин.....	133
7.6.1.	<i>Аналитические методы.....</i>	<i>133</i>
7.6.2.	<i>Графические методы.....</i>	<i>134</i>
7.7.	Термодинамическая классификация растворов.....	138
7.7.1.	<i>Идеальные растворы.....</i>	<i>138</i>
7.7.2.	<i>Предельно разбавленные растворы.....</i>	<i>141</i>
7.7.3.	<i>Неидеальные растворы.....</i>	<i>141</i>
7.8.	Зависимость равновесных свойств от состава раствора.....	142
7.8.1.	<i>Давление насыщенного газа над раствором.....</i>	<i>143</i>
7.8.2.	<i>Понижение температуры замерзания раствора.....</i>	<i>150</i>
7.8.3.	<i>Осмотическое давление раствора.....</i>	<i>155</i>
7.9.	Летучие смеси. Законы Гиббса — Коновалова.....	158
	<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>164</b>

Нина Александровна Колпакова  
Валерий Александрович Колпаков  
Сергей Владимирович Романенко

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
Учебное пособие  
Первая часть

Научный редактор профессор, д-р хим. наук Н.А. Колпакова