Учебная литература СССР: sheba.myjino.ru

В. М. Глазов

ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*** 1981 ***

ОРИГИНАЛЬНОЙ ОБЛОЖКИ НЕТ

В.М.Глазов

ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

М.: Высш. школа, 1981. — 456 с.

Изложены основные положения химической термодинамики, учения о гетерогенных равновесиях, химическом равновесии, термодинамике растворов, поверхностных явлениях н электрохимии. Книга, рассчитана на повышенный уровень математической подготовки.

Предназначается для студентов технических вузов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Раздел первый. Основы химической термодинамики

Глава I. Общие определения и понятия химической термодинамики 5

§ 1. Некоторые общие замечания. Термодинамические системы и их классификация 5

§ 2. Термодинамические параметры состояния системы. Уравнение со- - стояния. Термические коэффициенты 7

§ 3. Идеальный газ. Газовые законы и уравнение состояния. Реальные газы 11

§ 4. Термодинамические процессы 18

§ 5. Экстенсивные и интенсивные параметры. Парциальные молярные величины, их свойства и способы вычисления 20

§ 6. Энергия. Работа. Теплота. Теплоемкость 25

Глава II. Нулевой принцип и первое начало термодинамики 30

§ 1. Принцип термического равновесия 30

§ 2. Внутренняя энергия и энтальпия 31

§ 3. Первое начало термодинамики и его аналитическое выражение 36

§ 4. Калорические коэффициенты 38

§ 5. Приложение первого начала термодинамики к простейшим процессам 42

Глава III. Первое начало термодинамики и энергетика химических процессов 49

§ 1. Правило знаков тепловых эффектов реакций. Закон постоянства сумм тепловых эффектов (закон Гесса) 49

§ 2. Зависимость теплоты реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа и его интегрирование 58

§ 3. Зависимость теплоемкости от температуры 63

§ 4. Температура Дебая и теплоемкость 81

Глава IV. Второе начало термодинамики. Учение об энтропии 87

§ 1. Первое начало термодинамики и реально осуществимые процессы. Варианты формулировки второго начала термодинамики 87

§ 2. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Понятие обратимости и необратимости процесса 91

§ 3. Выбор стандартной системы. Энтропия как мера необратимости 94

процесса
§ 4. Эквивалентность рабочих тел и влияние необратимости. Абсолютная термодинамическая шкала температур 98
§ 5. Теорема Карно — Клаузиуса и происхождение понятия энтропии 103
§ 6. Интеграл Клаузиуса для необратимых термодинамических циклов и математическое выражение второго начала термодинамики. Максимальная работа системы 106
§ 7. Изменение энтропии как критерий направленности термодинамических процессов (принцип возрастания энтропии 109
§ 8. Связь энтропии с другими термодинамическими параметрами и некоторые соотношения между производными функциями. Энтропия и теплоемкость 113
§ 9. Расчет энтропии. Энтропия идеального газа 117
§ 10. Рассмотрение агрегатных превращений на основе второго начала термодинамики: Уравнение Клапейрона — Клаузиуса 120
§ 11. Энтропии кипения и плавления. Составляющие энтропии плавления 123
§ 12. Статистическое толкование энтропии 126
Глава V. Характеристические функции **131**
§ 1. Введение. Метод термодинамических функций Гиббса 131
§ 2. Общая систематика характеристических функций 132
§ 3. Уравнение максимальной работы (уравнение Гиббса — Гельмгольца) 139
§ 4. Некоторые применения термодинамических потенциалов. Соотношения Максвелла. Теплоемкости как -функции давления и объема. Внутреннее давление 145
§ 5. Интегральная форма характеристических функций 147
Глава VI. Основы учения о химических потенциалах **149**
§ 1. Закрытые и открытые системы. Фундаментальные теоремы и уравнения 149
§ 2. Термодинамические потенциалы как функции химических потенциалов. Зависимость химических потенциалов от основных параметров состояния 153
§ 3. Уравнение Гиббса — Дюгема 155
§ 4. Химический потенциал идеального газа я составляющей смеси идеальных газов 157
Глава VII. Общая теория термодинамического сродства **160**
§ 1. Степень завершенности физико-химического процесса 160
§ 2. Понятие термодинамического сродства. Мера сродства по Гиббсу и Гельмгольцу 163
§ 3. Основы теории термодинамического сродства по де Донде — Пригожину 166
Глава VIII. Третье начало термодинамики и его следствия **182**
§ 1. Тепловая теорема Нернста (третье начало термодинамики). Постулат Планка 182

§ 2. Следствия третьего начала термодинамики 187
§ 3. Расчет абсолютных значений энтропии на основе калорических данных 190

Раздел второй. Основы учения о гетерогенных равновесиях и термодинамика растворов

Глава IX. Основы термодинамической теории равновесия 193
§ 1. Основные понятия- и определения 193
§ 2. Принцип равновесия Гиббса 196
§ 3. Различные виды состояний равновесия термодинамической системы 199
§ 4. Условия термодинамического равновесия в гетерогенных системах 202
§ 5. Правило фаз Гиббса 209
§ 6. Критерии устойчивости фаз и гетерогенных систем 211
§ 7. Принцип смещения равновесия 225
Глава X. Химическое равновесие 240
§ 1. Закон действия масс 240
§ 2. Уравнение изотермы химической реакции. Стандартное сродство 244
§ 3. Уравнения изобары и изохоры Вант— Гоффа 248
§ 4. Зависимость константы равновесия и химического сродства от температуры и давления 250
Глава XI. Фазовое равновесие и основы учения о диаграммах состояния 254
§ 1. Общие представления о диаграммах состояния 254
§ 2. Зависимость изобарно-изотермического потенциала от температуры, давления и концентрации 258
§ 3. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах 264
§ 4. Термодинамический вывод основных типов диаграмм состояния двухкомпонентных систем с помощью кривых изобарно-изотермического потенциала 273
Глава XII. Основы термодинамики растворов 300
§ 1. Обобщенное понятие раствора. Термодинамическая классификация растворов 300
§ 2. Термодинамические функции смешения. Основные свойства и законы идеальных растворов 304
§ 3. Законы и свойства неидеальных растворов. Отклонения от идеальности 315
§ 4. Концепция регулярного раствора. Квазихимическое приближение 326

Раздел третий. Основы учения о поверхностных явлениях

Глава XIII. Поверхностные явления и адсорбция 331
§ 1. Особенности строения поверхности раздела фаз. Адсорбция 331
§ 2. Изотермы адсорбции газов 332
§ 3. Полимолекулярная адсорбция паров. 337
§ 4. Термодинамическое равновесие поверхностного слоя с объемными фазами 341

§ 5. Классические термодинамические соотношения для поверхностного слоя. Адсорбционная формула Гиббса. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества 346
§ 6. Изменение свободной энергии при адсорбции. Энтропия и теплота адсорбции 350
§ 7. Монослойные пленки. Поверхностное давление и уравнение состояния монослоя 354

Раздел четвертый. Электрохимия

Глава XIV. Основы учения об электролитах 359
§ 1. Общие определения и понятия 359
§ 2. Действие электрического тока на электролит 360
§ 3. Электролитическая диссоциация 362
§ 4. Электрическая проводимость растворов электролитов 366
§ 5. Оценка степени4 диссоциации 374
§ 6. Аномальное поведение сильных электролитов 379
§ 7. Теория активностей Льюиса 381
§ 8. Константа диссоциации электролита 386
§ 9. Закон ионной силы 388
§ 10. Количественная теория сильных электролитов Дебая — Хюккеля 389
§ 11. Ассоциация ионов и образование ионных пар 396
§ 12. Теория электрической проводимости растворов электролитов 401
§ 13. Эффект Вина и дисперсионный эффект 4lb
Глава XV. Термодинамика электрохимических систем 412
§ 1. Скачки потенциалов и э. д. с. в электрохимических системах 412
§ 2. Строение двойного электрического слоя 416
§ 3. Связь э. д. с. электрохимической системы с термодинамическими характеристиками реакции 423
§ 4. Потенциал электрода. Определение э. д. с. гальванического элемента 427
§ 5. Типы электродов 430
§ 6. Типы электрохимический цепей 433
Литература 436
Предметный указатель 438

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсолютный
— нуль :12, 56, 62, 68—7Й, 183, 185— 190, 192
— условный максимум (минимум) 200
Аддитивность 20, 97, 364, 374, 401
Адиабата 44, 47, 48, 88, 97, 112
Адсорбат ЗЭ1—335, 337, 338, 340, 350, 351, 353—355, 357, 358
Адсорбент 331—335, 838, 340, 350, 351, 354, 357
Адсорбция 831—333, 336—339, 349—352. 365, 356, 4116
— абсолютная величина 347
— газов 332—336, 353, 355
— избирательная 416
— мономолекулярная 357, 358
— нелокализованная 357, 358
— отрицательная 331
— паров 337—341, 356

— полимолекулярная 337, 339, 353
— положительная 831
— физическая 332, 334
— химическая 332, 334
Активность 242, 302, 324, 844, 381, 382, 385—388, 397, 423, 424
— ионов 385, 415
— неравновесная 427
Активности коэффициент 302, 303, 315—319, 324, 328, 329, 332
— ионов 398, 418
— нормировка 303
— электролита 429
— эффективный 397
Амальгама 434
Анализ термодинамический 208, 269
Ангармонизм 81
Анизотропия 73, 81
Ассоциат 396
Ассоциация 396—400
Атомный номер 811, 83, 86, 87
Брутто-концентрация 375, 402, 403
Вакансия 126
Вариантность 208—2|11, 216, 269, 279
Вариация 196, 199
Величина
— аддитивная 36, 304 „_,
Величина адсорбции 333, 337, 347—351, 354, 355
— избыточная 324, 325, 329, 343
— интенсивная 39, 154, 159
— калорическая 115
— критическая 116
— микроскопическая 5, 7
— молярная 21, 24, 304
— относительная 8
— парциальная- молярная 20—24, 153, 156
— парциальная удельная 24
— постоянная 10, 11, 243
— стандартная термохимическая 55
— термическая 115, 252
— термодинамическая 133, 294, 325, 384
— экстенсивная 153, 155
Вероятность 18, 127—130, 396, 397
— математическая 129
— термодинамическая 129, 130
Весы Лэнгмюра—Адама 354
Вечный двигатель 36
— второго рода 189
— первого рода 36
Вещество 241, 267, 300, 303, 340, 343
— газообразное 52, 242
— диссоциирующее 162, 163
— жидкое 56, 243
— индивидуальное 193, 271
— конденсированное 253
— летучее 355
— неорганическое 126, 331
— органическое 126, 331
— поверхностно-активное (инактивное) 349, 350, 354, 355, 4119
— практически нерастворимое 355
— простое 54, 69, 83—86, 123—126, 186, 264, 271, 272, 340
— рабочее 88, 89
— растворенное 282, 300—303, 307—310, 3:13, 316, 317, 329
— реагирующее 166
—. твердое 56, 243, 300
— термометрическое 8
Взаимодействие 296, 292, 357, 364, 366,404,420,421
— адсорбат — адсорбат 353
— адсорбат — адсорбент 341
— ион-дипольное 365
Взаимодействие компонентов 254, 255, 264
— межатомное 68, 269, 277, 327
— межионное 332, 365, 369, 389, 391, 404, 410
— межмолекуляряое 34, 159, 293, 326, 327, 381, 382

— межчастичное 293
— обменное 332
— точечных зарядов 391
— фаз 268
— химическое 6, 163, 165, 468, 241, 255
— электростатических зарядов 381, 389—391
Внутренняя энергия 328, 341, 342
— идеального газа 448
— избыточная 325, 343
— изменение 341, 344, 425
— молярное значение 221
— парциальная молярная 155
— поверхностного слоя 341, 342
— раствора- 328
— системы 183
— фазы 342
Выделение из раствора 361, 432, 433
Вырождение идеального газа 188
Выход ото току 362
Вязкость 374, 375, 405
Газ 12, 15—117, 31—35, 44, 45, 48, 51, 56—59, 62, 92, 93
— идеальный 10—14, 17, 32, 34, 41—43, 48—52, 63, 64, 88, 95, 96, 103, 119, 122, 146-149, 157—160, 235
— объем 13
— разреженный 32
— реальные 11, 14, 17, 32, 34, 38, 42, 43, 147, 159
Гармонический осциллятор 70, 72
Горизонталь
— монотектическая 191, 292
— перитектическая 287, 288, 297, 298
— синтектическая 29-1, 292
— эвтектическая 284
Граница
— движущаяся 369
— раздела 331, 341, 359, 360
— — металл—раствор 416, 422
— системы 6, 341
Давление 7—14, 19, 20, 33, 50—52, 68, 81, 93, 97, 113, 116, 118, 122, 129, 134—137, 139—144, 147, 191, 155, 159
— внешнее 35, 38, 41, 70, 113, 123, ,139, 144, 265, 266
— внутреннее 14, 16, 38, 113, 145, 146, 346
— — жидкости 147
— — пузырька газа 346
Давление газа 147, 333
— диссоциации 243
— критическое 15, 265
— Лапласа поверхностное 345, 354—357
— насыщенного пара 265, 266, 341, 337, 351
— общее 13, 158, 320
— осмотическое 366, 375—377, 380, 389, 390 t
— пара 120, 230, 234, 237, 308, 310, 317—319, 325, 326, 351
— парциальное 13, 158, 241—249, 232—253, 308—310, 319
— равновесное 57, 245, 353
— стандартное 10
— статическое 344, 345
Движение
—— ионной атмосферы 405
— ионов 404, 408
— тепловое 8, 15, 394, 396, 404, 406, 408, 418
Двойной электрический слой 417—422
— причина возникновения 416
— строение 416
— теория 417—422
— толщина 416, 417
Диаграмма 112, 255, 257, -273, 286—288, 297
— изобарно-изотермического потенциала 256—259, 288
— состояния 228, 254—259, 264, 265,

270, 272, 275, 280
— — основные типы 273, 283
— — перитектического типа 289
—— простая~296
— — реальная 255, 272
— — с наличием расслаивания 290
— — с химическим соединением 291, 296
— — эвтектического типа 285
— фазовая 276, 277, 292
— химическая 255
— энтропийная 112
Диполь 365, 400
Диспергирование 214
Диссоциация 162, 295—297, 313, 379, 385
— в жидкой фазе 296, 297
— неполная 400, 403
— электролитическая 363, 365, 369, 375, 376
Диэлектрическая проницаемость 364, 365, 389, 400, 401
Доля
— массовая 24
— молярная 6, 24, 156—159, 162, 2J39, 235,. 242, 252, 295
— объемная 328
Емкость
— двойного электрического слоя 446—422
— зависимость от концентрации 417, 421
— зависимость от потенциала 417
— монослоя 336, 340
Жидкость 11, 15, 17,,32, 38, 57, 68, 120-123, 147, 265, 266
— несмачивающая 346
— переохлажденная 166, 200, 265, 273
Закон(ы)
— Авогадро |13
— Вопля—Мариотта 11, 12, 34
— Больцмана 128
— Вант-Гоффа 375
— Вревского 240, 234
— Гей-Люссака—Шарля 11, 12
— Генри 308, 309, 314, 315, 318, 333, 334
— Геюса 49, 53, 54, 57, 58
— Гиббса—Коновалова 230, 240
— Дальтона 13, 3,10, ЗМ
— Джоуля 41
— Дебая 79, 81, 86
— действия масс 240—243, 252, 314, 322, 363, 380, 386
— идеальных газов 160, 418
— Идеальных растворов 308
— ионной силы 388
— Кирхгофа 60
— Кольрауша 370, 373, 374, 401, 403, 409, 410
— Кулона 365, 394, 408
— Лавуазье — Лапласа 59
— Периста 314, 315, 323
— Ома 363, 402, 406, 41,1
— определенных соотношений 160
— периодический 271
— равнораспределения Больцмана 63—65, 70
— разведения Оствальда 364, 377, 378, 387
— распределения 314, 323, 332
— Рауля 309—311, 318
— сохранения энергии 33, 36, 58, 87, 112, ,126
— Стокса 374, 405, 406
— термодинамики 194, 307
— — первый 39, 53, 57, 59, 89, 98, ,105, 141
— — второй 88, 91, 105, 123, 126, 146, 167, 170, 189, 199
— — третий 105, 188, 190
— Фарадея 362, 366 ч
— электронейтральности 365, 417, 418
Заряд 418, 422, 423

— избыточный 416
— ионов 367. 386, 388, 394, 400, 407, 415, 417
— ионной атмосферы 389, 408
— компенсированный 396
— переменной плотности 391
— поверхностный 417, 421
— точечный 391, 393
— элементарный 365, 367, 391, 392, 411, 412, 414, 416
Идеальные растворы
— законы 304
— свойства 304, 324
Изменение 110, 150, 155, (160, ,168, 171
— внутренней энергии 12, 43, 52, 108, 123, 143, 150, 183
— вязкости 374
— давления 123, 446, 169, 239, 240, 244, 245, 254
— диэлектрической постоянной 400, 410
— изобарно-изотермическое 224, 259, 261
— изохорно-изотермического потенциала 182
— концентрации 194, 244, 254, 364, 366, 370, 400, 422
— необратимое 95, 107, 113, 167
— непрерывное 259, 260, 271
— нестатическое 19
— обратимое 19, 107, 109, 113, 118, ,167
— объема 51, 52, 122, 139—144, 151, 179, 229, 253, 267, 271, 306
— осмотического давления 389
— плотности 347
— поверхности раздела 344
— поверхностного натяжения 348, 351
— равновесия 312
— равновесное 19
— самопроизвольное 91
— свободной энергии 33, 258, 305, 350—352, 390, 423
— симбатное 233, 224
— состава 153, 160—163, 317, 359, 360
— состояния 13, 20, 33, 46, 97, 107, 109, 112, 113, ,118, 122, 123
— структурное 267
— температуры 123, 151, 189, 239, 240, 254, 283
— теплоемкости 122
— теплоты плавления 321
— химическое 164
— химического потенциала 302, 312, 348, 352
— числа молей 208
Изменение электрической проводимости 409
— энтальпии 43, 57, 118, 122, 232, 323
— энтропии 105, 106, 109—111, 116, 118, 130, 174, 183, 189—191
Изобара 115, 148
Изотерма 44, 47, 48, 56, 88, 102, 104, 112, ,115, 247, 278
— адсорбции 340, 349, 351, 353—356
— — газов 332
— —Генри 332, 333
— — Лэнгмюра 419
— поверхяостного натяжения 351
Изостера 353
Изохора 115, 120, 148
Интеграл
— Бьеррума 398, 399
— Клаузиуса 404, 106, 110
— криволинейный 107
— логарифмически расходящийся 188
Интегрирующий множитель 113
Ион(ы) 192, 359—368, 371, 374, 375, 378—387, 392—404, 407—409
— водорода 415
— газообразный 365

— конечных радиусов 395
— поливалентный 422
— свободный 381
— точечный 393, 396
Ионизация 365, 366
Ионная
— атмосфера 389—391, 393—395, 402—419, 418
— пара 396—400
— сила 388
Ионное — поле 400
— произведение растворимости 378, 379 432
Испарение 118, 123, 264
Источник тока 360, 361
Калориметр 52, 56, ,191
Калориметрическая бомба 55
Калория 29
Катион 389, 392
Квазихимическое приближение 326, 327
Квант 66, 70
Кислотность 379
Комплекс 399
— адсорбционный 337
Компонент 151—159, 166, 168, 175, 177, 193, 204; 205, 230, 254, 255, 260—264, 275, 277—293, 300—308, 314—320, 324, 336, 341
— адсорбируемый 333
— возможный 193
— действительный 193
— независимый 194
Компонент раствора 311
— чистый 261, 262, 306, 307, 311
Конденсация 337
Константа 333, 340, 341
— адсорбционного равновесия 336
— Ван-дер-Ваальса 328
—Генри 333
— диссоциации 363—366, 374 377—380, 387
— — электролита 386
— конденсации 339
— Лэнгмюра 335
— равновесия 241, 243, 244 246_ 253, 314, 322, 334, 337, 340
— Трутона ,124, >125
Концентрация 7, 125, 151, 152, 160 230, 242, 246-249, 305, 306, 307, 314, 316, 331, 332, 349, 359, 366, 370, 400—404, 418, 422
— моляльная 423, 428
— молярная 314
— молярно-объемяая 388, 397
— объемная 42, 246, 254—257, 263 278, 280, 282
— поверхностная 314
Координата
— обобщенная 140, 151, 226, 228
— реакции 160
Коэффициент (ы) 170, 270, 352
— адиабатический 93
— вириальные 17, 18
— Генри 308, 309
— Джоуля—Томсона 35
— изостерический 352
— изотермического сжатия 10, 1,1,79-
— изотонический 375, 377
— калорический 38, 40, -145, 160
— осмотический 303, 317, 322, 377 380, 389, 390
— поверхностного натяжения 184
— полезного действия 48, 49, 86, 100—102, 103—106, 121
— распределения 315, 323
— стехиометрический 51, 160, 384
— термические 7, 10, 11, 79, 188
— трения 406, 407
— иона 401, 404—406
— фазовых реакций 268
— электрической проводимости 401
Кривая
— адсорбции 348, 350
— изобарно-изотермического

потенциала 258, 259, 264, 273
— испарения 265, 266, 270
— кипения 266, 311
— конденсации 311
— ликвидуса 275, 277
— моновариантного равновесия 270, 271, 283, 285, 299
— плавления 265, 269, 270
— превращения 273
— сублимации 265, 270
Кривизна 261
— поверхности 345, 346
Критерий
— необратимости 112
— равновесия
— стабильного (метастабильного) 200
— необратимости 112
— устойчивости равновесия 212, 220, 222, 258—261, 265
— — гетерогенного 221, 222
— — фазы 214, 217
Летучесть 243
Ликвидус 276
Линия
— моновариантных равновесий 266, 272, 273, 292, 298
— ограниченной растворимости 285
— плавления 273
— равной адсорбции 353
— солидуса 285
— сольвуса 285.
— фазовой диаграммы 296
Лямбда-кривая 272
Максимальная работа 106, 108
Максимум (ы) на кривых ликвидуса и солидуса, виды 297
—. нестрогий 201
— сглаженный 297
— сдвиг 297
— сингулярный 296
Металл 413—418, 421—423, 429—434
Метод (ы)
— анализа 360
— аналитический 24, 254, 255, 326
— геометрический 254, 255, 258, 326
— геометрической термодинамики 294, 297, 298
— Гиббса 196, 202
— квантовой статистики 186
— Клаузиуса 97
— Лагранжа 203
— нейтронографии 73
— осмотического давления 375
— расчета, численный 191
— Розебоада (касательных) 24, 39, 58
— сравнения коэффициентов 41
— статической механики i!7
— термодинамические 5, 6, 274
Минимум
— безусловный 203
— условный 197, 198
Множитель энтропийный 336, 339
Модель раствора 327
Молялшость 313, 314, 382, 388
Момент инерции 67
Монослой 354
— разреженный 354, 355
— плотный 355, 357
— нерастворимый 355
— растворимый 365
Необратимость 90—92, 98, 109, 112, 116, 168
— мера 94, 97
— степень 90, 94, 96
Неидеальные растворы 320, 322, 324
— законы и свойства 3.15—325
— точка замерзания 320
— химическое равновесие 322
Нормировка 318, 319, 324, 423
Неравенство
— де Донде ,168, 172
— Клаузиуса 109
Обобщенная
— координата 27, 217

— сила 37, 451, 226
Область гомогенности 280, 285, 286, 296
Оболочка
— сольватная 400
— гидратная 421
Обратимость 19, 27, 91—93, 109, 164, 165
Объем 7—14, 20, 21, 37, 38, 42, 73, 113, 119, 122, 123, ,127, 129, 134— 143, 150, 158, 165, 185, 188, 198, 211, 217, 223, 224, 252, 253, 258, 266
— избыточный 327
— критический 265
— молярный 7, 8, 12, 22, 62, 86, 124, 221, 354
— — средний 306, 307
— парциальный молярный 21, 22, 154, 156, 308, 316, 320, 364
— поверхностного слоя 347
— свободный 14
— смещения 306
— собственный 418
— удельный 7, 15, 121—123, 267—269, 273
Оператор Лапласа 391
Опыт(ы)
— Гей-Люссака 31, 32
— Джоуля 36
— Лавуазье — Лапласа 52
— термохимические 58
Отклонение от
— закона Ома 411
— идеальности 303, 315, 319—324, 326, 330, 355, 356, 382, 384
Параметр(ы) 19, 129, 132—138, 149, 169, 217, 254, 264, 282, 329, 330, 406, 408
— внешние 7, 35
— внутренние 7
— интенсивные 20, 22, 155, 209, 224
— критические 15
— -независимые 7, 20, 21, 33, 96, 112, 151, 168
— основные 254, 255
Параметр приведенный 16
— системы 35, 195
— состояния 8—11, 18, 97, 104, 112, 132—138, 150—152, 173, 174, 183, 195, 203, 210, 224, 254—260, 264, 266, 267, 283
— фазы 215
— характеристические 135—137, 152
— экстенсивные 219, 224
Паскаль 8
Переменная 10, 132—134, 140, 153, 168, 169, 177—180, 331, 397
— зависимая 282
— интенсивная 159
— независимая 21, 22, 38, 39, 44, 113, 118,432, 133, 136, 139
— сопряженная 145
— физическая 160, 170, 174
— химическая 160, 163, 168
Переход
— фазовый 255, 258, 259, 266, 267, 269, 271
— — первого рода 269—271
— — второго рода 269—272
Плавление 68, 118, 123, 126, 258, 264, 270, 276
— инконгруэнтное 293, 296
— конгруэнтное 295
Пленка 331
— монослойяая 354
— тонкая 360
Плотность 11, 17, 370
— газа 13, 14, 346
— жидкости 346
— заряда 391, 392, 405, 417—420
— идеального газа 32
— ионной атмосферы 390
— критическая 15
— (поверхностная 331 _ *
— средняя 15

— числа молей 343
— энергии 343""
— энтропии 343
Поверхностное натяжение 214, 345—355, 359
—- концентрационная зависимость 349, 350
Поверхностные явления 331
Поверхность 255—257, 331—333, 336, 341, 345, 353—355, 362, 413, 416
— адсорбента 333—336, 340, 351, 355
— изобарно-изотермического потенциала 260—264
— однородная 337
— раздела 243, 341—344
— термодинамическая 8, 9
— идеальная 333, 335, 340
Подвижность, 368, 370
— аниона 370. _
— иона 368, 369, 402, 406
— абсолютная 308, 374
— катиона 370
Подвижность относительная 368
Положение равновесия 68, 70
Полиморфизм 296
Полный дифференциал 9
Поляризация 400
Понижение точки замерзания 314
Постоянная 173
— Авогадро 13, 63, 129, 130, 315, 366
— Больцмана 63, 430, 354, 380, 391
— диэлектрическая 364, 365, 400, 410, 417
— Планка 66
— универсальная газовая 13, 63, 130
—эбуллиоскопическая 313
Постулат
— Кельвина 98, 100
— Клаузиуса 89
— Планка 182, 186—188, 190
Потенциал 342—395, 401, 405, 420, 421
— взаимодействия 18, 395
— внешний 415, 416, 423
— внутренний 414, 415
— Гиббса 227
— градиент 395
— зависимость от концентраций 260—263, 273—298
— — от температуры 263, 273, 274, 281
— избыточный 324, 329
— — концентрационная зависимость 326
— изобарно-изотермический 204, 219 239, 256—264, 271, 275
— — растворенного вещества 308
— — смешения 305
— изохорно-изотермический 393
— иона 394, 396
— ионной атмосферы 394
— контактный (вольта-потенциал) 414, 415
— металла 430
— нернстовский (гальвани-потенциал) 415
— окислительно-восстановительный 423
— отрицательный 428
— поверхностный 414, 415
— положительный 429
— скачок 359, 360, 412—417, 422
— собственный 429, 436
— стандартный 428—432
— термодинамический 211, 217, 218, 324
— точечного заряда 394
— химический 1149—159, 166, 174, 204, 208, 210, 217—225, 240, 261, 262, 306—312, 348, 351, 360, 382—386, 390
— — адсорбата 350, 351
— — адсорбента 350, 351
Потенциал электродный 414, 415,

427—429, 432, 433
— электрохимический 420, 421, 422
Правило
— Гильдебранда 124
— Дюлонга и Пти 61—71, 84, 87
— Кальетэ и Матиасса 15
— Кромптона 125
— Лопиталя 393
— Неймана—Каппа 69
— Нернста—Томеона 365
— Ричардса 126
— Тр утопа 123-125
— фаз Гиббса 194, 195, 208—210, 216, 227, 254, 265, 266, 279
Превращение 123
— агрегатное 60, 120—123, 191
— кинетическое 194
— обратимое 105
— полиморфное 57, 123, 191
— теплоты в работу 46
— трехфазное 295
— химическое 209
— электрохимическое 362, 434
— энергии 412
Принцип
— Бертло 164—166, 183, 184
— Вант-Гоффа 165
—возрастания энтропии 109
— Гиббса—ле Шателье 225, 226, 250, 253
— качественного своеобразия 296, 297
— Клаузиуса 120
— максимальной работы 164, 166
— недостижимости абсолютного нуля 189
— нулевой (термического равновесия) 30, 31, 212
— равновесия Гиббса 196, 202—204
— смещения равновесия 225—227
— — гомогенных процессов 226
— стабильности 225
— эквивалентности 36, 88, 89
Проводники
— второго рода 362
— первого рода 361
Процесс 104—109, 141—144, 151, 163—168, 171, 175, 181, 182, 189, 197, 205, 217, 226, 230, 234, 255, 267, 270, 282, 286, 336, 369, 429
— адиабатический 20, 26, 34, 43, 44, 45, 97, 107, 111, 189
— адсорбционный 347, 352
— гетерогенный 254
— гомогенный 226
— естественный 91
— идеально обратимый 94
— изобарический 20, 38, 43, 45, 50, 23
— изобарно-изотермический 42, 45, 47, 139—1142, 155
Процесс изотермический 105, 108, 113, 120, 140—143, 164, 186
— изохоричеекий 20, 38, 42—45, 51, 121
— изохорно-изотермичеекий 141, 184
— изоэнергетический 46
— ионизации 361
— квазистатический 19, 104, 109, 110
— круговой 36, 103, 112
— моновариантный 226
— необратимый 19, 90, 93—97 111 119, 141, 167, 173, 198
—- неравновесный 19, 143, 168
— несамопроизвольный 91, 92
— нестатический 107, 119
— обратимый 92, 93, 116, 132, 141, 143, 165, 173, 189, 243, 416
— обратный 19, 103, 105
— параллельный 416
— перехода 323
— поверхностный 211
— политропический 45
— природный 90
— прямой 416

— равновесный 19, 107, 143—146, 189, 245
— разомкнутый 110
— реальный 45, 90, 94—96, 111, 164
— самопроизвольный 91, 92, 112, 164, 165, 168, 173, 297
— стандартный 95
— термодинамический 18, 19, 45, 88, 109, 110, 111, 112, 161
— циклический 20, 45—47, 53, 97.
— экзотермический 88, 165
— электродный 360
— электрохимический 413, 415
— элементарный 167
Работа 5, 25, 26, 29, 34, 37, 42—44, 91, 94, 98—100, 132, 139—144, 165, 396
— абсолютное значение 37, -88—92, 93, 106, 107, 109—111, 119
— адсорбции 351, 354
— виды 28, 139 -
— гальванического элемента 142
— внешняя 32, 37, 46, 47
— внутренняя 32
— — идеального газа 49
— максимальная 93, 106, 108, 139—144, 164—166, 245, 247
— механическая 7, 25, 36
— отрицательная 34, 46, 247
— положительная 52
— расширения 38, 39, 43, 44, 45, 48, 123, 139, 144
— реакции 247
— сжатия 44, 46, 48
— электрическая 412
— элементарная 28
— цикла 46
Равенство Карло 104
Равновесие 19, 93, 111, 132, 150, 161 162, 168, 173, 228, 241—244, 248-252, 256, 257, 267, 268, 274, 276, 279, 292, 293, 298, 315, 321, 323, 334, 350, 413, 416
— «абсолютное» 18
— адсорбционное 386, 353
— гетерогенное 208, 254, 255, 331, 341
— двухфазное 256, 258, 264—266, 270, 276—279, 283—292, 297, 299
— жидкость —пар 235, 237, 239
— замороженное 226
— истинное 172
— ложное 172
— макроскопическое 5
— мембранное 359
— метастабильное 172
— механическое 151, ,168, 344
— моновариантное 259, 265, 266, 270—272, 292
— монотектическое 283, 290—292
— нейтральное 201
— неинвариантное 265, 279, 280, 248 — 253
— однофазовое 299, 300
— перитектическое 279, 282, 283, 287, 292, 293
— перитектоидное 282, 283, 288, 289
— реакции диссоциации элемента 386
— синтактическое 283, 290—292
— стабильное 273
— тепловое 32, 93
— термическое 30, 90, 151, 168
— термодинамическое 18, 205, 166, 341, 385, 398, 425
— трехфазное 258, 264, 266, 279—299
— фазовое 201, 202, 254, 262—273, 276—279, 292—294, 297, 298, 326 327, 359
— химическое 151, 164, 166, 172, 201, 205, 240—244, 248, 250—253
— эвтектическое 279, 293
— эвтектоидное 282, 283, 298

— частичное 268
Разбавление 57, 58, 303, 313—316, 364, 371, 373, 380—383, 390, 411, 412
— бесконечное (крайнее) 23, 25, 374, 403, 412, 424
Радиус—кривизны 296, 297, 345
— иона 396, 397, 400, 418, 420
— ионной атмосферы 394, 405, 406
Распределение
— истинное 396
— равномерное 396
— хаотическое 18
Расслоение жидкости 291, 292, 296
Раствор (ы) ,142, 243, 244, 293, 294, 301—304, 313—327, 330, 331, 349, 359, 362,- 365, 377, 380, 383, 388, 390
— атермальные 326
— бесконечно (крайне) разбавленные 303, 306—308, 316, 323, 388
— водный 366, 379, 400
— газовый 300, 301, 308
— двухкомпонентный 310, 317—319
— жидкий 255, 259, 275, 279, 289, 296, 300, 308, 360
— идеальный 300—315, 319, 324, 327, 379, 383
— конденсированный 301—327
— концентрированный 319, 381, 435
— насыщенный 321, 378, 379, 432
— неводный 370
— неидеальный 300—303, 315—317, 320—326, 329
— непрерывный ряд 275, 283, 301
— неэлектролитов 300, 307, 375, 381
— однородный, 276
— обобщенное понятие 300
— пересыщенный 200, 214
— разбавленный 300, 307, 317, 349, 356, 366, 375, 435
— реальный 308, 380, 383, 386
— регулярные 326, 330
— совершенный 300
— стандартный 372
— твердый 255, 275, 279, 285, 287, 29-1, 294, 296—298, 300, 320
— термодинамическая классификация 301, 326
— электролитов 375, 376
Растворение 300, 359, 361, 432, 433
Растворенное вещество 57, 58
Растворимость 334, 354, 379
Растворитель 57, 58, 276, 282, 283, 285, 290, 292, 298, 301, 303, 307, 319, 322, 323, 329, 349, 364—370, 372, 375, 390, 400, 401, 406
— диэлектрик 400
Расчет абсолютных значений энтропии 190
Расширение 113, 118
— адиабатическое 44, 120, 189
— газа 46, 92, 93, 130
— изотермическое 45, 56, 119, 120, 147, 245, 246
— равновесное 245
Реакция 162, 176, 181, 314, 323, 423, 424, 426
— газовая 50
— диссоциации 162, 163, 386 *.
— квазихимическая 337, 338
— образования 399
— обратимая 172, 210, 212, 426, 432
— обратная 174
— ионизации 435
Реакция окислительно-восстановительная 432
— побочная 362
— пробег 181
— прямая 174
— самопроизвольная 166, 174, 176
— скорость 163, 469, 172
— экзотермическая 49, 164, 176
— эндотермическая 49, 164, 166
Релаксация 19, 404
— время 404—408

Ряд 17, 71, 313, 321, 319, 394
— степенной 16, 43, 62
— Тейлора 199
Свободная энергия Гельмгольца 247, 348, 360, 382, 390, 391
— избыточная 347, 348, 382
— концентрационная зависимость 262
— поверхностная 347, 348
— системы 350
— уменьшение 247, 423
Свободная энергия Гиббса 247, 265, 258, 259, 264, 433
— зависимость от состава 262, 263, 276, 279
— уменьшение 247, 423
Свойства 169, 327
— аддитивные 297
— внутренние 8
— газов 11, 17, 1S9
— интенсивные 20, 22, 154, 301
— калорические 115
— макроскопические 7
— молярные 20, 25
— кажущиеся 24, 25
— парциальные 25
— равновесные 301
— системы 19, 21,.27, 31, 36, 37, 97, 116, 131, 154, 173, 234
— термические 115
— термодинамические 115, 131, 153, 159, 195, 228
— удельные 20
— экстенсивные 20, 24, 30, 33, 36, 38, 97
Связь 327
— межатомная 86, 126
— кулоновокая 396
— химическая 82, 84, 87, 125, 269, 293, 294
Сдвиг фазовых равновесий 268
Сжижение газов 35
Сжимаемость 44
Силы
— адсорбции 332
— Ван-дер-Ваальса 332, 381
— внешние 32, 109
— внутренние 3, 5, i!09, 139
— вторичные 226, 228
— капиллярные 228
Силы межионные 400, 410
— кулоновские 400 :
— межмолекулярные 17, 58, 341
— механические 106
— отталкивания 421
— первичные 226
— поляризации 381, 400
— поверхностные 331
— притяжения 327, 355, 365
— релаксационные 404, 407—109
— сродства -165
— сцепления 32, 82, 83
— тока 401
— трения 404
— — катафоретические 404, 405
— упругие 26
— электростатические 307, 417, 419
— электрического поля 401—404, 418
Система 7, 8, 105, 106, 110, 411, 116, 120, 128, 132, 140, 141, 145, 148— 151, 160, 163, 1166—168, 172—176, 183, 184, 193, 194, 196—198, 207, 209, 212, 225, 228, 236, 239, 242 255, 257, 261, 264, 267, 269, 274, 277, 280, 294, 301, 305, 314, 332, 350, 382, 388, 425, 426
— бинарная 22, 24, 220, 305
—- газообразная 242, 300, 418
— гетерогенная 193—195, 202, 203, 209, 223—225, 243, 254, 277, 359
— гомогенная 228, 260, 266, 293
— двойная (двухкомпонентная) 157, 228, 230, 234, 236, 238, 260, 266

— двухфазная 228, 230, 233, 234, 344
— дивариантная 210
— закрытая 7, 88, 111, 149—151, 161—164, 167, 468, 171, 177
— замкнутая 36, 37, 342
— идеальная 381, 383, 387
— изолированная 7, 34, 91, 467, 197
— изотермическая 87, 110, 111, 164, 196, 201
— макроскопическая 6
— материальная 25
— многокомпонентная 257, 265
— моноварнантная 210, 227
— неидеальная 230, 381, 386
— неоднородная 6
— неравновесная 197
— нояварианта 210
— однокомпонентная 221, 255—258, 264—268, 270—272, 279—281
— однородная 6, 10, 20—24, 38, 242, 243, 341
— однофазная 149, 150, 167
— открытая 7, 20, 149, 151, 155, 472
— поливариантная 210
— поликомпонентная 230
— простая 8, 11, 33, 35, 38
— — перитектическая 297
— равновесная 8, 209, 268, 411
— раствор —пар 232, 233, 238
Система реальная 327, 330
— сложная 150, 151, 160,194
— совершенно невзаимодействующих частиц 11
— с химическим превращением. 208
— сопряженная 19
— стандартная 94, 96, 106
— термодинамическая 6, 18—20, 27, 28, 109, 128, 183
— трехфазная 287
— тройная 220, 260
— электрод — раствор 416
— электрохимическая 412, 414, 423.
Система знаков 429
— термодинамическая 49, 51, 60
— термохимическая 49
Скорость движения иона 367, 368, 370, 401—404, 409
— абсолютная 374
Слой 339, 343, 344
— адсорбционный 332, 333, 337, 341, 351, 356
— Гельмгольца 417—419
— двойной электрический 359, 360, 411
— диффузионный 417—422
— мономолекулярный 332, 334, 335, 364
— нелокализованный 356
— неоднородный 341
— поверхностный 341, 342, 343, 347, 354
— приэлектродный 368
— промежуточный 343
Смесь 153, 156—158, 241, 247, 253, 261, 268, 285, 288, 306, 316, 330, 388
— автономная 341
— азеотропная 237, 239
— — газовая 13, 39, 241, 253, 300, 302, 310, 320, 336
— двойная (двухкомпонентная) 311, 336
— двухфазная 300
— идеальная 320, 330
— идеальных газов 159, 160, 235, 246, 253, 308
— конденсированная 242
— механическая. 261
— многокомпонентная 336
— равновесная 162, 241, 244, 264
Смешение 302, 305. -.
Смещение равновесия 227
Собственная частота 75
— вращения 66
— колебания 66, 67, 70

Солидус ретроградный 286, 287
Соотношения (выражение)
— взаимности 113, 114
— второго начала термодинамики 106
— Гиббса—Дюгема 309
Соотношения Максвелла 188
Состав 293, 301, 313
— молекулярный 295
— пара 232
— раствора 232
— системы 10, 150, 153
— стехиометрический 296„ 297
— фазовый 286
— химический 6, 293
Состояние 9; 105, 107, 108, 111, 113, 115, 118, 119, 120, 128—130, 143, 144, 150, 164, 165, 177, 181, 182, 241, 248, 259, 300—303, 316
— агрегатное 50, 54, 118, ,123, 127, 166, 1&6, 264, 300, 301
— бесконечно близкое 216
— газа 12, 129—130
— газообразное 264, 300
— жидкое 68, 124, ,126, 264, 269, 292, 300, 320
— идеального газа 42, 328
— изотермическое 233
— равновесия 230
— кристаллическое 69
— критическое 122
— лабильное 199, 201
— ;макроскопическое 129
— мелкодисперсное 332
— метастабильное 199, 200 „
— на границе 331
— нейтральное 201
—.неравновесное 5, 109, 196, 246
— нереализуемые 201
— однородное 69
— парообразное 124
— примыкающие 259, 261
— равновесия 5, 393, 113, 167, 197, 198, 200, 201, 246, 248, 254
— — метастабильного 201
— — стабильного 119
— — изолированной системы 197
— реализуемые 201
— реальное 16, 18, 57
— системы 7, 9, 18, 19, 28, 33, 53, 107, 109, 110, 128—132, 139
— стабильное 199, 200
—— стандартное 25, 26, 51, 66, 67, 147, 241, 302, 303, 316, 318
— стационарное 66
— твердое 69, 126, 264, 269, 300, 320
— термодинамическое 89, 161, 255
— устойчивое 56, 259, 260
— фазы 215
— физико-химическое 38
— химическое 202 -
Способ нормировки 302
— несимметричный 303, 307
— симметричный 302
Сродство 163, 164, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 181, 182, 184
— и скорость реакции 172
— мера 163, 165, 183
Сродство реакции 168, 177, 181, 244, 247, 252
— среднее 181, 182
— стандартное 244, 252
— термодинамическое 160, 163, 166, 174, 181, 182
— химическое 163—165, 167, 174, 182, 248, 250, 251, 252
— — парциальное молярное 175
— — полный дифференциал 177
— — стандартное 248
Стабильность
— системы 222
— фазы 222
Статистическая
— сумма Л 7, 18
— вес 129

— сильных электролитов 380
— статистическая 17
— теплоемкости
— — квантовая 65—81
— — кристаллов 73, 81
— — — Дебая 81
— — — Эйнштейна 81
— термодинамического сродства 160, 164, 166
— химическая Д. И. Менделеева 381
— электролитической диссоциации 365, 366, 381, 388
— электрической проводимости 401
— электростатическая 412
Тепловая машина 46, 88—90, 98—103
— Карно 106
— — необратимая 99—101, 106
— — обратимая 88, 98—102, 106
Тепловое движение 82
Тепловой эффект 62, 185
Теплоемкость 25, 29, 32, 38, 44, 59—68, 79-83, 96, 113, 118, 120, 145, 148, 188, 189, 190, 192, 250, 272
— атомная 69—71
— газа 32, 65, 69
— — двухатомного 67
— жидкости 60, 68
— зависимость от температуры 63—81, 148
— идеального газа 63
— — молярная 64
— изобарическая 29, 84
— изохорическая 29, 44, 84
— интегральная 83
— истинная 29, 116
— кристаллов 68, 79, 84
— молярная 29, 39, 69, 68, 118, 187. 191
— одноатомного кристалла 78
— пара 60
— парциальная молярная 39, 59, 176, 177, 312
— системы 169
— составляющая 83, 84, 87
— средняя интегральная 83
— твердых тел 61, 69, 70, 72
— удельная 187
— химического соединения 69
Теплообмен 6—8, 20, 27, 30, 44, 116, 151, 167
Теплопроводность 27
Теплород 105
Теплота 5, 8, 25, 27, 29, 31, 36—39, 42, 43, 46—49, 53, 54, 57, 59, 98—101, 106, 109, 111, 113, 119— 123, 127, 140—146, 164, 166, 189, 249, 250
— агрегатных превращений 122, 188, 191
— адсорбции 336, 339—340, 350, 353, 354
— — чистая 340, 341
— гидратации 365
— диссоциации 381
— дифференциальная 352
— — адсорбции 352, 353
— изотермическая 40
— испарения 57, 60, 120, 122, 124, 235, 266, 270, 318, 362
— кипения 270
— компенсированная 108—167
— конденсации 339, 340
— молярная 309, 312, 314, 318
— нейтрализации 381
— некомпенсированная 108, 412, 168, 169, 173
— отрицательная 37, 103
— парциальная молярная 238, 239
— переноса 315, 316, 426
— плавления 57, 61, 125, 266, 270, 300, 321, 322
— поглощения 426
Теплота положительная 37, 103, 123
— превращения 57, 191
— приведенная 103, 104, 106

— разбавления 58
— растворения 57, 58, 390
— — интегральная 58
— расширения 147, 300
— реакции 49, 50, 55, 58, 59 112 164, 167, 169, 177, 251, 314
— — зависимость от температуры 58
— — некомпенсированная 167
— — стандартная 63
— сгорания 55, 146, 147, 169
— скрытая 118, 120, 123
— — агрегатного превращения 122
— — парообразования 121
— — плавления 123
— — удельная 120
— смачивания 354
— смешения 57, 58, 326
— — дифференциальная 58
— сольватации 57, 58
— сублимации 57, 61, 266, 300
— термохимическая 49
— фазовых превращений 272
— электрохимической реакции 427
Термодинамика 18, 30, 31, 44, 50, 52, 56, 90, 105, 109, 111, 136, 147, 150, 164, 243, 252, 254, 277, 285, 321, 381
— геометрическая 254, 280, 286, 289, 291, 292
— растворов 155, 193, 300, 324
— статистическая 126, 251, 302
— химическая 6, 18, 49, 131, 151, 167, 173, 225, 255
—электрохимических систем 412
Термонейтральность 381
Термохимия 49—50, 142
Точка
— замерзания 313, 320
— кипения 125, 311, 314
— — идеального раствора 311
— — раствора 312
— — чистого раствора 312
— критическая 17, 265, 266
— нонвариантная 267
— плавления 68, 255, 265, 266, 273, 287, 314
— превращения 273
— сопряженная 275, 289
— тройная 258, 265—267, 270—273
— фигуративная 254, 265, 274, 275, 285, 286
Угол смачивания 346
Удельная
— электрическая проводимость 369, 370—372, 402
Уравнение 122
Уравнение адиабаты 44, 48
— адсорбции 356
— адсорбционное Гиббса 351, 355, 356
— Бьеррума 317
— Ван-дер-Ваальса 14, 16, 228, 229, 354, 356
— Вант-Гоффа 247, 249, 375
— Габера 252
— Генри 366
— Гиббса 210, 215, 228
— Гиббса—-Гельмгольца 186, 249, 251, 315, 321, 390, 425
— Гиббса-Дюгема 301, 316, 317, 329
— двухфазного равновесия 228
— дифференциальное
— — Ван-дерЛЗаальса — Сторонника 230, 240, 326
— Дюгема—Маргулес.а 317, 320
— закона Оствальда 378
— изобары 248, 251, 314
— изотермы 44, 247
— —- адсорбции 336, 356, 357
— — БЭТ 339—341
— — Генри 333, 335
— — Лэнгмюра 335, 337, 340
— — химической реакции 244
— изохоры 248,. 249, 250, 251
— Карно 103
— Кирхгофа 58, 59, 60, 61, 321

— Клапейрона 14, 19, 41—44, 52, 246, 253
— Клапейрона—Клаузиуса 120—123, 229, 239, 240, 266, 269, 270
— Кольрауша 372, 374
— Майера 188
— Монтгомери 64
— объединенное первого и второго начала 341
— Ома 401
— Онзагера 410
— первого начала 49, i!07
— Пуансона 391!, 418
— состояния 17, 19, 93, 115, 122, 255, 356
— — Бертло 16
— — Битти—Бриджмена 17
— — вириальное 16, 18
— — жидкостей 17
— — идеального газа, основное 18, 19, 56, 122, 188
— — монослоя 354
— — реального гава Л4, 17
— — системы 195
— — термическое 9, 18, 115
— — термодинамическое 115
— фазы 195, 268
— — частное 276
— Хилла 357
— Штерна 420
— Эренфеста 271
Условия 318, 321, 329, 337, 341, 342
Условия адиабатичности 198
— гетерогенного равновесия 208
— граничные 393, 395
— изобарические 232, 233, 240
— изоляции 196
— изотермические 108, 232, 233, 240
— минимума 342
— непрерывности 396
— парциальные молярные 22
— постоянства энтропии 197, 198
— равенства составов 237
— равновесия 201, 203, 204, 225, 228, 240, 311, 312, 341
— — гетерогенных систем 223, 341
— — механического 344
— — системы 203, 240
— — термодинамического 196, 202, 341—343
— — термодинамической системы 211
— — фазового 201, 202, 223, 229, 308
— — химического 201, 208, 240, 382, 385
— равного распределения 204, 209
— стандартное 56, 322
— устойчивости
— — гетерогенной системы 222
— — равновесия 225
— электронейтральности 402
Учение о гетерогенных равновесиях 193
Фаза 193—195, 214, 221, 229, 230, 254, 255, 259, 263, 266—269, 276, 279, 281, 285, 287—289,-292, 293, 296, 314, 315, 323, 327, 331, 343, 345, 349, 359, 360, 412, 413—416
— диспергированная 214
— жидкая 126, 256—263, 257, 268, 279, 281, 282, 284, 286, 291—295, 311, 331, 346, 348, 359, 412, 422
— изоморфная 296
— конденсированная 122, 183, 243, 253, 259, 308
— критическая 264
— макроскопическая 214
— недиспергированная 214
— неидеальная 323
— неустойчивая 234
— однородная 195, 261, 331, 341, 343
— образующаяся 279
— объемная 341—344, 354, 355
— паровая 124, 237, 256, 257, 267, -

268, 308
— поверхностная 341
— превращающаяся 279, 281, 290, 291
— промежуточная 268, 294, 295
— равновесная 270, 274, 276, 277, 285, 288, 289, 291, 344
Фаза самостоятельная 293
— сопряженная 275, 278
— сосуществующая 194, 235, 240, 263, 271, 274, 277, 282, 312, 314
— стабильная 215, 258
— твердая 126, 256—258, 262—265, — 267, 268, 273—276, 279—282
— устойчивая 279
Фазовое поле 265
Фазовый переход 123, 230
Фактор
— Больцмана 396
— емкости 346
— интенсивности 20. 27, 28, 151, 341, 342
— экстенсивности 27, 28
Формула
— адсорбционная Гиббса 348
— Больцмана 130, 131
— Вальдена 372
— Дебая 192
— Джонса и Дола 372
— Кирхгофа 62, 63, 250, 312
— Клапейрона—Клаузиуса 269
— Майера 42, 43
— Нернста 422
— Нернста—Линдемана 72
— объединенная первого и второго начала 113
— Планка—Эйнштейна 67
— Стерлинга 130
— Трутона 124
Фугитивность 159, 160, 242, 308, 309
Функция 58, 128, 131—141, 149, 151, 154, 159, 173, 177, 179, 180, 190, 242, 251, 255, 303, 383
— аддитивная 304
— брутто-состава 295
— Гиббса 257
— давления 9, 58, 145, 302, 315, 323
— — парциального 159
— Дебая 77—79
— линейная 153, 327, 380
— молярных долей 259, 260
— нулевого порядка 176
— обобщенных координат 217
— однородная 153, 175
— Планка—Эйнштейна 67, 68
— радиального распределения 18
— распределения по частотам 73—76, 81
— смешения 302, 304, 324
— — молярная 304
— — парциальная молярная 304
— состояния 8, 27, 33, 35, 109—113, 131—133, 135, ,137, 139, 142
— тепловая 35
— Гиббса 134, 135
— теплоемкости 62
— термодинамическая 111, 131—133, 136—142, 181, 182, 254, 255
Функция характеристическая 131—134, 137—140, 147—155, 390
— химических потенциалов 174
— энергии 186
— — внутренней 186
— — избыточной 324—326
— — свободной 186
Хемосорбция 334
Химическая
— работа 247
— реакция 242, 244, 247, 248, 251, 253, 322, 323
— — изотерма 247, 248
Химический потенциал 241, 242, 277, 301, 302, 317, 342
— зависимость от давления" 302
— зависимость от концентрации 302

— стандартный 302
Химическое сродство 112
Холодильная машина 88
Цепь (электрохимическая) 413, 414, 423
— водородно-кислородная 435
— гравитационная 432
— концентрационная 433
— амальгамная 433
— — 1-го и 2-го рода 434, 435
— простая 435
— сложная 435
— с переносом 435
— типы 432
— физическая 432
Цикл 98—101, 111
— бесконечно малый 104
— Карло 45—49, 88, 94, 102—105, 142, 120, 189
— — бесконечно малый 120
— — обратимый 120, 121
— круговой 98, 104
— необратимый 106—112
— нестатический 110
— обратный 101, 103—112
— произвольный 104
— термодинамический 106
— элементарный 104
Числа
— переноса 368, 369
— — истинное 369
— — кажущееся 369
— степеней свободы 256
— Фарадея 361, 368, 418
Шкала
— водородная 415
— газового термометра 102
— Идеально газовая 31
— Кельвина 12
Шкала температур 31, 102
— абсолютная 98, 102
— термодинамическая 98, 102
Эквивалент
— механической теплоты 25, 36
— электрохимический 362, 403, 409
Электрод 360, 361, 366—372, 416 419, 421, 423, 429, 435
— водородный 415,. 427-432
— второго рода 430, 431
— газовый 424, 430, 431
— жидкий 432
— каломельный 431, 432
— металлический 430, 432
— обратимый 423, 431, 436
— окислительно-восстановительный 432
— первого рода 430
—— положительный 434
— поляризации 372
— ртутный 422, 431, 433
— сравнения 431
— стандартный 414, 427, 429
— типы 430
— третьего рода 430, 432
— хингидронный 433
Электродвижущая сила 364, 412— 414, 423, 427, 429, 433—435
— зависимость от концентрации 429
— — от температуры 426
— измерение 430
— определение 427
— стандартная 424
— температурный коэффициент 425, 426
Электролиз 359—362, 366, 412
Электролит 359—363, 366—371, 374— 380, 364—387, 396, 400, 401, 407, 409, 412, 419, 427, 431, 435, 432
— водный раствор 360
— бесконечно разбавленный 373, 401, 403, 407, 410
— бинарный 376—378, 385—387, 418
— конденсированный 374
— концентрированный 366, 417, 422

— недиссоциированный 384
— полностью диссоциированный 385, 387, 389
— разбавленный 356, 371, 372, 375, 379, 400, 410
— раствор 361—366, 375, 389, 390, 399—404, 411, 415, 416, 420, 423, 430, 431
— растворенный 370, 371, 397, 406
— реальный 387
— сильный 307, 364, 366, 372, 379, 380, 384, 387, 397, 398
— слабый 364, 366, 374, 378
— сложный 369, 376, 377
Электронейтральность 82, 369—370, 373, 374, 377—379, 404, 409—412, 436
— раствора 392
Электрическая проводимость 366
— зависимость от концентрации 373, 410
— — напряжения 411
— — частоты 412
— молярная 403, 410, 412
— раствора 372
— удельная 372
— эквивалентная 371, 374, 384, 401, 403, 409, 411
— — предельная 372, 373, 401
Электросинтез 360
Электрохимия 359, 360
Электрохимическая реакция 361, 423—429, 432
— анодная 361, 362
— катодная 361, 362
Электрохимическая ячейка 361
Элемент
— водородно-кислородный 435, 432
— гальванический 359, 360, 423, 426—430, 435
— Даниэля—Якоби 432
— Леклаяше 436
— концентрационный 435
— нормальный Вестона 430
— стандартный 430
— электрохимический 425, 430
Энантиотропия 273
Энергия 6, 8, 15, 25—28, 32, 35, 36, 46—49, 63, 66, 69, 87, 90—97, 106, 106, 111, 139, 141, 149, 151, 164, 196, 199, 270, 327, 353, 426
— адсорбции 419
— активации 332
— взаимодействия 327, 340, 341, 396
— взаимоо-бмена 328, 330
— виды 32, 36, 251
— внутренняя 26—37, 40, 44, 50, 52, 58, 59, 70, 90, 92, 113—115, 127, 132—134, 140—142, 146, 148, 150, 151, 166
— изменение 97
— иона 391
— испарения 308
— кинетическая 8, 26, 32—34, 63, 127, 129, 396
— колебательная 68, 72, 73, 78, 79
— кристаллической решетки 58
— механическая 106
— молекул 308
— осциллятора 70
— поверхностная 343, 344, 346
— (потенциальная 26, 32, 33, 35, 70, 95, 332
— превращения 359, 434
— раствора 328
— свободная 351, 390 s
Энергия свободная Гельмгольца 135. 136, 138, 140—143, 164, 165, 182—185, 198
— — Гиббса 136, 137, 141, 153, 157, 165, 166, 183
— — парциальная молярная 153
— связанная 186
— связи 16, 336, 416
— системы 70, 164, 327
— тепловая 49, 63

— формы передачи 27
— химическая 359, 412
— химической реакции 435
— электрическая 399, 419
Энтропия 87, 94—97, 103, 105, 106, 109, 111, 112, 116, 118, 127, 128, 130, 134, 135, 140, 150, 152, 164, 165, 167, 168, 172, 182, 183, 186— 190, 200, 201, 211, 217, 223, 258, 341, 342
— абсолютное значение 117, 182—183, 191
— адсорбции 360, 352, 354
— возрастание 164, 166, 167, 168
— газа 119, 130
— зависимость от температуры 116
— идеального газа 117, 118, 199
— избыточная 325, 327, 329, 343
— и вероятность 127, 128
— изменение 127, 128, 130, 167, 182, 326, 330
— изолированной системы 197
— как критерий направленности процесса 109, 112
— кипения 123
— молярная 123, 221, 228
— парциальная молярная 154
— плавления 123, 126
— поверхностная 343
— раствора 330
— связь с термодинамическими параметрами 113
Энтропия системы 111, 117, 148, 183-200, 202
— смешения 306, 307
— статистическое толкование 126
Энтальпия 305, 323, 425
— избыточная 325, 326—329
— изменение 323, 324
— молярная 328
— — средняя 306, 307
— парциальная молярная 306, 316
— смешения 305, 307, 330
— функция от давления и температуры 190
Эффект (ы)
— Вина 411, 412
— гидратации 421
— Джоуля—Томсона 34, 55
— дисперсионный 411, 412
— катафоретический 404, 409
— Мессбауэра 82
— объемный 233, 235
— растворения 229
— релаксационный 406, 409
— тепловой 49—58, 61, 62, 175, 176, 183, 190, 191, 230, 236, 248—251, 268, 306, 307, 330, 381, 426
— — образования пара 268
— — реакция 183
— — стандартный 56
— термоэлектрический 126
— фазовый 229
Явления
— поверхностные 195, 214
— электрострикции 400
— электрокапиллярные 420
— электрокинетические 420
Ящик Вант-Гоффа 245
Ячейка гальваническая 429

ПРЕДИСЛОВИЕ

В основу настоящего пособия по физической химии положен курс лекций, который автор читает студентам физико-химического факультета Московского института электронной техники. Специфика профиля инженеров, подготавливаемых в МИЭТ и других родственных вузах, побудила автора к созданию специального пособия, несмотря на то, что в настоящее время имеется несколько хороших учебников и учебных пособий по физической химии.

Эта специфика состоит в том, что такие вузы, как МИЭТ, МИФИ, МФТИ и др., даже для технологических специальностей отличаются повышенным уровнем математической подготовки и наличием в учебных планах солидного курса теоретической физики. Это позволяет, с одной стороны, шире использовать язык формул, с другой — усилить отдельные части курса и, в частности, уделить более серьезное внимание химической термодинамике и основам учения о фазовых равновесиях, учитывая исключительно возросшую роль этих разделов науки в технологии производств электронной техники и в особенности микроэлектроники, за счет исключения таких разделов, как строение вещества, статистическая механика, и некоторых других.

При рассмотрении учения о фазовых равновесиях автор стремился раскрыть термодинамическую сторону проблемы и показать теоретически происхождение фазовых диаграмм, широко используемых при развитии физико-химических основ легирования полупроводников и металлов. При этом не рассматриваются их геометрический строй и вопросы кристаллизации сплавов различного состава, что подробно изучается в курсах материаловедения. Существенное внимание в книге уделено теоретическим основам электрохимии, так как она, с одной стороны, играет важную роль в отдельных процессах технологии электронной техники и микроэлектроники, а с другой — приобрела за последние два десятилетия исключительное значение в раскрытии механизмов поведения примесей в полупроводниках.

Многолетняя практика преподавания физхимии в вузе убедила автора в том, что неясность или недоказанность того или иного положения, и особенно математического выражения, приводит к слабому восприятию всего раздела, с ним связанного. Поэтому в данном пособии всегда дается вывод каждого положения и формулы, каждое положение либо формула является следствием предыдущих и практически отсутствуют недоказанные положения.

Вместе с тем пособие имеет все же ограниченный объем, в связи с чем его название, а также названия отдельных разделов и глав начинаются со слова *основы*, которое означает, что рассматривается лишь принципиальная сущность соответствующих положений.

Автор стремился отразить основные достижения физической химии, в связи с чем при написании книги наряду с классическими трудами Гиббса, Ван-дер-Ваальса, Планка и другими использовал новейшую литературу по этой тематике. Краткий перечень использованной литературы, которая одновременно и рекомендуется для более углубленной проработки отдельных разделов, приведен в конце книги. Автор отдает себе отчет в том, что предлагаемая книга не свободна от недостатков. Все замечания и пожелания, направленные на ее улучшение, будут им приняты и учтены при дальнейшей работе над книгой.

Автор считает приятным долгом поблагодарить члена-корреспондента АН СССР профессора Я. И. Герасимова за обсуждение общего плана книги, а также профессоров В. Б. Уфимцева, А. Я. Шаталова и И. К. Маршакова за критический разбор рукописи.

При написании пособия существенную помощь автору оказала канд. хим. наук Л. М. Павлова, в написании последней главы принял участие канд. хим. наук А. Л. Ломов, за что автор приносит им свою глубокую признательность. Наконец, автор благодарен Л. И. Этажовой, В. И. Красиной и Н. А. Зеленцовой за труд по оформлению рукописи и графического материала.

Автор

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

ГЛАВА I
ОБЩИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1. Некоторые общие замечания. Термодинамические системы и их классификация

Термодинамика исторически возникла как учение о тепловых машинах. В дальнейшем, когда выявилось, что ее основные положения имеют принципиальное значение, термодинамика сформировалась в самостоятельную фундаментальную научную дисциплину, которая изучает взаимные превращения теплоты, работы и различных видов энергии.

Термин *термодинамика* был впервые введен Вильямом Томсоном (1854), который истолковывал его как синоним понятий «теплота» и «работа». Это важно отметить в самом начале, при определении основных понятий термодинамики, поскольку из ее названия может сложиться представление, что она изучает неравновесные состояния и характеризует динамику процесса, тогда как на самом деле она рассматривает равновесные состояния и в этой связи ее скорее следует называть термостатикой.

Термодинамика как наука отличается рядом особенностей, главные из которых следующие:

а) это наука дедуктивная, так как исходя из немногочисленных общих положений, применяемых к конкретным частным явлениям, она получает определенные соотношения, относящиеся только к данному явлению;

б) термодинамика имеет дело с макроскопическими величинами, которые могут быть найдены на опыте либо рассчитаны на основе опытных данных;

в) термодинамика рассматривает процессы вне зависимости от времени и пространства; она не касается скорости и пути течения процесса, так как изучает процесс на основе представления о макроскопическом равновесии.

Благодаря этим особенностям термодинамика как метод может быть широко использована в самых различных областях для

установления взаимных связей между явлениями и обобщения получаемого экспериментального материала.

Распространение этого метода на изучение химических реакций и процессов с учетом их специфики привело к выделению самостоятельного раздела данной дисциплины, получившего название *химической термодинамики.* В результате химических реакций, сопровождающих и определяющих течение химических процессов, происходят глубокие изменения физико-химических свойств взаимодействующих веществ при одновременном выделении либо поглощении тепла. С целью оптимального осуществления хода химического процесса необходимо знать общие законы, определяющие превращения энергии при химическом взаимодействии веществ.

Таким образом, химическая термодинамика представляет собой раздел общей термодинамики, который, однако, оказал существенное влияние на развитие термодинамического метода в целом, поскольку именно в химической термодинамике было раскрыто фундаментальное значение изменения химического состава как одного из важнейших факторов, определяющих поведение и состояние вещества в конкретных условиях.

Прежде чем перейти к изложению основ химической термодинамики, необходимо дать определение исходных понятий и объекта приложения термодинамического метода — термодинамической системы; учитывая многообразие условий существования материальных тел и их специфику, термодинамические системы необходимо классифицировать.

Итак, *система* — это мысленно выделенная из среды совокупность материальных объектов. Система, в которой происходит материальный обмен между составляющими ее объектами (массообмен либо теплообмен), называется *термодинамической системой.* Следует подчеркнуть, что термодинамическая система является макроскопической.

Система имеет точные пространственные границы, отделяющие ее от окружающей среды. Границами системы могут служить реальные физические поверхности раздела или воображаемая математическая поверхность. Система может быть однородной или неоднородной, причем в последнем случае макро- и микронеоднородной (либо состоящей из отдельных однородных тел, либо имеющей непрерывно изменяющуюся степень однородности, например градиент концентрации).

С физико-химической точки зрения состав системы целесообразно выражать отношением числа молей каждого вещества к общему числу молей всех составляющих систему веществ. Если система содержит n_1 молей вещества A_1, n_2 молей вещества A_2 и т. д., то молярная доля, например, i-го вещества определяется из выражения

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{k} n_i}. \qquad \text{(I.1)}$$

Очевидно, что

$$\Sigma x_i = 1. \qquad (I.2)$$

В зависимости от степени защищенности систем от окружающей среды различают изолированные, закрытые и открытые системы.

Системы, совершенно не взаимодействующие с окружающей средой, называются *изолированными.*

Системы, которые не обмениваются со средой частицами (атомами, молекулами, ионами) образующих их веществ, но взаимодействуют с окружающей средой иным путем, например посредством теплообмена, механической работы, излучения, называются *закрытыми.*

Системы, обменивающиеся с окружающей средой частицами составляющих их веществ, называются *открытыми.* Открытая система может обмениваться со средой частицами всех веществ, образующих систему, или частицами только некоторых из них.

§ 2. Термодинамические параметры состояния системы. Уравнение состояния. Термические коэффициенты

Термодинамические параметры состояния системы. Состояние системы может быть определено совокупностью ее свойств. Все величины, характеризующие какое-либо макроскопическое свойство рассматриваемой системы, называются *термодинамическими параметрами.* Различают внешние и внутренние параметры. *Внешние* параметры — макроскопические величины, которые определяются взаимоотношением внешних тел по отношению к данной системе. *Внутренние* параметры определяются взаимодействием и состоянием частей, составляющих данную систему.

Свойства системы связаны между собой строго определенным образом. Опытом установлено, что для однозначной характеристики данной системы в данных условиях необходимо задать лишь некоторое число определенных термодинамических параметров. Те параметры, которые выбраны, чтобы описать состояние системы, называются *независимыми,* остальные рассматриваются как *функции независимых параметров.* Первоначальный выбор независимых термодинамических параметров может быть любым, но если он уже сделан, то его нельзя произвольно менять в процессе решения задачи, и поэтому все переходы от одной совокупности независимых параметров к другой нужно производить в соответствии с имеющимися для этого математическими правилами.

Независимыми термодинамическими параметрами чаще всего выбирают параметры, поддающиеся непосредственному измерению, например температуру, давление, молярный или удельный объем, концентрацию и т. д.

Температура — один из важнейших термодинамических параметров. Она характеризует тепловое состояние данного тела или системы. Установлено, что при соприкосновении двух тел теп-

лота переходит от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой. Понятие *теплота*, количество теплоты — энергетическая характеристика процесса теплообмена, измеряемая количеством энергии, которое получает или отдает в этом процессе тело или система. Температура равновесной системы характеризует интенсивность теплового движения микрочастиц, образующих систему. Для количественного определения температуры пользуются какими-либо физическими свойствами так называемого термометрического вещества, которые удобны для измерения и изменение которых связано с изменением температуры, чаще всего — изменением объема. Эмпирическая шкала температур зависит от природы термометрического вещества, вещества стенок термометра и т. п. Поэтому измеряемая на опыте температура является относительной величиной.

Совершенно не зависит от свойств термометрического вещества *абсолютная термодинамическая температура* (см. далее, с. 102).

Давление — также важнейший параметр состояния. Оно зависит лишь от внутренних свойств изучаемой системы, характеризует взаимодействие системы с внешней средой и определяется отношением силы, равномерно распределенной по нормальной к ней поверхности, к площади этой поверхности. Единица давления — паскаль (Па). Давление газа с молекулярно-кинетических позиций определяется натиском молекул на стенки заключающего этот газ сосуда и, следовательно, зависит от кинетической энергии их теплового движения.

Объем характеризует макроскопическое свойство системы и, следовательно, также является параметром состояния. Свойства тел могут характеризоваться удельным (объем единицы массы) либо молярным (объем одного моля) объемом.

Уравнение состояния. Если ограничиться изучением термодинамических свойств простой системы, т. е. не принимать во внимание влияние внешних силовых полей, например гравитационного, электростатического или магнитного, и, кроме того, предположить, что система находится в покое, то состояние ее совершенно однозначно определится тремя величинами: объемом V, давлением p и температурой T. Следовательно, объем, давление и температура связаны между собой некоторой зависимостью, которая в самом общем виде выражается уравнением

$$f(p, V, T)=0. \qquad (I.3)$$

Уравнения, связывающие между собой параметры состояния, называются *уравнениями состояния*. Соотношение (I.3) — *термическое уравнение состояния*. В этом уравнении f — функция состояния, которую нужно определить. Графически термическое уравнение состояния может быть выражено некоторой поверхностью в координатах p—V—T, которая называется *термодинамической поверхностью* (рис. 1). Каждое состояние системы изображается некоторой точкой (точка a, рис. 1), лежащей на термодинамической поверхности и называемой *фигуративной точкой*. При изме-

нении состояния фигуративная точка перемещается по термодинамической поверхности, описывая некоторую кривую *ab*, все точки которой лежат на этой поверхности.

Заметим, что термодинамические параметры характеризуют лишь то состояние, в котором система находится в данный момент, и не дают представления о ее предшествующих состояниях. Отсюда вытекает весьма важное следствие: *при переходе системы из одного состояния в другое изменение ее свойств не зависит от способа перехода, а определяется лишь начальным и конечным ее состоянием, т. е. термодинамическими параметрами в этих двух состояниях.* Таким образом, изменение состояния системы можно характеризовать, рассматривая лишь ее исходное и конечное состояния.

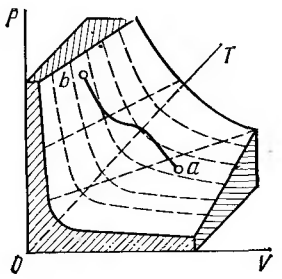

Рис. 1. Термодинамическая поверхность идеального газа

Утверждение независимости изменения свойств от способа перехода математически выразится следующим положением: бесконечно малое изменение свойства является полным дифференциалом. Например, на основании (I.3) объем системы можно выразить как функцию температуры и давления:

$$V=f(p,\ T). \tag{I.4}$$

Продифференцируем это выражение:

$$dV=df(p,\ T)=\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT. \tag{I.5}$$

Действительно, на основании (I.5) бесконечно малое изменение объема является полным дифференциалом. Полное изменение свойства при переходе из состояния *1* в состояние *2* определяется суммой из бесконечно малых изменений на бесконечно малых отрезках, т. е.

$$\Delta V=\int_1^2 dV=\int_1^2 df(p,\ T). \tag{I.6}$$

Как известно, интеграл от полного дифференциала не зависит от пути интегрирования. Справедливо и обратное утверждение: если изменение какой-либо величины не зависит от пути превращения, то эта величина является свойством системы, а ее дифференциал — полным.

Термические коэффициенты. Как уже отмечалось, параметры состояния системы p, V и T связаны между собой с помощью термического уравнения состояния. Найдем соотношение между частными производными этих параметров. Решим уравнение состояния относительно какого-либо параметра, например давления:

$$p=f'(V,\ T). \tag{I.7}$$

Данное рассмотрение предполагает, что состав и масса системы постоянны. Дифференцируя (I.7), получаем в общем случае

$$dp=\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT. \tag{I.8}$$

Если ввести условие постоянства объема, то получим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=-\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}, \tag{I.9}$$

где $(\partial V/\partial T)_p$ является также частной производной в связи с наложенным условием постоянства давления. После преобразования получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p=-1. \tag{I.10}$$

Уравнение (I.10) можно назвать *дифференциальным уравнением состояния.* Оно имеет общий характер: аналогичные выражения могут быть получены для любых трех переменных, связанных функциональной зависимостью. Каждая из трех частных производных, входящих в уравнение (I.9), имеет вполне определенный физический смысл. Так,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\equiv\alpha V_0, \tag{I.11}$$

где α — коэффициент термического расширения тела при постоянном давлении, а V_0 — объем однородной системы при некоторой стандартной температуре T_0. Далее:

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\equiv\beta V'_0, \tag{I.12}$$

где β — коэффициент изотермического сжатия; V'_0 — объем однородной системы при стандартном давлении p_0 и любой заданной для изотермического сжатия температуры. И наконец,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\equiv\gamma p_0, \tag{I.13}$$

где γ — термический коэффициент давления при постоянном объеме, а p_0 — стандартное давление.

Величины α, β и γ называются термическими коэффициентами. Они, вообще говоря, являются, в свою очередь, функциями объема, давления и температуры и только для идеальных газов представляют постоянные величины. Взаимная зависимость между ними может быть определена подстановкой значений частных производных из равенств (I.11)—(I.13) в формулу (I.9). Тогда получим

$$\frac{\beta V'_0\gamma p_0}{\alpha V_0}=1. \tag{I.14}$$

Величины V_0 и V'_0 для твердых тел и жидкостей при обычных температурах близки, следовательно, их можно сократить. Тогда

$$\frac{\beta\gamma p_0}{\alpha}=1. \tag{I.15}$$

Найдем зависимости между коэффициентами термического расширения α и изотермического сжатия β. Напишем тождество:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial T\partial p}=\frac{\partial^2 V}{\partial p\partial T} \quad \text{или} \quad \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

и, принимая во внимание соотношения (I.11) и (I.12),

$$\frac{\partial\alpha}{\partial p}+\frac{\partial\beta}{\partial T}=0, \tag{I.16}$$

т. е. если коэффициент изотермического сжатия увеличивается при повышении температуры, то коэффициент термического расширения тела уменьшается с повышением давления, и наоборот, если $\partial\beta/\partial T<0$, то $\partial\alpha/\partial p>0$.

§ 3. Идеальный газ. Газовые законы и уравнение состояния. Реальные газы

В качестве примера простой системы может служить *идеальный газ* — система совершенно не взаимодействующих частиц. Для описания поведения идеального газа необходимо знать лишь два из трех параметров состояния, так как третий параметр будет определен из термического уравнения состояния.

При исследовании поведения различных газов, близких по своим свойствам (в определенных условиях) к идеальному, были установлены основные закономерности, связывающие между собой параметры состояния и получившие название газовых законов.

Закон Бойля — Мариотта. В 1659 г. Роберт Бойль обнаружил, что *произведение давления на объем при неизменной температуре есть величина постоянная* (1662). Спустя 10 лет (1672) этот закон был открыт Мариоттом. Итак:

$$pV=\text{const} \tag{I.17}$$

или

$$\frac{p_1}{p_2}=\frac{V_2}{V_1} \tag{I.18}$$

Если учесть, что плотность газа — величина обратно пропорциональная его объему, то закон Бойля — Мариотта можно сформулировать следующим образом: *плотность газа при данной неизменной температуре пропорциональна давлению.*

Закон Гей-Люссака — Шарля. В 1802 г. Гей-Люссаком и Шарлем был открыт еще один важнейший газовый закон: *при неизменном давлении объем газа увеличивается при возрастании температуры,* т. е.

$$V=V_0(1+\alpha t). \tag{I.19}$$

Кроме того, Гей-Люссак, проводя опыты с различными газами, обнаружил, что повышение температуры на 1°С приводит к увеличению объема (при неизменном давлении) приблизительно на $^1/_{273}$ первоначального объема, т. е. коэффициент α в уравнении (I.19) равен $^1/_{273}$ (согласно новейшим измерениям $\alpha=1/273{,}16$). Следовательно:

$$V=V_0\left(1+\frac{t}{273{,}16}\right), \tag{I.20}$$

где V_0 — объем газа при 0°С. Из уравнения (I.20) следует, что если понизить температуру t до —273,16°С, объем газа V_0 станет равен нулю*, а при ее дальнейшем понижении должен стать отрицательной величиной. Поэтому Томсон (лорд Кельвин) предложил принять эту температуру за абсолютный нуль и от него вести отсчет температур по шкале, которую в его честь назвали шкалой Кельвина. Следовательно,

$$T\text{K}=t°\text{C}+273{,}16. \tag{I.21}$$

Подставляя (I.21) в (I.20), получаем

$$V=k'T \tag{I.22}$$

или

$$\frac{V_1}{V_2}=\frac{T_1}{T_2}. \tag{I.23}$$

Сравнивая (I.18) и (I.23), получим

$$\frac{p_2}{p_1}=\frac{T_1}{T_2}. \tag{I.24}$$

На основе законов Гей-Люссака — Шарля и Бойля — Мариотта было получено первое уравнение состояния идеального газа, связывающее все три параметра: температуру, давление и объем.

Осуществим последовательный переход от одного состояния газа, которое характеризуется параметрами p, v, T, к другому с параметрами p_1, v_1, T_1 в две стадии. Здесь v — молярный объем. Изменим сначала давление от p до p_1 при постоянной температуре T, а затем температуру от T до T_1 при постоянном давлении p_1.

В соответствии с законами Бойля — Мариотта и Гей-Люссака

$$\frac{pv}{T}=\frac{p_1v_1}{T_1}=\text{const}=R \tag{I.25}$$

или

$$pv=RT, \tag{I.26}$$

где R — величина, которая не зависит от p, V, T, но может зависеть от количества молей данного газа. Чтобы исключить влияние

* В действительности же объем не может стать равным нулю, так как еще до достижения температуры —273,16°С произойдет сжижение газа и закон Гей-Люссака — Шарля утратит свою силу.

этого фактора, уравнение (I.26) преобразуется к виду, справедливому для любого числа молей:

$$pV=nRT, \qquad (I.27)$$

где n — число молей газа; V — объем n молей, а коэффициент R относится к одному молю газа.

Уравнение (I.27) является основным уравнением состояния идеального газа. Оно называется *уравнением Клапейрона.* Входящая в уравнение (I.27) постоянная R называется *универсальной газовой постоянной.*

Еще один важнейший газовый закон, который позволяет определить величину R, был открыт Авогадро (1811). Закон Авогадро формулируется следующим образом: *в равных объемах двух различных газов при одинаковых давлении и температуре содержится равное число молекул.* Этому закону подчиняются только идеальные газы. Согласно закону Авогадро, объем одного моля идеального газа при 0°С и атмосферном давлении равен 22,414 л.

Число молекул в одном моле идеального газа называется постоянной Авогадро и составляет $6{,}023\cdot10^{23}$. Учитывая закон Авогадро, можно вычислить значение универсальной газовой постоянной R:

$$R=\frac{p_0v_0}{T_0}=8{,}31431 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{град)}.$$

Закон Дальтона. В 1800 г. Дальтон сформулировал закон для смеси газов, выведенный на основе основных газовых законов: *общее давление смеси газов равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь. Общее число молей газа в смеси равно сумме чисел молей отдельных газов:*

$$n=n_A+n_B+n_C+\ \ldots\ . \qquad (I.28)$$

Умножив это выражение на RT/V, получим

$$p_{общ}=p_A+p_B+p_C+\ \ldots\ . \qquad (I.29)$$

Из закона Дальтона следует, что *доля общего давления, приходящаяся на данный газ, равна той доле, которую составляет число молей этого газа от общего числа молей смеси.* На самом деле, учитывая уравнение Клапейрона, имеем

$$\frac{p_A}{p_{общ}}=\frac{n_A}{n}=x_A, \qquad (I.30)$$

где x_A — молярная доля газа А.

Определение молекулярной массы газа. Плотность газа — это масса одного литра этого газа в граммах. Определив массу данного объема газа взвешиванием его при определенных температуре и давлении и пользуясь законом Авогадро, можно найти его молекулярную массу. Число молей газа

$$n=m/M, \qquad (I.31)$$

где m — масса газа; M — его молекулярная масса. С учетом (I.31) уравнение Клапейрона примет вид

$$pV=\frac{m}{M}RT, \tag{I.32}$$

откуда

$$M=\frac{mRT}{pV}. \tag{I.33}$$

Уравнение (I.33) используется для определения молекулярной массы разными методами.

Анализ поведения реальных газов показал, что оно в той или иной степени отклоняется от поведения идеальных газов, описываемого уравнением Клапейрона. Эксперименты показали, что реальные газы при низких давлениях более сжимаемы, чем идеальный газ, а при высоких давлениях менее сжимаемы.

Уравнение состояния реального газа. Ван-дер-Ваальс (1879) высказал предположение, что при низких давлениях тенденция к увеличению сжимаемости обусловлена взаимным притяжением молекул газов, что дает как бы дополнительное давление p (внутреннее давление), пропорциональное плотности газа. Рассмотрим элемент объема. Давление p' пропорционально плотности наружного притягиваемого слоя газа и внутреннего, притягивающего внешний слой, т. е.

$$p'=kd_1d_2, \tag{I.34}$$

где d_1 и d_2 — плотности наружного и внутреннего слоев молекул; k — фактор пропорциональности. Но $d_1=d_2$, следовательно,

$$p'=kd^2. \tag{I.35}$$

Плотность газа обратно пропорциональна объему, поэтому

$$p'=\frac{a}{v^2}, \tag{I.36}$$

где a — некоторая константа, характеризующая природу вещества.

При очень высоких давлениях сжимаемости газа препятствует собственный объем молекул b, так как заметно уменьшается свободный объем, в пределах которого могут двигаться молекулы.

Если учесть эти поправки, то уравнение Клапейрона примет вид

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT, \tag{I.37}$$

а для n молей вещества

$$\left(p+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT. \tag{I.38}$$

Уравнение (I.38) называют *уравнением Ван-дер-Ваальса.*

Повышая давление, мы тем самым увеличиваем число столкновений между молекулами, в результате чего начинается сжижение газа. Однако для каждого газа существует так называемая

критическая температура, выше которой никакое увеличение давления не может привести к сжижению газа, поскольку энергия теплового движения частиц выше этой температуры превышает энергию связей между молекулами в жидкости. При критической температуре газ можно превратить в жидкость при определенном давлении, которое также называется *критическим*. Удельный объем жидкости или газа при критических температуре и давлении называют *критическим объемом*. Очевидно, при критических температуре и давлении плотности сосуществующих жидкости и газа одинаковы. При критической температуре плотности газа и жидкости становятся одинаковыми, в связи с чем жидкость может плавать над газом. Выше этой температуры различия между жидкостью и газом (паром) исчезают. Критическую температуру можно определить с большой степенью точности, наблюдая, например, исчезновение мениска, разделяющего жидкость и пар. Плотности при температурах, близких к критической, измерить весьма трудно. Существует эмпирическое правило прямолинейного диаметра (*правило Кальете и Матиаса*), которое удобно использовать для определения критической плотности, экстраполируя кривую d (рис. 2) до критической температуры. Согласно этому правилу средняя плотность сосуществующих жидкости и газа является линейной функцией температуры, т. е.

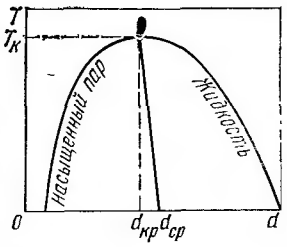

Рис. 2. Схема зависимости плотностей сосуществующих жидкости и пара от температуры (правило Кальете и Матиаса)

$$d_{ср} = \frac{1}{2}(d_ж + d_п) = A + Bt, \qquad (I.39)$$

где A и B — постоянные для данного вещества величины.

Зная критические параметры газа, можно определить значения констант a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса (I.38). Для этого подставив их значения в уравнение (I.37), получим

$$b = \frac{RT_к}{8p_к}, \qquad (I.40)$$

$$a = \frac{27R^2T^2_к}{64p_к}. \qquad (I.41)$$

Исходя из уравнения (I.37), Ван-дер-Ваальс создал «учение о соответственных состояниях», согласно которому для всех газообразных и жидких веществ должно быть справедливо приведенное уравнение состояния

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau, \qquad (I.42)$$

не содержащее явно ни одного коэффициента, который зависел бы от химической природы вещества. Здесь π, φ и τ — так называе-

мые приведенные параметры, вычисленные из соотношений $\pi = p/p_к$, $\varphi = V/V_к$, $\tau = T/T_к$. Конечно, уравнение (I.42) содержит индивидуальные характеристики вещества неявно, в виде критических величин.

Исследования многих газов показали, что и уравнение Ван-дер-Ваальса в ряде случаев их реального состояния не отражает, хотя и является одним из наиболее удачных не только для реальных газов, но и для многих жидкостей. Для решения задач повышенной точности используют либо поправки к уравнению Ван-дер-Ваальса, либо применяют другие уравнения, составленные на основе степенных рядов. Так, например, учитывая, что внутреннее давление при повышении температуры, вообще говоря, убывает, Бертло предложил уравнение состояния

$$\left(p + \frac{a}{v^2 T}\right)(v - b) = RT, \qquad \text{(I.43)}$$

справедливое для сравнительно небольших давлений. Для точного описания данных опыта в 1901 г. Каммерлинг-Оннес предложил так называемое вириальное* уравнение состояния вида

$$pv = RT\left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8}\right), \qquad \text{(I.44)}$$

которое построено с таким расчетом, чтобы всегда имелась возможность привести это уравнение к согласию с данными опыта простым вписыванием дополнительных членов без изменения формы уравнения. Уравнение (I.44) содержит 25 констант, так как коэффициенты B, C, D, E, и F являются функциями температуры вида

$$B = b_1 + b_2/T + b_3/T^2 + b_4/T^4 + b^5/T^6. \qquad \text{(I.45)}$$

Одним из примеров эмпирических уравнений состояния, которое хорошо отражает экспериментальные данные, является уравнение Битти — Бриджмена

$$pv^2 = RT\left[v + B_0\left(1 - \frac{b}{v}\right)\right]\left(1 - \frac{c}{vT^3}\right) - A_0\left(1 - \frac{a}{v}\right) \qquad \text{(I.46)}$$

или

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{\beta(T)}{v^2} + \frac{\gamma(T)}{v^3} + \frac{\delta(T)}{v^4}, \qquad \text{(I.47)}$$

где $\beta = RTB_0 - A_0 - Kc/T^2$; $\gamma = -RTB_0 b + A_0 a - KB_0 c/T^2$; $\delta = RB_0 bc/T^2$.

В настоящее время известно более 150 видов уравнений состояния. В общем виде вириальное уравнение состояния записывается с помощью степенного ряда:

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \ldots \qquad \text{(I.48)}$$

---

* Слово «вириальный» происходит от латинского слова vis — сила (множественное число vires).

Вириальное уравнение состояния является единственно теоретически обоснованным уравнением. Коэффициенты $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$ и т. д., зависящие от температуры, называются вторым, третьим четвертым и т. д. вириальными коэффициентами. Первый вириальный коэффициент равен единице. Для идеального газа все вириальные коэффициенты, начиная со второго, равны нулю.

Уравнение состояния в вириальной форме не раскрывает зависимости вириальных коэффициентов от температуры. Эти зависимости индивидуальны. Вириальные коэффициенты при заданной температуре можно найти обработкой экспериментальных данных о зависимости $p(V)$ для этой температуры.

Область применимости вириального разложения определяется сходимостью ряда. Показано, что в критической точке и для жидкостей вириальное разложение расходится. Наиболее полезным вириальное уравнение оказывается при рассмотрении свойств газов малой и умеренной плотности, когда $1/v$ является малым параметром и члены разложения быстро убывают.

Для газов, незначительно отличающихся от идеального, достаточно ограничиться двумя членами разложения:

$$p=\frac{RT}{v}\left(1+\frac{B}{v}\right) \tag{I.49}$$

или

$$p=\frac{nRT}{V}\left(1+\frac{nB}{V}\right). \tag{I.50}$$

164460

Размерность второго вириального коэффициента л/моль. Согласно экспериментальным данным значение B при низких температурах отрицательно, возрастает с ростом температуры и становится положительным при высоких температурах. Температура, при которой второй вириальный коэффициент равен нулю, называется *температурой Бойля.*

Более строго получают уравнения состояния реальных газов и жидкостей на основе методов статистической механики. Вириальные коэффициенты определяют отклонение свойств реального газа от свойств идеального газа при заданной температуре через свойства межмолекулярных сил. Оказывается, что второй, третий и т. д. вириальные коэффициенты характеризуют отклонения, обусловленные наличием парных, тройных и т. д. соударений в реальном газе.

Статистическая теория может быть использована для получения уравнения состояния двояким образом:

а) путем расчета статистической суммы Z_N, которая является суммой величин типа $\exp(-U_i/kT)$ по всем энергетическим состояниям системы, состоящей из N молекул (U_i — энергия i-го состояния); в этом случае:

$$p=kT\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V}\right)_{T,N}; \tag{I.51}$$

Институт Атомной Энергии
им. И. В. Курчатова
БИБЛИОТЕКА

б) с помощью функции радиального распределения $g(r)$, определяющей число пар молекул, отдаленных друг от друга расстоянием r (т. е., иными словами, определяющей координационное число), и вводимой соотношением

$$d\omega(r) = g(r)\frac{4\pi r^2 dr}{V}\frac{dV}{V}, \qquad (I.52)$$

где $d(\omega)r$ — вероятность нахождения частицы на расстоянии r от заданной (в сферическом слое радиуса r и толщины dr); множитель $4\pi r^2 dr/V$ определяет значение функции $d\omega(r)$ при хаотическом распределении частиц; в этом случае термическое уравнение состояния имеет вид

$$p = \frac{NkT}{V} - \frac{2\pi N^2}{3V^2}\int_0^\infty g(r)\frac{du(r)}{dr}r^3 dr. \qquad (I.53)$$

Здесь $u(r)$ — потенциал парного взаимодействия; второй член в этом уравнении — поправка, обусловленная взаимодействием частиц.

В статистической механике показано, что применение статистической суммы и функции радиального распределения приводит к уравнению состояния в вириальной форме. Задаваясь потенциалом взаимодействия между молекулами, можно определить вириальные коэффициенты.

В заключение отметим, что все применения химической термодинамики связаны с уравнением состояния идеального газа. Широкое использование уравнения Клапейрона можно объяснить скорее его простотой, чем близостью реального состояния газов к идеальному состоянию. Однако в ряде практических расчетов это уравнение дает вполне приемлемые результаты. Вириальное же уравнение состояния не находит широкого применения, по-видимому, как вследствие сложности определения его коэффициентов с достаточной степенью точности, так и вследствие отсутствия необходимых для расчета данных, например о потенциалах межмолекулярного взаимодействия.

§ 4. Термодинамические процессы

Одно из самых важных понятий термодинамики — *термодинамическое равновесие.* Если состояние системы не изменяется с течением времени, т. е. параметры состояния сохраняют постоянное значение, то такая система находится в состоянии равновесия. Следует подчеркнуть, что при термодинамическом равновесии постоянное значение имеют только параметры, характеризующие данную систему в целом. Понятия «абсолютного» равновесия и «равновесия с учетом всех мыслимых изменений» не имеют физического смысла.

Системы, находящиеся в термодинамическом равновесии, собственно, и являются термодинамическими. Выведенная из равно-

весия система в течение определенного времени — *время релаксации* — вновь приходит в равновесие. Любые изменения хотя бы одного из параметров, характеризующих данную термодинамическую систему, обусловливают течение термодинамического процесса.

Процесс называется *квазистатическим* или *равновесным*, если он проходит через непрерывную последовательность состояний равновесия (рис. 3,*б*). Квазистатический процесс проходит бесконечно медленно и не является функцией времени. Любое другое изменение состояния будет *нестатическим*, или *неравновесным* (рис. 3,*а*).

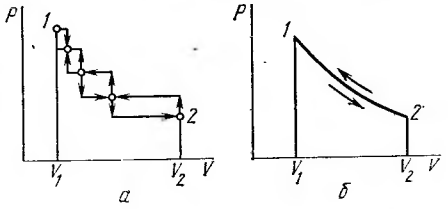

Рис. 3. Схематическое изображение неравновесного (*а*) и равновесного (*б*) процессов

Практически мы, конечно, не можем осуществить равновесный процесс, который должен протекать бесконечно медленно, но мы можем приблизиться к этому идеальному случаю сколь угодно близко. Следовательно, равновесный процесс является идеальным предельным случаем совершающегося реального физического или химического процесса.

Равновесные процессы характеризуются еще и тем, что между свойствами системы, претерпевающей равновесное изменение состояния, существует в течение всего процесса определенная зависимость, выражаемая уравнением состояния $f(p, V, T)=0$, тогда как при неравновесных процессах сами понятия давления, температуры и других параметров, определяющих состояние системы, часто теряют смысл, так как в различных точках в один и тот же момент эти величины могут иметь совершенно различные численные значения.

Термодинамические процессы могут быть обратимыми и необратимыми (Макс Планк, 1887).

Обратимым является равновесный процесс, если при проведении его в обратном направлении система приходит в начальное состояние и во внешней среде при этом не происходит никаких изменений. Те процессы, которые не удовлетворяют этому условию, являются необратимыми. К их числу, следовательно, относятся все неравновесные процессы, а также равновесные процессы, допускающие обратимость, но с изменениями в окружающей среде.

Понятие квазистатического изменения состояния перекрывается по содержанию с понятием обратимых изменений состояния, но логически они различны. Подчеркнем, что понятие обратимого процесса является более общим, чем понятие равновесного процесса. Действительно, при совершении равновесного процесса интересующей нас системой не обязательно, чтобы в сопряженных системах процессы также были равновесными. Если термодинами-

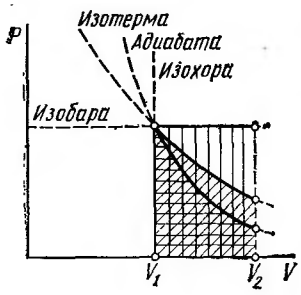

Рис. 4. Термодинамические процессы и работа расширения идеального газа от объема V_1 до объема V_2

ческая система осуществляет процесс в прямом и обратном направлении и в результате возвращается в исходное состояние, то говорят, что она совершила циклический или круговой процесс.

В термодинамике различают четыре типа процессов в зависимости от условий протекания:

1) изобарический или изопьезический — изменение состояния системы происходит при постоянном значении давления (p=const);

2) изотермический — протекает при постоянной температуре (T=const);

3) изохорический или изопикнический — происходит при постоянном объеме (V=const);

4) адиабатический — при нем не происходит теплообмена с окружающей средой ($\Delta Q=0$).

Адиабатическими процессами являются такие изменения состояния, которые протекают в столь короткий промежуток времени, что тепловой обмен с окружающей средой не успевает пройти (например, взрывы).

Графическое изображение этих процессов в координатах p—V показано на рис. 4.

§ 5. Экстенсивные и интенсивные параметры. Парциальные молярные величины, их свойства и способы вычисления

Различают интенсивные параметры (или факторы интенсивности) и экстенсивные (или факторы емкости). *Интенсивными* называются такие параметры и определяемые ими свойства, значение которых не зависит от массы, например все молярные и удельные свойства, температура, давление и т. д. Интенсивные свойства могут иметь одно и то же значение во всей системе или изменяться от точки к точке, величины этих свойств не аддитивны. Интенсивные свойства — это специфические свойства системы в данном состоянии. Поэтому в качестве независимых термодинамических параметров используют обычно интенсивные свойства.

Экстенсивными называются такие свойства, значения которых пропорциональны массе и обладают свойством аддитивности. К числу экстенсивных свойств можно отнести такие параметры, как объем системы, ее массу или число молей и т. д.

Исключительно важную роль в термодинамике однородных систем, состоящих из двух или большего числа веществ, играют парциальные молярные величины.

Пусть Y является каким-либо экстенсивным свойством данной однородной системы, содержащей n_i молей вещества A_i. Очевидно, что экстенсивное свойство Y является функцией температуры, дав-

ления и количеств различных составных частей системы, т. е. можно записать:

$$Y=Y(T,\ p,\ n_1,\ n_2,\ \ldots,\ n_k). \tag{I.54}$$

Тогда величина y_i, определяемая соотношением

$$y_i=\left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,\ p,\ n_{j\neq i}}, \tag{I.55}$$

есть парциальная молярная величина вещества A_i. Например, если к рассматриваемой однородной системе прибавить вещество A_i (при постоянстве остальных независимых параметров), то отношение малого приращения объема к соответствующему приращению n_i даст парциальный молярный объем A_i.

В отличие от молярных величин парциальные молярные величины могут быть как положительными, так и отрицательными. Это и понятно, так как молярные величины характеризуют свойства системы, а парциальные молярные величины — изменения свойств.

Выведем некоторые уравнения, связывающие парциальные молярные величины. Поскольку любое экстенсивное свойство является однородной функцией первого порядка от независимых переменных $n_1,\ n_2,\ \ldots,\ n_k$, то согласно теореме Эйлера, можно записать:

$$\sum_i \frac{\partial Y\ (T,\ p,\ n_1,\ n_2,\ \ldots,\ n_k)}{\partial n_i} n_i \equiv Y\ (T,\ p,\ n_1,\ n_2,\ \ldots,\ n_k). \tag{I.56}$$

С учетом (I.55) тождество (I.56) можно переписать следующим образом:

$$Y=\sum_i n_i y_i. \tag{I.57}$$

Для однородной системы, состоящей из одного вещества, это уравнение сводится к очевидному соотношению:

$$Y=ny. \tag{I.58}$$

Уравнение (I.57) устанавливает связь между экстенсивным свойством и парциальными молярными величинами составляющих систему веществ. Из него следует, что значение экстенсивного свойства, например объема, может быть определено, если известны количества и парциальные молярные объемы отдельных веществ.

Продифференцируем тождество (I.56) при постоянстве p и T по n_j, где j может принимать значения 1, 2, ..., k. Приняв во внимание (I.55), получим для каждого j

$$\sum_i n_i \left(\frac{\partial y_i}{\partial n_j}\right)_{p,\ T}=0 \tag{I.59}$$

или

$$\sum_i n_i \left(\frac{\partial y_j}{\partial n_i}\right)_{P,\ T}=0. \tag{I.60}$$

Отсюда следует, что значения парциальных молярных величин не являются независимыми. Для системы из двух веществ (I.59) принимает вид

$$n_1\left(\frac{\partial y_1}{\partial n_1}\right)_{p,T}+n_2\left(\frac{\partial y_2}{\partial n_1}\right)_{p,T}=0. \qquad \text{(I.61)}$$

Уравнения (I.59) и (I.61) характеризуют зависимость между приращением некоторой величины y_i и других величин этого рода в случае бесконечно малого изменения состава системы, протекающего при постоянном давлении и температуре.

Соотношения (I.57) и (I.59) называются в химической термодинамике *парциальными молярными условиями.* В соответствии с теоремой Эйлера соотношение (I.60) характеризует парциальные молярные величины как однородные функции нулевого порядка, т. е. для всех i

$$y_i(T, p, ln_1, ln_2, \ldots, ln_k)\equiv y_i(T, p, n_1, n_2, \ldots, n_k). \qquad \text{(I.62)}$$

Это означает, что если размеры системы увеличиваются в l раз, то значения парциальных молярных величин остаются неизменными. Таким образом, парциальные молярные величины являются интенсивными параметрами, поскольку зависят только от состава, т. е. от относительного количества составных частей. Поэтому если к данной однородной системе прибавить сдновременно такие количества отдельных веществ, что относительный состав системы не изменится, то парциальные молярные величины останутся прежними. Парциальные молярные величины, как и всякие интенсивные свойства, определяются давлением, температурой и составом системы.

Для одного моля системы уравнения (I.57) и (I.59) можно записать

$$y=\sum_i x_i y_i \qquad \text{(I.63)}$$

и

$$\sum_i x_i\left(\frac{\partial y_i}{\partial x_i}\right)=0. \qquad \text{(I.64)}$$

Применяя уравнение (I.64) к бинарной системе, получим, выбрав в качестве независимой переменной x_2,

$$x_1\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right)_{p,T}+x_2\left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2}\right)_{p,T}=0 \qquad \text{(I.65)}$$

или

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right)_{p,T}\Big/\left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2}\right)_{p,T}=-\frac{x_2}{x_1}. \qquad \text{(I.66)}$$

Из соотношения (I.66) следует, что:

1) производные $(\partial y_1/\partial x_2)$ и $(\partial y_2/\partial x_2)$ всегда имеют разные знаки;

2) при $x_1=x_2=0{,}5$ наклоны кривых $y_1=f(x_2)$ и $y_2=f(x_2)$ одинаковы и отличаются только по знаку;

3) если одна кривая имеет максимум, то другая кривая при том же составе системы имеет минимум (рис. 5).

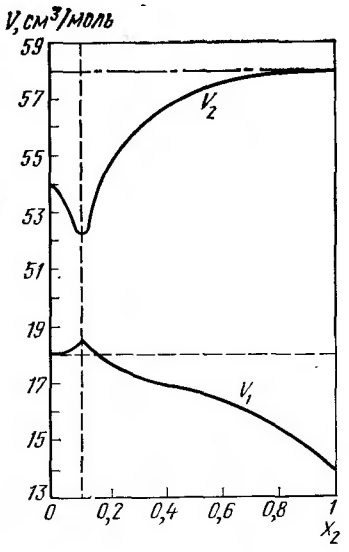

Рис. 5. Парциальные молярные величины в системе вода — этиловый спирт при 20°С и $p=1013\cdot10^2$ Па:

V_1 — парциальный молярный объем воды; V_2 — парциальный молярный объем спирта

Поведение парциальных молярных величин при бесконечном разбавлении можно также рассмотреть с помощью уравнения (I.66). Пусть, например, x_2 стремится к нулю. Здесь могут возникнуть два случая: $(\partial y_1/\partial x_2)_{p,T}$ либо стремится к нулю, либо остается конечной величиной. В последнем случае производная $(\partial y_2/\partial x_2)_{p,T}$ должна стремиться к бесконечности, так как ее произведение на стремящееся к нулю отношение x_2/x_1 остается конечным. Другими словами, при x_2, равном нулю, кривая y_1 (рис. 6,*а*) становится горизонтальной, а кривая y_2 — вертикальной (рис. 6,*б*).

Экспериментально установлено, что парциальные молярные объемы характеризуются поведением, соответствующим рис. 6,*а*. При $x_2\to0$ производная $(\partial v_1/\partial x_2)_{p,T}$ также стремится к нулю, и парциальный молярный объем вещества A_1 приближается к молярному объему A_1 в чистом состоянии быстрее, чем это происходило бы при линейной зависимости v_1 от x_2.

Рассмотрим теперь некоторые методы определения парциальных молярных величин.

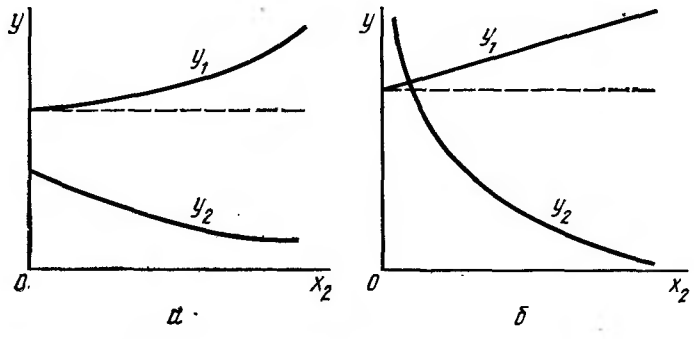

Рис. 6. Парциальные молярные величины при крайнем разбавлении

Аналитический метод. Если известна зависимость между экстенсивным свойством и составом системы в виде функции $Y=Y(n_i)$, то парциальную молярную величину вещества А определяют дифференцированием Y по n_i и, подставляя соответствующее значение n_i в полученное уравнение, находят y_i для данного состава. Аналитический метод считается более трудоемким, чем графический.

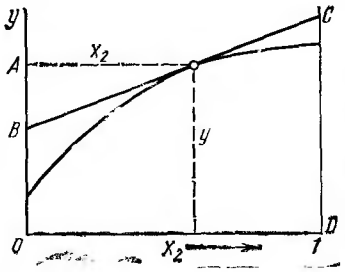

Рис. 7. Графическое определение парциальных молярных величин

Графический метод Розебома или метод касательных. Этот метод особенно пригоден для веществ, смешивающихся между собой в любых отношениях. Пусть Y — какое-либо экстенсивное свойство бинарной системы. Тогда соотношение $y=Y/(n_1+n_2)$ определяет среднее молярное значение изучаемого экстенсивного свойства. Построим зависимость y от x_2 (рис. 7). Отрезок, образуемый касательной на ординате для $x_1=1$, дает значение y_1; отрезок на ординате для $x_2=1$ дает значение y_2. Докажем это утверждение. Продифференцировав (I.63) по x_2 с учетом (I.2), получим.

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x_2}\right)_{T,p} = -y_1 + y_2 + (1-x_2)\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right)_{T,p} + x_2\left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2}\right)_{T,p}. \qquad (I.67)$$

С помощью (1.65) выражение (1.67) преобразуется к виду

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x_2}\right)_{T,p} = y_2 - y_1. \qquad (I.68)$$

Умножив обе части (I.68) на x_2 после несложных преобразований, получим

$$y_1 = y - x_2\left(\frac{\partial y}{\partial x_2}\right)_{T,p} = OA - BA = OB. \qquad (I.69)$$

Подобным же образом можно доказать, что $y_2=DC$. Очевидно, все эти уравнения сохранят свою форму, если за единицу количества вещества принять не моль, а грамм. При этом вместо молярных долей придется ввести массовые доли, а вместо парциальных молярных величин — парциальные удельные величины, определяемые по формуле (I.55), где значение y_i выражено в граммах. Нанося на оси координат удельное значение изучаемого экстенсивного свойства и массовые доли, мы можем рассмотренным выше методом касательных получить парциальные удельные величины, а умножая их на соответствующие молекулярные массы, получим соответствующие парциальные молярные величины.

Графический метод Льюиса. Введем понятие кажущегося молярного свойства. По определению для бинарной однородной системы

$$\varphi = \frac{Y - n_1 y^0_1}{n_2}, \qquad (I.70)$$

где φ — кажущееся молярное значение изучаемого свойства Y вещества A_2; y^0_1 — молярное значение свойства Y вещества A_1, взятого в избытке по отношению к A_2.

Из (I.70) следует, что φ так относится к парциальному молярному свойству, как отношение конечных приращений к соответствующей производной.

Если $n_2 \to 0$, что имеет место при бесконечном разбавлении, то обе величины стремятся к одинаковому значению. φ можно легко определить экспериментально.

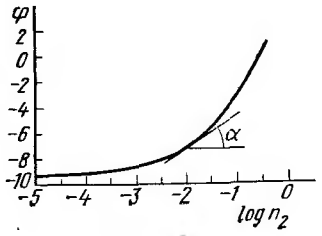

Рис. 8. Кажущийся молярный объем. Оценка парциального молярного свойства через кажущиеся молярные свойства

Пусть известны значения φ при различных n_2. Построим график зависимости φ от $\lg n_2$ (рис. 8). Наклон полученной кривой определится уравнением

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{d\varphi}{d\lg n_2} = 2{,}303\frac{d\varphi}{d\ln n_2}. \qquad (I.71)$$

С помощью (I.70) уравнение (I.71) преобразуется к виду

$$y_2 = \frac{\operatorname{tg}\alpha}{2{,}303} + \varphi. \qquad (I.72)$$

Другими словами, y_2 равно частному от деления коэффициента наклона кривой в данной точке на 2,303, сложенному с ординатой этой точки.

§ 6. Энергия. Работа. Теплота. Теплоемкость

Энергия — понятие сложное. Не очень строго можно определить энергию как меру способности системы совершать работу. Однако такая формулировка ничего не говорит о том, зависит ли величина энергии от способа перехода системы в произвольно выбранное стандартное состояние. По определению Планка, энергия есть «измеренная в единицах механической работы величина всех действий* (механический эквивалент), которые материальная система производит в своем внешнем окружении, когда она любым образом переходит из некоторого определенного состояния в произвольно фиксированное нулевое или стандартное состояние, имеет однозначное значение и является, следовательно, независимой от способа перехода»**.

---

* Здесь под этим словом следует понимать все изменения, происшедшие в окружающей среде в результате рассматриваемого процесса в нашей системе.

** Планк М. Термодинамика. Л.—М., Госиздат, 1925, с. 47.

За стандартное состояние системы теоретически проще всего принять то, в котором энергия равна нулю. Но осуществление такого состояния невозможно, потому что если бы даже мы и отняли у тела всю энергию, заключенную в движении самого тела и в движениях отдельных его молекул, в нем остается все-таки внутримолекулярная и внутриатомная энергия, отнять которую мы не умеем. Поэтому удобнее за стандартное состояние принять любое произвольно выбранное состояние, а под словом «энергия» понимать разность энергии данного состояния и стандартного.

Имея в виду однозначность энергии системы по отношению к стандартному состоянию, говорят, что тело обладает определенным запасом энергии, т. е. энергия является неотъемлемым свойством системы.

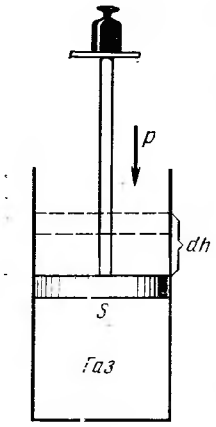

Рис. 9. Схема, иллюстрирующая определение внешней работы

Различают *кинетическую энергию*, или энергию движения, и *потенциальную энергию*, или энергию положения и взаимодействия частиц системы. Данная система или тело может обладать потенциальной энергией вследствие того, что находится в поле действия сил, вызывающих притяжение или отталкивание (например, силы тяжести, действия упругой деформации, силы взаимодействия электрических зарядов). Разность потенциальных энергий двух состояний системы или двух ее конфигураций равна работе гравитационных, упругих, электростатических или других сил, взятой со знаком минус. Следовательно, физический смысл работы имеет только разность потенциальных энергий двух состояний или двух уровней системы.

Следует особо подчеркнуть, что работа в системе может совершаться за счет изменения энергии, содержащейся внутри данной системы — так называемой *внутренней энергии*. Поскольку по определению адиабатические процессы происходят без обмена энергией с внешней средой, следовательно, они сопровождаются изменением внутренней энергии. Когда система под действием силы производит работу, то ее энергия, т. е. способность совершать работу, постепенно уменьшается.

Энергия измеряется в тех же единицах, что и работа.

Работа определяется как произведение пути, пройденного системой под действием какой-то силы, на эту силу. Представим себе цилиндр с подвижным поршнем площадью S (рис. 9). Поршень нагружен, он создает давление p. Тогда, очевидно, сила, действующая на поршень, будет равна pS. Если поршень совершает элементарное перемещение dh, то при этом совершается элементарная работа dA, которая, очевидно, равна

$$dA = pSdh, \tag{I.73}$$

но $Sdh = dV$, следовательно,

$$dA = pdV. \tag{I.74}$$

Для определенного конечного процесса работа, проделанная системой, определяется интегрированием уравнения (I.74):

$$A=\int_{V_A}^{V_B} p\,dV, \tag{I.75}$$

где V_A и V_B — объемы, соответствующие начальному и конечному состояниям. (В данном случае интеграл берется по всему процессу от состояния A до состояния B). В координатах p—V этот процесс может иметь простое геометрическое толкование. Из рис. 10 видно, что переход от начального состояния A к конечному B можно представить различными кривыми AB (1, 2), вид которых зависит от характера рассматриваемого процесса. Очевидно, что совершенная во время процесса работа A будет равна площади ABV_AV_B, которая, как видно из рисунка, зависит от способа перехода системы из состояния A в B. Следовательно, работа не является функцией состояния системы, так как зависит от пути процесса, поэтому нельзя говорить о работе как свойстве системы, т. е. приписывать системе определенный «запас работы».

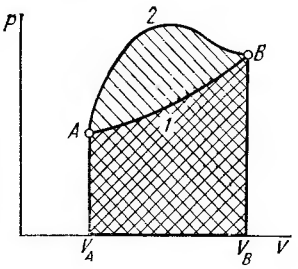

Рис. 10. Зависимость работы от пути процесса

В общем виде работу термодинамической системы можно записать в виде произведения некоторой обобщенной силы X_i на изменение обобщенной координаты dY_i. Таким образом, вообще работу системы можно записать в виде суммы отдельных слагаемых:

$$A=\sum_i f_i f_e, \tag{I.76}$$

которые являются произведением двух факторов: фактора интенсивности (f_i) и фактора экстенсивности, или емкости, (f_e) (табл. 1). Вполне очевидно, что различные виды работ можно сравнивать, но определенных соотношений между факторами интенсивности и емкости не существует.

Подчеркнем еще раз, что работа в обобщенном термодинамическом понимании — это любая макрофизическая форма передачи энергии, так как работа связана с перемещением масс макроскопических размеров под действием каких-либо сил. При этом следует иметь в виду возможную в идеале обратимость этой передачи энергии. Так, электрическая, механическая и другие формы энергии могут быть полностью превращены в работу.

Качественно и количественно иной формой передачи энергии является теплота. Если система теряет энергию путем теплопроводности или излучения, то она отдает теплоту. Теплообмен не

связан с изменением положения тел, составляющих термодинамическую систему, а состоит в непосредственной передаче энергии молекулами одного тела молекулам другого при их контакте. Теплота в обобщенном термодинамическом понимании — это совокупность микрофизических процессов передачи энергии.

Таблица 1

Факторы интенсивности и экстенсивности для различных видов работ

Вид работы	f_i	f_e
Механическая (Дж)	Сила (Н)	Путь (м)
Расширение (Дж)	Давление (Па)	Изменение объема ($м^3$)
Электрическая (Дж)	Разность потенциалов (В)	Количество электричества (Кл)
Гравитациониая (Дж)	Гравитационный потенциал ($м^2 \cdot с^{-2}$)	Масса (кг)
Изменение поверхности (Дж)	Поверхностное натяжение ($Н \cdot м^{-1}$)	Изменение поверхностн ($м^2$)

Известно, что теплота значительно зависит от пути процесса. Поэтому вообще нельзя говорить о каком-то определенном количестве теплоты, которое должно быть принято телом для перехода из первоначального состояния в новое. Здесь, к сожалению, для наглядности мы не можем привести выражение, аналогичное выражению элементарной работы pdV, так как элементарное количество теплоты δQ нельзя выразить в виде произведения двух независимо друг от друга доступных измерению множителей (фактора интенсивности и фактора экстенсивности), поскольку в данном случае соответствующий давлению фактор интенсивности зависит не только от состояния системы в данный момент, т. е. от положения соответствующей точки на кривой, но и от направления элемента кривой и может иметь в одной и той же точке всевозможные значения от $+\infty$ до $-\infty$.

Иногда употребляется выражение «запас тепла», т. е. приписывают теплоте характер определенного свойства тела, отождествляя при этом представление о теплоте с представлением о внутренней энергии.

Пусть в два сосуда помещено по 1 л воды при комнатной температуре. Опустим в один из них 1 г вольфрама, а в другой 1 г алюминия, оба металла, нагретые до 100°С, и увидим, что после установления теплового равновесия вода в сосудах окажется нагретой по-разному. Это обусловлено различием в силах сцепления и атомных массах вольфрама и алюминия. Естественно, чтобы нагреть до 100°С вольфрам, надо раскачать его значительно более тяжелые, да еще существенно прочнее связанные друг с другом атомы, а для этого, естественно, необходимо большее количество теплоты. Поэтому одинаковые массы веществ при одной и той же температуре обладают разными запасами теплоты.

Поэтому понятие «запас теплоты» следует понимать как движение и взаимодействие микрочастиц, специфичные для каждого данного вещества.

Для количественной оценки теплоты, которую получает тело при нагревании, используется понятие теплоемкости.

Теплоемкостью называется количество теплоты, соответствующее изменению температуры единицы количества вещества на 1°С. Количество теплоты, необходимое для нагревания 1 г вещества на 1°С, называется *удельной теплоемкостью.* Количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля вещества на 1°С называется *молярной теплоемкостью.* Очевидно:

$$c_{\text{мол}} = c_{\text{уд}} M. \qquad (I.77)$$

Поскольку величина Q зависит от пути процесса, то от него также будет зависеть и величина теплоемкости. Чаще всего пользуются теплоемкостью при постоянном давлении — изобарическая теплоемкость c_p и теплоемкостью при постоянном объеме — изохорическая теплоемкость c_v.

Следует различать среднюю теплоемкость для интервала температур и истинную при данной температуре, соответствующую бесконечно малому приращению теплоты, деленному на бесконечно малое приращение температуры. Таким образом, истинная теплоемкость

$$c = \frac{\delta Q}{dT}. \qquad (I.78)$$

Необходимо условиться относительно единицы измерения количества теплоты. В настоящее время за единицу количества теплоты принят *джоуль*, который равен работе, производимой силой в 1 ньютон при перемещении точки ее приложения на 1 метр по направлению этой силы. С другой стороны, джоуль можно охарактеризовать как работу, совершаемую электрическим током мощностью в 1 ватт в течение 1 с. Наконец, следует отметить, еще одно определение джоуля, связанное непосредственно с представлением о количестве теплоты. Джоуль — это такое количество теплоты, которое необходимо для нагревания 1/4,186 г воды на 1°С в интервале температур от 14,65 до 15,65°С. Последнее определение иллюстрирует взаимосвязь джоуля с калорией, которая в настоящее время для определения количества теплоты не рекомендуется. Следовательно, единицей теплоемкости для принятой единицы количества вещества является Дж/К.

Таким образом, теплота и работа являются единственно возможными неравноценными формами передачи энергии, зависящими от способа перехода системы из одного состояния в другое. Зависимость от пути процесса — это основное неотъемлемое свойство как работы, так и теплоты. Поэтому представление о работе и теплоте должно быть ассоциировано с представлением о процессе, сущность которого заключается в передаче энергии.

ГЛАВА II

НУЛЕВОЙ ПРИНЦИП И ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1. Принцип термического равновесия

Будем считать, что системы находятся в термическом равновесии, если между ними в отсутствие теплоизоляции не происходит теплообмен. Выше мы отмечали, что в системе при соприкосновении тел, нагретых в различной степени, с течением времени устанавливается одинаковая температура. Это один из четырех постулатов термодинамики, установленный с появлением термометра в середине XVIII в. шотландским ученым Джозефом Блэком, и получивший название закона термического равновесия.

В современной термодинамике это закон формулируется следующим образом (Р. Фаулер, 1931): *если система 1 находится в состоянии термического равновесия по отдельности с системами 2 и 3, то эти две последние системы находятся в состоянии термического равновесия между собой.*

Рассмотрим три простые системы, способные обмениваться теплотой. Запишем условие термического равновесия системы 1 с системой 2 в виде уравнения

$$f_{12}(p_1, V_1; p_2, V_2)=0. \qquad \text{(II.1)}$$

Аналогично для системы 1 и 3 справедливо уравнение

$$f_{13}(p_1, V_1; p_3, V_3)=0. \qquad \text{(II.2)}$$

Согласно сформулированному здесь закону в равновесии должны находиться и системы 2 и 3, т. е.

$$f_{23}(p_2, V_2; p_3, V_3)=0. \qquad \text{(II.3)}$$

Поскольку все переменные взаимосвязаны, соотношение (II.3) должно выводиться из (II.1) и (II.2). Математически это возможно, если эти переменные будут присутствовать в комбинации как некоторые функции, например p_1 и V_1 должны входить в виде функции $x(p_1, V_1)$; p_2 и V_2, скажем, — в виде $y(p_2, V_2)$, а p_3 и V_3 — в виде функции $z(p_3, V_3)$. Тогда уравнения (II.1), (II.2) можно представить в таком виде:

$$f_{12}(x, y)=0, \qquad \text{(II.4)}$$

$$f_{13}(y, z)=0, \qquad \text{(II.5)}$$

$$f_{23}(x, z)=0. \qquad \text{(II.6)}$$

Теперь можно исключить одну из трех переменных в каких-либо двух из этих уравнений. Например, (II.4) и (II.5) можно решить относительно y и результаты приравнять друг другу. Если использовать аналогичным образом другую пару уравнений, то в конечном итоге можно записать равенство трех функций:

$$x(p_1, V_1)=y(p_2, V_2)=z(p_3, V_3). \qquad \text{(II.7)}$$

Это дает основания считать, что существует некоторое свойство системы $t(p, V)$ такого рода, что из условия $t_1=t_2$ и $t_1=t_3$ следует $t_2=t_3$. Это свойство называется *эмпирической температурой.* Таким образом, принцип термического равновесия ведет к его аналитическому критерию, определяемому равенством некоторого свойства системы, отождествляемого с температурой.

Приведенный закон позволяет лишь установить, является ли температура двух тел одинаковой или разной. Для того чтобы получить температурную шкалу, которая давала бы возможность количественно сравнивать различные температуры, должен быть изучен вид функции

$$t(p, V)=t. \qquad \text{(II.8)}$$

Эту температурную шкалу выбирают так, чтобы она совпала с идеальной газовой или термодинамической шкалой.

Ссылаясь на (II.8), отметим, что термический принцип равновесия утверждает существование термического уравнения состояния. Однако чисто термодинамическое рассмотрение не в состоянии уточнить вид этого уравнения.

Принцип термического равновесия в современной термодинамике имеет такое же значение, как три начала термодинамики, поэтому его стали называть нулевым законом термодинамики.

§ 2. Внутренняя энергия и энтальпия

К понятию «внутренняя энергия» люди пришли через понятие теплоты, содержащейся внутри данного тела. Еще в середине XVIII в. Румфорд (1778) установил большее нагревание пушки при холостом выстреле по сравнению с выстрелом ядра. Эдвин Дарвин — дед Чарльза Дарвина — в 1788 г. обнаружил охлаждение воздуха, выходившего из духового ружья после выстрела. Джон Дальтон в 1802 г. наблюдал понижение температуры воздуха при откачке его из-под колпака и нагревание при обратном впуске.

Строго научный подход к проблеме изменения внутренней энергии (хотя и на основе неверных исходных представлений о вещественной природе теплоты) был осуществлен Гей-Люссаком (1807). Опыт по схеме, предложенной Гей-Люссаком, был впоследствии повторен Джоулем с более высокой степенью точности. Учитывая исключительно важную роль этого опыта в становлении и развитии термодинамики как науки, мы считаем целесообразным изложить его.

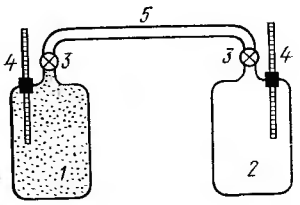

Рис. 11. Схема опыта Гей-Люссака

Опыт Гей-Люссака. Гей-Люссак взял два баллона (рис. 11) с двумя тубусами, каждый баллон емкостью в 12 л. К одному из тубусов каждого баллона был прикреплен кран *3*, в другой тубус каждого баллона был вставлен очень чувствительный спиртовой термометр *4*, который позволял отсчитывать температуру с точностью до одной сотой градуса Цельсия. Чтобы избежать влияния влажности, в каждый баллон был помещен сухой хлорид кальция. Из одного баллона был выкачан воздух. Спустя примерно 12 ч баллоны были соединены свинцовой трубкой *5* и открыты краны *3*. Газ устремился в эвакуированный баллон, пока не установились равные давления в обоих баллонах. Во время перехода газа менялись показания термометров. В результате этого процесса температура газа, перетекшего из сосуда *1* в сосуд *2*, несколько повысилась, а

температура газа в сосуде *1* понизилась. Результаты опыта Гей-Люссак представил в следующем виде:

Давление воздуха, торр	0,76	0,38	0,19
Холод, произведенный в баллоне №1, °С	0,61	0,34	0,20
Теплота, произведенная в баллоне №2, °С	0,58	0,34	0,20

Гей-Люссак сделал следующее заключение: «Мне кажется, я имею достаточное право заключить, что при переходе воздуха из одного баллона в другой, равной емкости и эвакуированный, изменения температуры в каждом баллоне равны». Аналогичные опыты Гей-Люссак провел с водородом и углекислым газом и получил одинаковые результаты. Таким образом, опыт Гей-Люссака находится в явном противоречии с его исходной позицией, которая заключалась в предположении, что теплоемкость газа при увеличении объема возрастает, а при уменьшении объема уменьшается. Однако ни сам Гей-Люссак, ни два других выдающихся ученых Лаплас и Бертолле, которые присутствовали при проведении его опыта, не поняли полученного результата, и прошло еще 35 лет, прежде чем Р. Майер правильно истолковал опыт Гей-Люссака и обосновал представление о механическом эквиваленте тепла.

Представим себе опыт Гей-Люссака, проводимый таким образом, что оба баллона помещены в калориметр. Оказывается, что температура калориметрической жидкости при этом не изменится, так как баллоны в процессе опыта не выделяли и не поглощали теплоту, т. е. $\Delta Q=0$. Кроме того, поскольку расширение газа происходит без преодоления внешней силы (расширение в пустоту), то никакая внешняя работа при расширении газа не производится. Аналогичные опыты, поставленные Джоулем в 1843 г. с реальными газами, дали кажущееся подтверждение этих выводов.

Таким образом, на основании опытов Гей-Люссака и Джоуля мы подошли к понятию о внутренней энергии идеального газа. При объяснении результатов этих опытов следует подчеркнуть особенности идеального газа. Идеальный газ отличается полной независимостью всех движущихся частиц друг от друга, что обусловлено отсутствием каких бы то ни было сил притяжения или отталкивания между ними. Поэтому для такой системы безразлично, в каком объеме она распределена. Запас энергии системы определяется суммой энергий движения частиц. Поэтому плотность идеального газа не играет роли, ибо энергия данной системы будет одна и та же для частиц, близко расположенных друг от друга (газ большой плотности), и для частиц, располагающихся на значительном расстоянии (разреженный газ с малой плотностью), так как между частицами нет взаимодействия. Поэтому внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема и давления.

В опыте Джоуля из-за большой теплоемкости сосуда с газом по сравнению с теплоемкостью самого газа не могло быть обнаружено небольшое изменение температуры, которое все же имеет место (подсчеты показали, что в условиях этого опыта $\Delta t=0{,}0045$°С). Это связано с тем, что реальные газы при расширении тратят некоторую часть своей энергии на совершение внутренней работы преодоления сил сцепления между молекулами.

Внутренняя энергия вещества представляет собой его полную энергию, которая складывается из кинетической и потенциальной энергий, составляющих вещество атомов и молекул, а также элементарных частиц, образующих атомы и молекулы. Она включает: 1) энергию поступательного, вращательного и колебательного движения всех частиц; 2) потенциальную энергию взаимодействия (притяжения или отталкивания) между ними; 3) внутримолекулярную химическую энергию; 4) внутриатомную энергию; 5) внутриядерную энергию; 6) гравитационную энергию; 7) и, наконец, лучистую энергию, заполняющую пространство, занятое телом, и обеспечивающую внутри тела тепловое равновесие между отдель-

ными его участками. Внутренняя энергия не включает потенциальную энергию, обусловленную положением системы в пространстве, и кинетическую энергию движения системы как целого.

Внутренняя энергия вещества зависит только от его физического состояния и не зависит от способа или пути, которыми данное вещество приведено в данное состояние. Это следует непосредственно из закона сохранения энергии. В самом деле, обозначим цифрами 1 и 2 два произвольных состояния системы. Заставим систему переходить в состояние 2 по определенному пути, т. е. через определенную последовательность промежуточных состояний. Пусть U' есть затраченная на этот переход энергия. Допустим, что, заставляя систему переходить из состояния 1 в 2 по некоторому другому пути, мы затрачиваем другое количество энергии U''. Заставим теперь систему совершить первый переход в прямом направлении, второй — в обратном. Тогда система окажется снова в прежнем состоянии 1. При первом переходе будет затрачена энергия U', при втором отдана U'', следовательно, внешние тела, окружающие систему, получают энергию $U'—U''$, причем никаких изменений в самой системе не происходит. Будет ли энергия $U'—U''$ положительна или отрицательна, безразлично; во всяком случае наше рассуждение привело нас к противоречию с законом сохранения энергии. Отсюда следует, что $U'=U''$, т. е. внутренняя энергия во всяком состоянии системы не зависит от пути, по которому система пришла в данное состояние, а определяется однозначно только самим состоянием.

Чтобы выразить это свойство внутренней энергии, говорят, что внутренняя энергия есть функция состояния. В этом отношении внутреннюю энергию можно сравнить с температурой, давлением или объемом системы, так как все эти величины также однозначно определяются состоянием системы, а потому суть также функции состояния.

Внутренняя энергия является экстенсивным свойством, т. е. зависит от количества вещества. Определение полной внутренней энергии вещества невозможно, а об изменениях ее судят по изменению состояния. Таким образом, если вещество переходит из состояния 1 в состояние 2, то его внутренняя энергия изменяется и это изменение равно:

$$\Delta U=U_1—U_2. \qquad \text{(II.9)}$$

Как функция состояния, внутренняя энергия может быть выражена через независимые параметры, характеризующие состояние системы. Для простой системы (например, чистого вещества) внутренняя энергия однозначно определяется, если заданы любые два параметра системы в данном состоянии. Например, если состояние определяется независимыми параметрами T и V, то для внутренней энергии можно записать

$$U=f(T, V). \qquad \text{(II.10)}$$

В соответствии с (II.10) в этом случае полный дифференциал внутренней энергии имеет вид

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \qquad \text{(II.11)}$$

При адиабатическом расширении в вакуум реальных газов часть их внутренней энергии расходуется на совершение работы по преодолению сил межмолекулярного взаимодействия. Об этом убедительно свидетельствует опыт Джоуля и Томсона, который привел к открытию эффекта Джоуля — Томсона и, по существу, служит экспериментальной основой для введения понятия энтальпии.

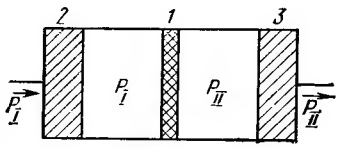

Рис. 12. Схема опыта Джоуля — Томсона:
1 — полупроницаемая перегородка; *2*, *3* — поршни

Опыт Джоуля — Томсона (1852—1862). Изучались изменения температуры газа, расширению которого препятствует пористая перегородка, создающая сильное сопротивление движению газа из одной полости в другую. Схематически опыт Джоуля — Томсона показан на рис. 12. Газ пропускали слева направо через пористую перегородку, которая обеспечивала постоянство давления по обе стороны от нее. Чрезвычайно медленное движение проталкиваемого газа позволяло пренебречь изменением его кинетической энергии. Давление слева поддерживалось постоянным и равным p_I, справа — постоянным и равным p_{II}. При этом $p_{II}<p_I$. Газ, пройдя через перегородку, расширялся, в результате чего давление его уменьшалось от p_I до p_{II}. Если через перегородку прошел 1 моль газа, то объем газа в левой части уменьшается на V_I, а его объем в правой части увеличивается на V_{II}. Очевидно, при этом в левой части производится работа $p_I V_I$, а в правой — работа $p_{II} V_{II}$. Условимся в дальнейшем работу, производимую самой системой, считать положительной, а работу, совершаемую над системой, — отрицательной.

Так как давление остается постоянным, то единственным видом работы является работа расширения. Суммарная работа процесса запишется в виде

$$A=-p_I V_I+p_{II} V_{II}. \qquad \text{(II.12)}$$

Если бы газ был идеальным, то согласно закону Бойля — Мариотта $p_I V_I=p_{II} V_{II}$ и, следовательно,

$$A=0. \qquad \text{(II.13)}$$

Так как система изолирована, то процесс адиабатический, следовательно, $\Delta Q=0$. Таким образом, единственным источником работы является изменение внутренней энергии газа, т. е.

$$A=U_I-U_{II}, \qquad \text{(II.14)}$$

что с учетом (II.12) отвечает равенству

$$U_I+p_I V_I=U_{II}+p_{II} V_{II}. \qquad \text{(II.15)}$$

Функция

$$H \equiv U + pV \qquad \text{(II.16)}$$

получила название *энтальпии*, которую иначе называют *тепловой функцией при постоянном давлении* (по Гиббсу). Иногда употребляют термин *теплосодержание*. Из (II.15) следует, что в опыте Джоуля — Томсона энтальпия остается постоянной, т. е.

$$H = \text{const}; \; dH = 0. \qquad \text{(II.17)}$$

Джоуль и Томсон показали, что огромное большинство изученных ими газов при свободном расширении охлаждается, поскольку такое расширение связано с работой против внутренних сил взаимодействия между частицами газа. Изменение температуры согласно открытому эффекту определяется коэффициентом Джоуля — Томсона μ, который численно равен изменению температуры, измеренному при постоянной энтальпии в системе, если разность давлений равна $1013 \cdot 10^2$ Па:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H. \qquad \text{(II.18)}$$

На эффекте Джоуля — Томсона основано сжижение газов, а также фракционированное разделение газовых смесей. Энтальпия определяет новое свойство системы и имеет размерность энергии.

Чтобы уяснить физический смысл энтальпии, представим себе цилиндр с газом (рис. 13), в котором на единицу сечения поршня действует сила p (внешнее давление). Считая p внешним параметром, рассмотрим «расширенную систему», состоящую из цилиндра с газом и поршня с грузом. Энергия этой системы будет равна сумме внутренней энергии газа (U) и потенциальной энергии поршня с грузом phS или pV. Таким образом, энтальпия H равна «энергии расширенной системы».

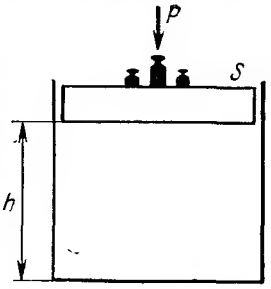

Рис. 13. К вопросу о физическом смысле энтальпии

Так как U, p и V — функции состояния, то сумма $U + pV$ также является функцией состояния и ее изменение в процессе не зависит от пути процесса, а лишь от начального и конечного состояний, т. е.

$$\Delta H = H_{\text{I}} - H_{\text{II}}. \qquad \text{(II.19)}$$

Для простой системы энтальпия будет однозначно определена, если заданы любые два параметра системы, определяющие ее состояние в данные момент времени, например T и p. Тогда

$$H = f(T, p). \qquad \text{(II.20)}$$

В соответствии с (II.20) полный дифференциал энтальпии будет иметь вид

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp. \qquad \text{(II.21)}$$

Изменение энтальпии во многих случаях может быть легко измерено, вследствие чего эта функция находит широкое применение при термодинамических исследованиях, особенно для процессов, протекающих при постоянном давлении. Абсолютное значение энтальпии не может быть вычислено с помощью уравнений термодинамики, так как оно включает в себя абсолютную величину внутренней энергии.

Энтальпия является экстенсивным свойством. Подобно ряду экстенсивных величин внутренняя энергия и энтальпия являются аддитивными величинами.

§ 3. Первое начало термодинамики и его аналитическое выражение

Опыты многих исследователей — Румфорда, Дарвина, Гей-Люссака, Майера, Джоуля — Томсона—показали эквивалентность теплоты и работы. Роберт Майер впервые сформулировал первое начало термодинамики, дав совершенно правильное толкование знаменитому опыту Гей-Люссака, и вычислил механический эквивалент теплоты для кругового процесса. В дальнейшем прецизионные опыты Джоуля показали, что механический эквивалент теплоты

$$I=427 \text{ кгм/ккал}. \qquad \text{(II.22)}$$

Было установлено, что теплота переходит в механическую работу и наоборот — работа в теплоту в строго эквивалентных соотношениях (механический эквивалент теплоты, термический эквивалент работы). Вообще оказалось, что и различные другие виды энергии переходят друг в друга в эквивалентных соотношениях. Так эмпирическим путем был открыт и сформулирован закон сохранения энергии, являющийся одним из важнейших всеобщих законов природы: *в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна; при их взаимопревращениях энергия не теряется и не создается вновь.* Этот закон был назван Клаузиусом *первым началом термодинамики.*

Из закона сохранения энергии следует невозможность создания вечного двигателя, т. е. такого двигателя, который, будучи запущен первоначально, непрерывно производил бы работу без всяких затрат энергии извне.

Следует отметить, что широко распространенная формулировка первого начала о невозможности осуществления вечного двигателя (перпетуум мобиле первого рода невозможен) является значительно более узкой по сравнению с принципом эквивалентности, поскольку из этой формулировки и вообще из самого принципа исключенного вечного двигателя принцип эквивалентности не вытекает.

Принцип эквивалентности энергии в общей форме можно записать так:

$$\oint \delta Q = I \oint \delta A. \qquad \text{(II.23)}$$

Рассмотрим важнейшие следствия из принципа эквивалентности теплоты и работы. Для замкнутой системы внутренняя энергия постоянна, т. е. U=const, а следовательно, dU=0. Если сообщить такой системе какое-то количество теплоты (иначе — повысить ее температуру) и объем при этом останется постоянным, то никакой работы, связанной с расширением, не производится. И, стало быть, вся сообщаемая системе теплота пойдет на изменение ее внутренней энергии, т. е.

$$dQ_V = dU. \qquad \text{(II.24)}$$

Если при нагревании изменяется и объем, то подводимая теплота расходуется не только на изменение внутренней энергии, но и на совершение внешней работы, т. е. работы расширения. Тогда подведенная теплота

$$\delta Q = dU + \delta A \qquad \text{(II.25)}$$

или в интегральной форме

$$Q = \Delta U + A. \qquad \text{(II.26)}$$

Условимся теплоту, подводимую к системе, считать положительной, а теплоту, отданную системой, отрицательной. Разумеется, выбор системы знаков совершенно произволен.

Форма записи уравнения (II.25) подчеркивает различие между величиной внутренней энергии системы U, изменение которой является полным дифференциалом dU, и бесконечно малыми количествами теплоты и работы, не являющимися свойствами системы. В уравнении (II.26) Q и A в отличие от ΔU представляют собой не разностные, а абсолютные значения и поэтому уравнение (II.26) правильнее переписать следующим образом:

$$Q = (U_2 - U_1) + A, \qquad \text{(II.27)}$$

т. е. сообщаемая системе теплота идет на увеличение запаса ее внутренней энергии от U_1 до U_2 и на совершение внешней работы. Уравнение (II.27) является математическим выражением первого начала термодинамики.

Для случая, когда единственным видом работы, которую совершает система, является работа расширения, уравнение (II.27) принимает вид

$$Q = U_2 - U_1 + \int_{V_1}^{V_1} p\,dV. \qquad \text{(II.28)}$$

Отсюда при p=const

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) \qquad \text{(II.29)}$$

или с учетом (II.16)

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \qquad \text{(II.30)}$$

и

$$dQ_p = dH. \qquad \text{(II.31)}$$

Таким образом, если единственным видом работы является работа расширения, теплота, поглощенная в процессе, протекающем при постоянном давлении, равна изменению энтальпии системы.

Отметим, что в соответствии с (II.24) и (II.31) при изохорическом и изобарическом процессах изменение теплоты процесса приобретает свойства полного дифференциала.

§ 4. Калорические коэффициенты

Рассмотрим простую систему. В качестве независимых переменных выберем объем и температуру. Подставив значение dU из уравнения (II.11) в уравнение (II.25), находим

$$\delta Q=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV+\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\delta A. \qquad \text{(II.32)}$$

Если в изучаемой системе имеет место только работа расширения и отсутствуют все другие виды работ, то $\delta A=pdV$. Тогда

$$\delta Q=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]dV+\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT. \qquad \text{(II.33)}$$

Сравнивая (I.78) и (II.24), можно записать

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \qquad \text{(II.34)}$$

Заменим коэффициент при дифференциале dV в уравнении (II.33) символом l_T:

$$l_T=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p. \qquad \text{(II.35)}$$

С учетом (II.34) и (II.35) уравнение (II.33) примет вид

$$\delta Q=l_T dV+C_V dT. \qquad \text{(II.36)}$$

Выясним физический смысл коэффициентов в выражении (II.36). Здесь l_T — количество теплоты, которое необходимо сообщить системе для поддержания ее при постоянной температуре при увеличении объема на единицу измерения в отсутствие химических реакций. Таким образом, l_T является теплотой изотермического расширения системы (скрытая теплота расширения).

В соответствии с (II.35) изотермическая теплота расширения состоит из двух слагаемых: первое слагаемое $(\partial U/\partial V)_T$ отражает взаимное притяжение молекул и может быть названо внутренним давлением; второе слагаемое p — внешнее давление. Внутреннее давление невелико для реальных газов и достигает очень больших значений (по сравнению с обычными величинами внешних давлений) для жидких и твердых тел.

Величина C_V — теплоемкость при постоянном объеме и составе. Очевидно, что теплоемкость является экстенсивным свойством, так как для одинакового повышения температуры двух однородных систем, находящихся в одном и том же физико-химическом состоянии, вдвое большей системе требуется сообщить вдвое больше тепла. Для гомогенной системы, состоящей из n молей одного вещества,

$$C_V=nc^0_{V,i}, \qquad \text{(II.37)}$$

где $c^0_{V,i}$ — молярная теплоемкость чистого вещества при постоянном объеме. В общем случае из теоремы Эйлера следует

$$C_V=\sum_{i=1}^{k} n_i c_{V,\,i}, \tag{II.38}$$

где $c_{V,i}$ — интенсивная величина, определяемая соотношением

$$c_{V,\,i}=\left(\frac{\partial C_V}{\partial n_i}\right)_{T,\,p} \tag{II.39}$$

и называемая парциальной молярной теплоемкостью вещества i в смеси данного состава при постоянном объеме.

Парциальная молярная теплоемкость $c_{V,i}$ в смеси может отличаться от молярной теплоемкости. Это различие пренебрежимо мало в газовых смесях, но оно может стать значительным в конденсированных телах. В некоторых случаях парциальная молярная теплоемкость может быть даже отрицательной.

Парциальные молярные теплоемкости можно определить, например, при помощи графического метода касательных (см. гл. I, § 5). Выберем в качестве независимых переменных температуру и давление; при таком выборе переменных в качестве функции удобно использовать энтальпию.

Используя энтальпию и допустив, что в изучаемой системе имеет место только работа расширения, аналитическое выражение первого закона термодинамики можно переписать в виде

$$\delta Q=dH-Vdp. \tag{II.40}$$

Подставляя в это выражение значение dH из (II.21), получим

$$\delta Q=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT+\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T-V\right]dp. \tag{II.41}$$

Обозначая коэффициент при дифференциале давления через h_T

$$h_T=\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T-V \tag{II.42}$$

и учитывая согласно (II.31) и (I.78), что

$$C_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \tag{II.43}$$

получим

$$\delta Q=C_p dT+h_T dp. \tag{II.44}$$

Смысл коэффициентов C_p и h_T очевиден. Величина C_p равна количеству теплоты, которое должно быть подведено к системе, чтобы повысить ее температуру на один градус при постоянных давлении и составе. C_p — теплоемкость системы при постоянных давлении и составе; она является экстенсивным свойством. На основании теоремы Эйлера

$$C_p=\sum_{i=1}^{k} n_i c_{p,i}, \tag{II.45}$$

где

$$c_{p,i}=\left(\frac{\partial C_p}{\partial n_i}\right)_{T,p}- \tag{II.46}$$

парциальная молярная теплоемкость вещества i в смеси при постоянном давлении.

Коэффициент h_T обычно отрицателен. Его величина равна количеству теплоты, которое нужно отвести от системы, чтобы при постоянной температуре и постоянном составе увеличить давление на единицу в процессе сжатия. h_T — теплота изотермического возрастания давления (скрытая теплота изменения давления).

Выбрав в качестве независимых переменных p и V и считая внутреннюю энергию функцией этой пары переменных, можно аналогично изложенному получить

$$\delta Q=\varkappa\, dV+\lambda\, dp, \tag{II.47}$$

где

$$\varkappa=\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V, \tag{II.48}$$

$$\lambda=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p+p. \tag{II.49}$$

Коэффициенты C_V, C_p, l_T, h_T, $\varkappa$ и λ называются калорическими коэффициентами. Как было показано, эти коэффициенты имеют самостоятельный физический смысл.

Найдем связь между калорическими коэффициентами C_V и l_T при переменных T и V и коэффициентами C_p и h_T при переменных p и T. На основании (II.36) и (II.44) имеем

$$\delta Q=C_V dT+l_T dV=C_p dT+h_T dp. \tag{II.50}$$

Переменные T, V и p связаны между собой уравнением состояния. Пусть V есть функция p и T. Очевидно, значение дифференциала dV в переменных T и p

$$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp. \tag{II.51}$$

С учетом (II.51) выражение (II.50) примет вид

$$\left[C_V+l_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dT+l_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp=C_p dT+h_T dp. \tag{II.52}$$

Так как T и p — независимые переменные, то коэффициенты при соответствующих дифференциалах в правой и левой частях уравнения (II.52) равны. Следовательно,

$$C_p=C_V+l_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{II.53}$$

$$h_T=l_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \tag{II.54}$$

Это и есть искомые соотношения между калорическими коэффициентами при двух способах выбора независимых переменных. Ме-

тод, которым были выведены соотношения (II.53) и (II.54), называется *методом сравнения коэффициентов.* Он широко используется в термодинамических исследованиях. Отметим, что уравнение (II.53) полезно для вычисления C_V жидких и твердых тел из определяемых на опыте величин C_p.

Как известно, внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема и давления при данной температуре:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0. \tag{II.55}$$

При учете (II.55) из уравнений (II.11) и (II.34) следует, что для идеального газа

$$dU = C_V dT, \tag{II.56}$$

т. е. *внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры.* Этот закон называется законом Джоуля.

Используя соотношения (II.55) и (II.16) и уравнение Клапейрона, можно убедиться, что энтальпия идеального газа также не зависит от объема и давления и является функцией только температуры:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right) = 0; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right) = 0. \tag{II.57}$$

В соответствии с (II.57) и (II.43) из уравнения (II.21) следует:

$$dH = C_p dT. \tag{II.58}$$

На основании (II.35) и (II.55) для идеального газа теплота изотермического расширения равна внешнему давлению, т. е.

$$l_T = p. \tag{II.59}$$

С учетом (II.57) на основании (II.43) легко убедиться, что для идеального газа

$$h_T = -V. \tag{II.60}$$

Поскольку, как показано выше, внутренняя энергия и энтальпия идеального газа зависят только от температуры, то очевидно, что в соотношениях (II.34) и (II.42) применительно к идеальному газу следует частные производные заменить на полные:

$$C_V = \frac{dU}{dT}, \tag{II.61}$$

$$C_p = \frac{dH}{dT}. \tag{II.62}$$

Отсюда следует, что C_V и C_p идеального газа, так же как U и H, должны зависеть только от температуры. Вывод этот был проверен впервые измерениями Реньо, который нашел, что величина C_p для газов, близких по своему поведению к идеальным, постоянна в довольно значительном температурном интервале.

На основании (II.53), используя (II.59) и уравнения Клапейрона, получаем для идеального газа

$$C_p - C_V = nR \tag{II.63}$$

или для одного моля

$$c_p - c_V = R. \qquad \text{(II.64)}$$

Это уравнение носит название формулы Майера. Согласно (II.64) при постоянстве c_p в том же диапазоне температур должна быть постоянна и величина c_V. Таким образом, понятие идеального газового состояния дополняется еще в том смысле, что величины c_p и c_V не зависят от температуры и давления.

§ 5. Приложение первого начала термодинамики к простейшим процессам

Изотермический процесс. При $T=\text{const}$ $dT=0$ и, следовательно, на основании (II.56) для идеального газа $dU=0$. Тогда уравнение (II.25) принимает вид

$$\delta Q = \delta A, \qquad \text{(II.65)}$$

т. е. вся подводимая теплота расходуется на совершение работы

$$A_T = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V}\,dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \qquad \text{(II.66)}$$

Для идеального газа при $T=\text{const}$ $p_1V_1=p_2V_2$, т. е. объем пропорционален давлению или объемной концентрации ($c=n/V$). Поэтому

$$A_T = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = nRT \ln \frac{c_1}{c_2}. \qquad \text{(II.67)}$$

Изохорический процесс. При этом процессе $V=\text{const}$ и $dV=0$, следовательно,

$$\delta A = pdV = 0. \qquad \text{(II.68)}$$

Поэтому уравнение первого начала термодинамики принимает вид

$$dQ_V = dU. \qquad \text{(II.69)}$$

Это означает, что вся подводимая теплота идет на увеличение внутренней энергии или все изменение внутренней энергии обращается в теплоту, выделяющуюся при процессе.

В соответствии с уравнением (II.69) при учете (II.61) увеличение внутренней энергии системы при ее нагревании от T_1 до T_2 определяется величиной интеграла:

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT. \qquad \text{(II.70)}$$

В случае идеальных газов C_p и C_V постоянны, следовательно,

$$U_2 - U_1 = C_V \Delta T. \qquad \text{(II.71)}$$

Чтобы вычислить значение интеграла (II.70) для реальных газов, надо знать конкретный вид функциональной зависимости $C_V = f(T)$.

Изобарический процесс. В этом процессе p=const, а работа A не равна нулю. Таким образом, подводимая теплота расходуется на изменение внутренней энергии и совершение работы расширения, которая осуществляется в этом случае за счет повышения температуры. Подставляя в выражение для работы $V_1=nRT_1/p$ и $V_2=nRT_2/p$, получим

$$A_p=nR(T_2-T_1). \tag{II.72}$$

Как уже известно, теплота, поглощенная в процессе, протекающем при p=const, равна изменению энтальпии [см. (II.31)]. Согласно (II.58)

$$H_2-H_1=\int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \tag{II.73}$$

Для идеального газа

$$H_2-H_1=C_p\Delta T=C_p(T_2-T_1). \tag{II.74}$$

В случае реального газа для взятия этого интеграла необходимо знать конкретный вид зависимости $C_p=f(T)$ (можно считать, что для газов эта зависимость достаточно точно дается степенным рядом).

Адиабатический процесс. Так как в адиабатическом процессе $\delta Q=0$, уравнение (II.25) примет вид

$$dU+dA=0. \tag{II.75}$$

Из уравнений (II.59) и (II.36) получим

$$pdV+C_V dT=0. \tag{II.76}$$

Подставим значение p из уравнения Клапейрона и разделим переменные:

$$nR\frac{dV}{V}+C_V\frac{dT}{T}=0; \tag{II.77}$$

для одного моля

$$R\frac{dv}{v}+c_V\frac{dT}{T}=0. \tag{II.78}$$

Приняв во внимание, что для идеального газа C_V не зависит от температуры, после интегрирования (II.78) получим

$$R\ln v+c_V\ln T=\text{const}. \tag{II.79}$$

Подставим значение R из формулы Майера, разделим на c_V и произведем потенцирование:

$$v^{\gamma-1}T=\exp\left(\frac{\text{const}}{c_V}\right)=\text{const}'; \tag{II.80}$$

здесь величина γ называется адиабатическим коэффициентом:

$$\gamma=\frac{c_p}{c_V}. \tag{II.81}$$

Подстановка в (II.80) значения T из уравнения Клапейрона (I.26) приводит к известному уравнению адиабаты:

$$pv^{\gamma} = \text{const}' \quad R = \text{const}''. \tag{II.82}$$

Исключив v из уравнений (II.80) и (II.82), получим третью возможную форму уравнения адиабаты:

$$p^{1-\gamma}T^{\gamma} = \text{const}''. \tag{II.83}$$

Покажем теперь, почему на диаграмме p—V (см. рис. 4) адиабата идет круче изотермы. Так как через каждую точку изотермы всегда проходит некоторая адиабата, то независимо от значения V уравнение адиабаты должно давать тангенс угла наклона касательной dp/dV больший по абсолютной величине, чем уравнение изотермы, если адиабата действительно идет круче изотермы. Покажем, что это имеет место. Для изотермы

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}, \tag{II.84}$$

а для адиабаты

$$\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}. \tag{II.85}$$

Так как γ всегда больше единицы, то выражение (II.84) больше (II.85) по абсолютной величине.

Для идеального газа справедливо равенство $dU = C_V dT$, следовательно, на основании (II.75)

$$-dA = C_V dT, \tag{II.86}$$

и после интегрирования получаем

$$A = C_V (T_1 - T_2). \tag{II.87}$$

Согласно уравнению (II.87) работа, получаемая при адиабатическом процессе, пропорциональна изменению температуры газа и его теплоемкости при постоянном объеме. Следовательно, при адиабатическом расширении можно получить выигрыш в работе, используя более высокомолекулярные газы. Теплоемкости c_p и c_V, а следовательно, и коэффициент γ зависят от числа атомов в молекуле газа.

Следует подчеркнуть, что при адиабатическом процессе работа расширения совершается только за счет убыли внутренней энергии газа, а работа сжатия целиком идет на ее увеличение, поскольку теплообмен с внешней средой отсутствует. Из рис. 4 видно, что при изменении объема от V_1 до V_2 при изобарическом процессе совершается наибольшая работа, меньшая при изотермическом, и, наконец, еще меньшая при адиабатическом.

Из уравнения состояния Клапейрона имеем $T_1 = p_1V_1/nR$ и $T_2 = p_2V_2/nR$. Следовательно,

$$A = \frac{C_V}{nR}(p_1V_1 - p_2V_2) \tag{II.88}$$

или для 1 моля газа

$$A=\frac{c_V}{R}(p_1v_1-p_2v_2). \qquad \text{(II.89)}$$

Поскольку $c_p-c_V=R$, то

$$A=\frac{1}{\gamma-1}(p_1v_1-p_2v_2) \qquad \text{(II.90)}$$

или

$$A=\frac{R}{\gamma-1}(T_1-T_2). \qquad \text{(II.91)}$$

Анализ уравнений, характеризующих различные термодинамические процессы при p=const, V=const, T=const и $\delta Q=0$, показывает, что все они могут быть представлены уравнением

$$pV^n=\text{const}, \qquad \text{(II.92)}$$

где n может принимать значения от 0 до ∞ для разных процессов:
изотермического $n=1$, т. е. $pV=$const;
изохорического $n=\infty$, т. е. $pV^\infty=$const или $p^0V=V=$const′;
изобарического $n=0$, т. е. $pV^0=$const или $p=$const′;
адиабатического $n=\gamma$, т. е. $pV^\gamma=$const.

Эти процессы являются частными предельными случаями реальных процессов, которые, как правило, являются промежуточными, протекают при произвольных значениях n и получили название *политропических*. Значение коэффициента γ с увеличением числа атомов в молекуле газа все уменьшается и постепенно приближается к единице, поэтому в пределе для многоатомных молекул все политропы совпадают.

Круговой процесс. Цикл Карно. Если после ряда превращений система возвращается в первоначальное состояние, то такой процесс называется *круговым* или *циклом*. Рассмотрим круговой процесс для случая газа. Изобразим состояния 1 и 2 газа, взятые при одной и той же температуре, точками A и B на изотерме ACB (рис. 14). При изотермическом расширении газа из состояния 1 в 2 изменение его p и V графически выразится кривой ACB. При этом газ совершает работу, которая графически изобразится площадью $ACBB_1A_1$ (рис. 14). Если газ при расширении из состояния 1 нагревается, а вблизи состояния 2 охлаждается до прежней температуры, то изменение его p и V будет описываться некоторой кривой ADB, отличающейся от изотермы. Работа расширения газа при этом процессе больше, чем в случае изотермического расширения, и изображается площадью $ADBB_1A_1$.

Если газ расширяется (кривая ADB), а затем сжимается (кривая BCA) до прежнего состояния, то совершается круговой процесс, в результате которого состояние газа изменяется от 1 до 2 и затем

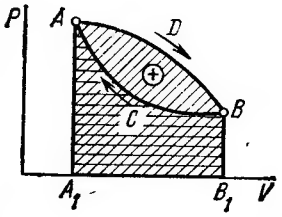

Рис. 14. К определению работы цикла (случай, когда $A>0$)

снова возвращается в 1. В первой части процесса (ADB) газ совершает при расширении работу ($ADBB_1A_1$), во второй части (BCA) затрачивается работа ($BCAA_1B_1$) на сжатие газа. В результате кругового процесса остается избыток работы, изображаемый площадью $ADBC$. В данном случае, когда контур $ADBC$ описывается в направлении движения часовой стрелки, избыток работы положителен, т. е. газ, расширяясь, совершает бо́льшую работу, чем та работа, которая затрачивается на его сжатие. Отрицательный избыток работы получается при прохождении контура в направлении, обратном часовой стрелке.

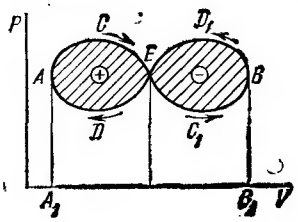

Рис. 15. К определению работы цикла (случай, когда $A=0$)

Работа цикла (т. е. избыток работы, остающейся после процесса) равна нулю в двух случаях: во-первых, если кривые ACB и ADB (рис. 14) совпадают, следовательно, совпадают и площади $ACBB_1A_1$ и $ADBB_1A_1$; во-вторых, если кривые ADD_1B и ACC_1B (рис. 15) пересекаются в точке E таким образом, что площади $ADECA$ и BC_1ED_1 равны между собой. Чтобы применить уравнение (II.25) к круговому процессу, возьмем интеграл от обеих частей уравнения по некоторому замкнутому пути:

$$\oint \delta Q = \oint dU + \oint \delta A. \qquad \text{(II.93)}$$

Так как dU — полный дифференциал, то $\oint dU = 0$ и, следовательно, выражение (II.93) приводит к уравнению (II.23). Таким образом, *во всяком круговом процессе внешняя работа совершается исключительно за счет подведенной извне теплоты, так что энергия системы остается неизменной.* Это превращение теплоты в работу ограничивается, однако, условиями, налагаемыми вторым началом термодинамики.

Круговой процесс может быть назван также изоэнергетическим или изодинамическим процессом. Соотношение (II.23) приложимо к работе машины, совершаемой за счет теплоты. Необходимо только, чтобы ее работа представляла собой круговые процессы, т. е. была периодической, причем в конце каждого периода машина возвращалась бы к первоначальному состоянию. Такая машина неосуществима, так как на практике при работе машины всегда происходит бесполезное нагревание ее частей, вследствие чего после каждого периода она и окружающие ее тела не возвращаются к первоначальному состоянию. Таким образом, мы уже имеем не круговой процесс, и часть затрачиваемой теплоты идет не на совершение работы, а на нагревание машины и окружающих ее тел.

Известно много различных круговых процессов. Рассмотрение одного из них приводит к очень важным в теоретическом отношении результатам. Этот процесс состоит из четырех последовательных изменений состояния, из которых два происходят изотермиче-

ски и два адиабатически. Такой круговой процесс называется *циклом Карно.*

Пусть работающее тело расширяется изотермически от состояния 1 до состояния 2. Изобразим состояние тела точкой на плоскости p—V (рис. 16). Тогда ряд последовательных состояний от 1 к 2 изобразится изотермой *1—2.* Когда работающее тело придет в состояние 2, заставим его расширяться дальше адиабатически. Так как в данном случае работа совершается за счет подводимой извне теплоты,то, следовательно, она должна совершаться за счет убыли энергии самого тела, и тело должно охлаждаться. Пусть оно охлаждается до некоторого состояния 3, при котором его температура равна T_2. Процесс 2—3 графически изобразится адиабатой. Затем работающее тело будем изотермически сжимать при температуре T_2. Если сжатие происходит изотермично, теплота должна все время переходить от работающего тела к холодильнику. Таким образом, следуя изотерме *3—4*, приводим тело в состояние 4, расположенное на адиабате, проходящей через состояние 1. Затем заставим тело адиабатически сжиматься, нагреваясь вследствие затраты внешней работы до состояния 1 при температуре T_1. Так цикл оказывается законченным.

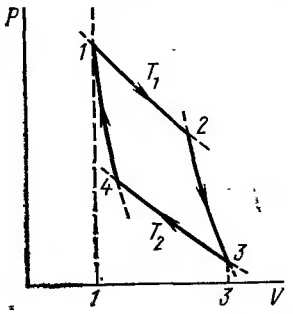

Рис. 16. Цикл Карно

В процессах 1—2 и 2—3 работающее тело совершает работу, причем на изотерме *1—2* эта работа совершается частично за счет энергии тела, частично за счет теплоты, поступающей от нагревателя, а на адиабате *2—3* — только за счет энергии тела.

В процессах 3—4 и 4—1, наоборот, над телом совершается внешняя работа. На изотерме *3—4* эта работа расходуется частью на увеличение энергии тела, частью — на теплоту, которую тело отдает холодильнику, на адиабате *4—1* вся работа идет на увеличение энергии тела.

Вся совершенная работающим телом за один цикл работа выражается, как мы видели раньше, площадью криволинейного четырехугольника *1—2—3—4.* В рассмотренном случае работа, совершенная телом на пути *1—2—3*, больше работы, затраченной извне на пути *3—4—1*, так как площадь *1—2—3—3—1* больше площади *3—4—1—1—3.*

Поскольку рассмотренный нами процесс круговой, энергия работающего тела по окончании цикла имеет то же значение, которое она имела до его начала. Таким образом, на основании равенства (II.23) вся работа цикла произведена за счет полученной работающим телом теплоты.

Во время изотермического процесса 1—2 тело получило некоторое количество теплоты Q_1 от нагревателя. Во время изотермического процесса 3—4 оно отдало некоторое количество теплоты Q_2 холодильнику. Во время процессов 2—3 и 4—1 тело не получало

и не отдавало теплоты, так как оба эти процесса адиабатические, $\Delta Q=0$. Следовательно, все количество теплоты, затраченное на работу, Q_1-Q_2.

Отношение этой теплоты к той, которая получена от нагревателя:

$$\eta=\frac{Q_{1,T_1}-Q_{2,T_2}}{Q_{1,T_1}}, \qquad \text{(II.94)}$$

называется *экономическим коэффициентом* или *коэффициентом полезного действия* цикла.

Вычислим количества теплоты Q_1 и Q_2 — взятое и отданное в цикле Карно — для случая, когда работающее тело — идеальный газ. На основании (II.65) и (II.66) можно записать:

$Q_{1,T_1}=A_{1,T_1}=nRT_1\ln\frac{V_2}{V_1}$ (работа расширения вдоль изотермы *1—2*);

$Q_{2,T_2}=A_{2,T_2}=nRT_2\ln\frac{V_3}{V_4}$ (работа сжатия вдоль изотермы *3 — 4*).

Нетрудно показать, что $\frac{V_2}{V_1}=\frac{V_3}{V_4}$. Это следует из того, что состояния 1 и 4 лежат на одной и той же адиабате как и состояния 2 и 3.

На основании уравнения адиабаты (II.82)

$$p_1V_1^\gamma=p_4V_4^\gamma;\quad p_2V_2^\gamma=p_3V_3^\gamma.$$

Разделим второе уравнение на первое: $p_2V_2^\gamma/p_1V_1^\gamma=p_3V_3^\gamma/p_4V_4^\gamma$.

Так как состояния 1 и 2 лежат на одной изотерме, как и 3 и 4, то

$$p_1V_1=p_2V_2;\ p_3V_3=p_4V_4.$$

Пользуясь этими равенствами, можно произвести сокращение дробей в предыдущем уравнении:

$$V_2^{\gamma-1}/V_1^{\gamma-1}=V_3^{\gamma-1}/V_4^{\gamma-1}\quad\text{или}\quad V_2/V_1=V_3/V_4.$$

Отсюда следует, что теплоты Q_{1,T_1} и Q_{2,T_2} могут быть выражены следующим образом:

$$\left.\begin{aligned}Q_{1,T_1}&=nRT_1\ln(V_2/V_1),\\ Q_{2,T_2}&=nRT_2\ln(V_2/V_1),\end{aligned}\right\} \qquad \text{(II.95)}$$

т. е. для любой изотермы, взятой между двумя адиабатами, количество теплоты, полученное или отданное газом при осуществлении процесса вдоль этой изотермы, пропорционально абсолютной температуре изотермы. На основании уравнений (II.95) количество

теплоты, превращенное в работу идеальным газом при совершении им цикла Карно, равно:

$$Q_{1,T_1} - Q_{2,T_2} = nR(T_1 - T_2)\ln\frac{V_2}{V_1}. \qquad (II.96)$$

Отсюда легко получается экономический коэффициент для цикла Карно, работающее тело в котором есть идеальный газ:

$$\eta = \frac{Q_{1,T_1} - Q_{2,T_2}}{Q_{1,T_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \qquad (II.97)$$

ГЛАВА III

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ И ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

§ 1. Правило знаков тепловых эффектов реакций. Закон постоянства сумм тепловых эффектов (закон Гесса)

Отличительной чертой химических реакций является глубокое изменение системы взаимодействующих веществ, сопровождающееся выделением или поглощением энергии, чаще всего тепловой. Изучение тепловых эффектов химических реакций позволяет предвидеть течение химических процессов и управлять ими, меняя соответствующим образом внешние условия. Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций и процессов, называется *термохимией.*

В термохимии приняты знаки, противоположные используемым в термодинамике: выделенная системой теплота считается положительной, а полученная ею — отрицательной. Во избежание путаницы условимся обозначать термохимическую теплоту $\bar{Q}$. Следовательно, для термохимии уравнение первого начала термодинамики следует записать так:

$$-\Delta U = \bar{Q} + A, \qquad (III.1)$$

где $\bar{Q}$ — теплота реакции, а ΔU — уменьшение внутренней энергии, которое в термохимии получило название теплового эффекта реакции. Его принято относить к 1 молю вещества. Поэтому в качестве самого общего определения теплового эффекта химической реакции можно дать следующее: *тепловой эффект химической реакции — это мера изменения запаса энергии в результате протекания данного процесса; он определяется суммой выделенной (поглощенной) при реакции теплоты и совершенной внешней работы (выраженной в тех же тепловых единицах), когда реагируют между собой молярные количества вещества.*

Реакции, сопровождающиеся выделением теплоты, называют *экзотермическими,* а реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты, — *эндотермическими.*

На основании уравнения (III.1) легко убедиться, что понятия теплоты реакции и теплового эффекта химической реакции становятся тождественными, если при протекании химической реакции выполняются следующие условия: 1) объем или давление постоянны; 2) не совершается никакой работы, кроме возможной при постоянном давлении работы расширения; 3) температура продуктов реакции равна температуре исходных веществ. При этих условиях тепловой эффект становится величиной, зависящей только от характера протекающей химической реакции.

В соответствии с первым условием в термохимии различают тепловые эффекты химических реакций при постоянном объеме $\bar{Q}_V$ и при постоянном давлении $\bar{Q}_p$.

Используя уравнение (III.1), выведем формулу для теплового эффекта реакций, протекающих при постоянном объеме. Так, реакции между твердыми и жидкими веществами, а также газовые реакции, происходящие в замкнутых объемах, почти не сопровождаются изменением объема. Если V=const, то работа расширения равна нулю. Тогда на основании (III.1) имеем

$$\bar{Q}_V = -\Delta U = U_1 - U_2, \qquad \text{(III.2)}$$

т. е. тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном объеме, равен убыли внутренней энергии. Он может быть непосредственно измерен в калориметре.

Теперь, используя уравнение (III.1), получим выражение для теплового эффекта реакций, протекающих при постоянном давлении:

$$-\Delta U = \bar{Q}_p + p(V_2 - V_1) \qquad \text{(III.3)}$$

или в соответствии с (II.16)

$$\bar{Q}_p = -\Delta H = H_1 - H_2, \qquad \text{(III.4)}$$

т. е. при изобарических процессах тепловой эффект реакции измеряется уменьшением энтальпии. Уравнения (III.2) и (III.4) являются основными уравнениями калориметрии.

Поскольку запас внутренней энергии при данных условиях зависит как от химической природы вещества, так и от его агрегатного состояния, то последнее принято обозначать в уравнениях реакций буквами g (газ), l (жидкость), s (твердое), которые ставятся в скобках после символа соответствующего вещества. Эти обозначения обычно опускают, когда при условиях проведения реакции агрегатное состояние веществ — участников реакции является вполне определенным. В соответствии с принятыми в термохимии и термодинамике обозначениями имеет место связь:

$$\bar{Q}_p = -Q_p = -\Delta H \qquad \text{(III.5)}$$

и

$$\bar{Q}_V = -Q_V = -\Delta U. \qquad \text{(III.6)}$$

Термохимические расчеты выполняются с помощью термохимических уравнений, представляющих собой стехиометрические урав-

нения химических реакций, дополненные необходимыми сведениями о состоянии реагирующих и образующихся веществ, а также указанием тепловых эффектов. В термохимических уравнениях тепловой эффект реакции записывается в правой части стехиометрического равенства.

Символами химических соединений в термохимических уравнениях по существу обозначают их энтальпии (или внутренние энергии), и поэтому следовало бы писать (для p=const):

$$\nu_1 h_{A_1} + \nu_2 h_{A_2} + \ldots = \nu'_1 h_{A'_1} + \nu'_2 h_{A'_2} + \ldots + \bar{Q}_p,$$

где ν_i и ν'_i — стехиометрические коэффициенты; h_{A_i} и $h_{A'_i}$ — энтальпии участников реакций. Однако по установившейся традиции термохимические уравнения записывают так:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots + \bar{Q}_p. \qquad \text{(III.7)}$$

Таким образом, термохимическое уравнение реакции окисления метана до образования газообразного оксида углерода (IV) и жидкой воды с выделением теплоты запишется так:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O(l) + 890{,}4 \text{ кДж} \qquad \text{(III.8)}$$

Однако больше принята термодинамическая система записи теплот химических реакций:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O(l);\ \bar{Q}_p = \Delta H^0 = -890{,}4 \text{ кДж}$$

Значок ^{0} при ΔH указывает на стандартное состояние всех исходных веществ и продуктов реакции.

Разница между $\bar{Q}_V$ и $\bar{Q}_p$ обычно невелика. Для реакций, проходящих между веществами в конденсированном состоянии, ею пренебрегают вообще ввиду ничтожности объемных изменений. Однако для процессов, в которых участвуют газы, изменения объемов бывают весьма значительны, и поэтому следует точно оговаривать условия проведения реакции. Соотношение между величинами $\bar{Q}_V$ и $\bar{Q}_p$ можно легко установить следующим путем. По определению

$$\bar{Q}_p = -\Delta H = -\Delta U_p - p\Delta V. \qquad \text{(III.9)}$$

Поскольку это выражение относится к реакции, протекающей при постоянном давлении, входящая в него величина ΔU_p в общем случае будет отличаться от изменения внутренней энергии в изохорическом процессе $\Delta U_V = -\bar{Q}_V$. Отличие это связано с изменением внутренней энергии вследствие изменения объема системы при постоянном давлении. Поэтому связь ΔU_p и ΔU_V можно представить в виде

$$\Delta U_p = \Delta U_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \Delta V. \qquad \text{(III.10)}$$

Подставив соотношения (III.6) и (III.10) в (III.9), получим

$$\bar{Q}_p = \bar{Q}_V - \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\Delta V. \qquad \text{(III.11)}$$

Изменение объема реакции (III.7) запишется следующим образом:

$$\Delta V = \nu'_1 v_{A'_1} + \nu'_2 v_{A'_2} + \ldots - \nu_1 v_{A_1} - \nu_2 v_{A_2} - \ldots, \qquad \text{(III.12)}$$

где $v_{A'_1}$, $v_{A'_2}$, v_{A_1}, v_{A_2} ... — молярные объемы участников реакции. Если среди участников реакции нет газообразных веществ, то молярные объемы v_{A_1}, v_{A_2} и т. д. относительно невелики. Соответственно мало и изменение объема ΔV, вследствие чего можно пренебречь вторым членом правой части уравнения (III.11) и получить

$$\bar{Q}_p \simeq \bar{Q}_V. \qquad \text{(III.13)}$$

Если в реакции участвуют газообразные вещества, причем процесс осуществляется при невысоких давлениях, достаточно учесть только объемы газообразных продуктов реакции и исходных веществ, пренебрегая объемами жидких и твердых реагентов. При этом газы можно считать идеальными. Тогда изменение объема при реакции запишется в виде

$$\Delta V = v \sum_i \nu_i = v\Delta n, \qquad \text{(III.14)}$$

где v — молярный объем, одинаковый для всех участников реакции; Δn — число избыточных молей газа правой части химического равенства (III.7) по сравнению с левой частью. Используя уравнение Клапейрона, получим $\Delta V = \frac{RT\Delta n}{p}$. Подставляя значение ΔV в уравнение (III.11) и учитывая, что для идеальных газов $(\partial U/\partial V)_T = 0$, получим

$$\bar{Q}_p = \bar{Q}_V - \Delta nRT, \qquad \text{(III.15)}$$

где Δn при возникновении газообразных молекул должно считаться положительным (система производит положительную работу), а при исчезновении — отрицательным; T — температура опыта. Опыт показывает, что следует пользоваться общим уравнением (III.11) в тех случаях, когда реакция осуществляется при высоких давлениях и в ней участвуют газообразные вещества.

В 1780 г. Лавуазье и Лаплас построили первый калориметр и произвели определение теплоты горения угля. Несмотря на всю примитивность установки, полученный на ней результат отличается от результатов современных точнейших измерений только на 7%. Термохимические опыты Лавуазье и Лапласа привели к важнейшему заключению: *для разложения химического соединения необходимо затратить столько же теплоты, сколько выделилось при его образовании.* Это чисто эмпирическое правило является следствием положения термодинамики о внутренней энергии, изменения которой выражаются тепловым эффектом.

Исходя из свойств внутренней энергии можно вывести положение, весьма важное для практических расчетов: *запас энергии системы зависит только от ее начального и конечного состояний и*

не зависит от пути перехода. В применении к термохимии это положение может быть выражено следующим образом: *тепловой эффект реакции не зависит от промежуточных стадий, а зависит лишь от начального и конечного состояний системы.* Этот закон открыл в 1840 г. русский академик Гесс еще до установления первого принципа термодинамики. Закон Гесса представляет собой химическое выражение первого начала термодинамики: *каким бы путем ни совершалось соединение — шло ли оно непосредственно или происходило косвенным путем в несколько приемов, — количество выделившейся при его образовании теплоты всегда постоянно.*

Так, например, углерод может быть превращен в оксид (IV) сразу (путь *A*), или сначала переведен в оксид (II), а затем в оксид (IV) (путь *B*). Так как в обоих случаях мы имеем одинаковые начальные (C и O_2) и одинаковые конечные (CO_2) состояния, то тепловые эффекты этих процессов должны быть равны между собой, что и подтверждается экспериментально.

Закон Гесса позволяет обращаться с термохимическими уравнениями как с алгебраическими, т. е. почленно умножать на постоянный множитель, складывать, вычитать и т. д., если только тепловые эффекты относятся к одинаковым условиям.

Из закона Гесса можно вывести несколько следствий, имеющих важное практическое значение для термохимических вычислений.

Первое следствие. Тепловой эффект разложения какого-либо химического соединения точно равен и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования (закон Лавуазье — Лапласа). Это утверждение непосредственно следует из того, что тепловой эффект кругового процесса должен равняться нулю.

Второе следствие. Если совершаются две реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковым конечным состояниям, то разница между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое.

Второе следствие закона Гесса позволяет точно вычислять тепловые эффекты процессов, которые мы зачастую даже не имеем возможности практически осуществить. Рассмотрим классический пример определения теплового эффекта превращения графита в алмаз путем анализа реакций их горения по закону Гесса:

$$C_{(графит)} \rightarrow C_{(алмаз)}$$

При горении графита и алмаза получается оксид углерода (IV) и выделяются соответствующие количества теплоты:

$$C_{(графит)} + O_2 = CO_2 + 393{,}51 \text{ кДж}$$
$$C_{(алмаз)} + O_2 = CO_2 + 395{,}34 \text{ кДж}$$
$$\overline{C_{(графит)} \rightarrow C_{(алмаз)} = -1{,}83 \text{ кДж}}$$

Таким образом, переход графита в алмаз сопровождается поглощением сравнительно небольшого количества теплоты.

Третье следствие. Если совершаются две реакции, приводящие из одинаковых начальных состояний к различным конечным

состояниям, то разница между их тепловыми эффектами представляет собой процесс перехода из одного конечного состояния в другое. Так, например, образование 1 моля воды при горении водорода в зависимости от ее конечного физического состояния сопровождается следующими тепловыми эффектами:

$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O\,(g) + 241{,}83 \text{ кДж}$$
$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O\,(l) + 285{,}84 \text{ кДж}$$
$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O\,(s) + 291{,}67 \text{ кДж}$$

Следовательно,

$$H_2O\,(s) = H_2O\,(l) - 5{,}83 \text{ кДж}$$
$$H_2O\,(l) = H_2O\,(g) - 44{,}01 \text{ кДж}$$
$$H_2O\,(s) = H_2O\,(g) -)49{,}84 \text{ кДж}$$

Закон Гесса дает возможность рассчитать теплоту трудно осуществимой реакции, исходя из теплот определенного числа некоторых легко осуществимых реакций. В качестве последних обычно принимают теплоты образования химических соединений.

Теплотой образования принято называть тепловой эффект реакции образования (при постоянном давлении) 1 моля какого-либо соединения из составляющих его простых веществ. При этом принимается, что простые вещества реагируют в виде той модификации и в том агрегатном состоянии, которые отвечают наиболее устойчивому их состоянию при данной температуре и давлении 101,325 кПа.

Расчет теплового эффекта произвольно выбранной реакции по теплотам образования участвующих в ней веществ основан на том, что исходные вещества и продукты реакции содержат одни и те же атомы и поэтому в принципе могут быть получены из одних и тех же простых веществ. Таким образом, любая реакция может быть заменена двумя последовательными реакциями: разложение исходных веществ на простые и образование продуктов реакции из простых веществ. Тепловой эффект первой из этих реакций равен теплоте образования исходных веществ, взятой с обратным знаком.

Для расчетов реакций, в которых участвуют простые вещества, теплота образования этих простых веществ условно принята равной нулю.

Четвертое следствие. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования конечных продуктов и суммой теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов при формулах этих веществ в уравнении реакции

$$\overline{Q}_p = -(\overline{Q}_p^{\text{обр}})_{\text{исх}} + (\overline{Q}_p^{\text{обр}})_{\text{прод}}. \qquad \text{(III.16)}$$

Соединения, образование которых сопровождается выделением теплоты, принято называть экзотермическими, а соединения, образующиеся с поглощением теплоты извне, эндотермическими соединениями, хотя эти понятия и не абсолютны, так как теплота реак-

ции вообще изменяется с температурой, и в одних температурных условиях данное вещество может быть эндотермическим, а в других условиях — экзотермическим.

Величины теплот образования определяют опытным путем с помощью калориметров или расчетным путем. Для многих соединений они определены и приводятся в таблицах стандартных термохимических величин.

Пятое следствие. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания конечных продуктов с учетом коэффициентов при формулах этих веществ в уравнении реакции.

Для многих соединений не удается осуществить реакцию их образования из простых веществ и тем более измерить теплоту образования. В большинстве случаев, однако, удается осуществить реакцию полного сгорания. Поэтому термохимические расчеты весьма часто производят с использованием теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции. *Теплотой сгорания* называется тепловой эффект реакции полного сгорания 1 моля данного соединения до образования высших оксидов.

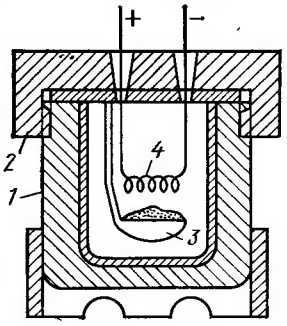

Рис. 17. Принципиальная схема прибора для определения теплоты сгорания

Однако при расчете теплот реакций по теплотам сгорания относительная точность получаемых результатов гораздо меньше точности исходных данных в силу несоизмеримости теплот реакций и теплот сгорания реагентов. Поэтому погрешность измерения $\overline{Q}_p$ сгорания даже в десятые доли процента приводит к значительным погрешностям в определении теплового эффекта реакции.

Определение теплот сгорания проводят в калориметрической бомбе. Наиболее распространенным типом таких приборов является бомба Бертло. На рис. 17 приведена принципиальная схема прибора для определения теплот сгорания. Калориметрическая бомба — это барометрическая камера *1* с навинчивающейся крышкой *2*, платинированной изнутри для предохранения от разрушения. В бомбу вводят кислород под давлением 2500—4000 кПа. Изучаемые вещества сжигают внутри бомбы в лодочке *3*, прикрепленной к крышке; поджигают вещество, пропуская электрический ток через проволочную спираль *4*. Камеру *1* помещают в калориметр и определяют количество выделившейся при сгорании теплоты.

Поскольку тепловые эффекты существенно зависят от температурных условий и в меньшей степени от давления, при термохимических расчетах необходимо, чтобы все исходные тепловые эффекты были отнесены к одинаковым условиям. В противном случае они несопоставимы и алгебраическое суммирование невозможно.

Удобнее всего производить расчет, приведя тепловые эффекты к условиям, которые принято называть стандартными. Иначе говоря, считают, что реакция осуществляется между веществами, находящимися в стандартных состояниях. За стандартные значения тепловых эффектов обычно принимают их значения, полученные в стандартных условиях при p=1,013·10^5 Па и t=25°С, причем исходя из того, что газы обладают свойствами, присущими им в идеальном состоянии при $p \to 0$.

Определенные этим путем тепловые эффекты обозначают индексом нуль (ΔH^0 — дельта аш стандартное, но не нулевое, так как ΔH_0 имеет иной смысл). Стандартное состояние и, следовательно, стандартный тепловой эффект, вообще говоря, могут относиться к любой температуре, в том числе и к абсолютному нулю. Однако большинство современных данных термохимических таблиц отнесено к 25°С или к 298,1 К (обозначается, например, так: ΔH^0_{298}; сотые доли градуса в индексе ради сокращения опускают).

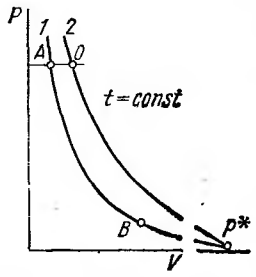

Рис. 18. К понятию об идеальном состоянии газа, отвечающем ΔH^0_{298} (изотермы реального *1* и идеального *2* газов)

Выбор в качестве стандартной температуры 25°С объясняется тем, что именно при этой температуре определены многие важнейшие характеристики процессов, при этой температуре обычно проводят и калориметрические измерения. Ранее в некоторых справочниках приводили тепловые эффекты при p=1 атм (1,013·10^5 Па) и t=18°С, но разность в семь градусов практически не влияет на тепловой эффект.

Стандартные состояния твердых и жидких веществ — это их устойчивые состояния при обычных условиях, например графит, ромбическая сера, жидкая вода*, белое олово, кристаллический иод, жидкий бром и т. д. Газы считаются в стандартном состоянии при условии их подчинения уравнению состояния идеального газа. Таким образом, газ в стандартном состоянии — это идеальный газ.

Представление об идеальном состоянии газов, отвечающем стандартному тепловому эффекту, иллюстрируется рис. 18. Если t=25°С, то точка A отвечает фактическому состоянию данного газа при p=1,013·10^5 Па и t=25°С, а точка O — указанному гипотетическому состоянию. Оно может быть достигнуто в результате изотермического расширения до бесконечно малого давления p^* с последующим изотермическим сжатием по изотерме идеального газа до p=1,013·10^5 Па.

Если точки A и O близки друг к другу, то можно считать, что свойства газа при стандартных условиях совпадают со свойствами идеального газа; в случае большого отклонения газа от идеального состояния необходимо внесение поправки. Часто, правда, эти

* Для воды в качестве стандартного рассматривают иногда и парообразное состояние.

поправки незначительны. Однако, например, стандартное состояние водяного пара ($1{,}013 \cdot 10^5$ Па, 298,16 К) весьма далеко от реального, так как равновесное давление водяного пара при данной температуре составляет всего 3161 Па. В этом случае поправка становится существенной и в прецизионных расчетах ее необходимо учитывать.

Закон Гесса применим также к процессам, не являющимся типичными химическими реакциями, например для определения теплот агрегатных и полиморфных превращений, теплот растворения, сольватации и т. д.

Выше на примере воды мы показали, что можно рассчитать теплоты испарения, плавления и сублимации. Процесс сублимации можно осуществить последовательно через две стадии: плавление и испарение. Следовательно, в соответствии с законом Гесса справедливо равенство

$$\bar{Q}_s = \bar{Q}_m + \bar{Q}_v. \qquad \text{(III.17)}$$

Процесс растворения в огромном большинстве случаев представляет собой сочетание двух процессов — физического и химического, так как частицы растворяемого вещества равномерно распределяются среди частиц растворителя и в то же время вступают во взаимодействие с частицами растворителя (процесс сольватации). Поэтому при смешении жидкостей, при растворении в жидкостях твердых тел и газов происходит поглощение или выделение теплоты, которое нередко достигает значительной величины.

Обычно теплоту растворения рассчитывают на 1 моль растворенного вещества, однако для растворов жидких компонентов ее нередко относят к 1 молю раствора.

Теплоты образования растворов из одних и тех же веществ при разных количественных соотношениях растворенного вещества и растворителя могут сильно отличаться по величине; при увеличении разбавления теплота образования раствора приближается к постоянной величине.

Теплотой смешения (интегральной теплотой растворения) называют количество теплоты, выделяемое или поглощаемое системой в процессе смешения n_1 молей вещества A_1 и n_2 молей вещества A_2 при постоянных температуре и давлении. Вместо термина «интегральная теплота растворения» часто просто говорят «теплота растворения». При постоянном давлении в соответствии с первым законом термодинамики $dQ_p = dH$, следовательно, теплота смешения равна изменению энтальпии $H^м$, происходящему в результате смешения; $H^м$, по определению, является экстенсивной термодинамической величиной.

Пусть H — энтальпия смеси; h^0_1 и h^0_2 — молярные энтальпии чистых веществ; h_1 и h_2 — молярные энтальпии веществ в растворе. Тогда можно записать

$$H^м = H - n_1 h^0_1 - n_2 h^0_2 = n_1 (h_1 - h^0_1) + n_2 (h_2 - h^0_2) \qquad \text{(III.18)}$$

или

$$H^M = n_1 h^M{}_1 + n_2 h^M{}_2. \qquad \text{(III.19)}$$

Дифференцируя (III.18) по n_1 и n_2 при постоянных T и p, получим

$$\left(\frac{\partial H^M}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2} = h_1 - h^0{}_1 = h_1^M; \quad \left(\frac{\partial H^M}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1} = h_2 - h^0{}_2 = h_2^M. \qquad \text{(III.20)}$$

$h^M{}_1$ называют *теплотой растворения* вещества A_1, *дифференциальной теплотой смешения* или *парциальной молярной теплотой смешения.* Она равна отнесенному к 1 молю вещества A_1 количеству теплоты, поглощаемому (или выделяемому) при растворении бесконечно малого количества δn_1 вещества A_1 в растворе данного состава при постоянных T и p.

Теплота растворения может быть как положительной, так и отрицательной, в зависимости от характера межмолекулярных сил в смеси. Интегральную теплоту растворения можно определить калориметрически, а парциальную молярную теплоту смешения (растворения — для растворенного вещества и разбавления — для растворителя) можно легко рассчитать из данных о теплоте смешения H^M, применяя метод Розебома (гл. I, § 5).

Зная теплоту растворения соли в воде (или другом растворителе) и энергию кристаллической решетки той же соли, можно вычислить теплоту сольватации (гидратации). В соответствии с законом Гесса можно записать

$$\bar{Q}_{\text{раств}} = U_{\text{реш}} + \bar{Q}_{\text{сольв}}. \qquad \text{(III.21)}$$

Например, энергия кристаллической решетки NaCl $U_{\text{реш}} = -771{,}9$ кДж/моль, теплота растворения $\bar{Q}_{\text{раств}} = -3{,}3$ кДж/моль. Отсюда находим $\bar{Q}_{\text{гидр}} = 771{,}9 - 3{,}3 = 768{,}6$ кДж/моль.

§ 2. Зависимость теплоты реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа и его интегрирование

Так как внутренняя энергия веществ является функцией объема, давления и температуры, то, очевидно, и тепловые эффекты реакций зависят от условий, при которых эти реакции протекают. Практически наибольшее значение имеет влияние температуры на тепловые эффекты процессов.

Термохимические опыты показывают наличие хотя и незначительного, но все же вполне отчетливого изменения теплот реакции с температурой. Исследуя эту зависимость, Кирхгоф дал простой термодинамический вывод закона изменения теплоты реакции в зависимости от температуры, воспользовавшись законом сохранения энергии.

Возьмем реакцию (III.7). Сумму теплоемкостей исходных веществ обозначим через

$$C_1 = \sum_i^k \nu_i c_i, \qquad \text{(III.22)}$$

а продуктов реакции — через

$$C_2 = \sum_i^l \nu'_i c'_i. \qquad \text{(III.23)}$$

Здесь под c_i нужно понимать парциальные молярные теплоемкости участвующих в реакции веществ. Обычно приходится допускать, что парциальные молярные теплоемкости равны соответствующим молярным теплоемкостям в чистом состоянии. Для газов это допущение хорошо выполняется.

1. Пусть при температуре T_1 вещества A_1, A_2, ..., A_k прореагируют, выделив теплоту $\bar{Q}_1$ кДж.

2. Нагреем продукты реакции A_1, A_2, ..., A_k от T_1 до T_2, на что затратим теплоту, равную $-C_2(T_2-T_1)$.

3. При температуре T_2 проведем обратную реакцию между A'_1, A'_2, ..., A'_k, возвращаясь к исходным веществам A_1, A_2, ..., A_k.

Если бы мы это сделали при температуре T_1, то для этого пришлось бы затратить, согласно закону Лавуазье — Лапласа, то же количество теплоты, которое было выделено при образовании A_1, A_2, ..., A_k. Но поскольку мы проводим процесс при другой температуре, теплота реакции будет другая, т. е. $-\bar{Q}_2$ кДж.

4. Охладим A_1, A_2, ..., A_k до температуры T_1. Система выделит теплоту $+C_1(T_2-T_1)$.

Следующая схема даст ясное представление о пройденном пути:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_k A_k - \bar{Q}_2 \text{ кДж} \xleftarrow{\text{разложение}} \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots + \nu'_l A'_l$$

охлаждение ↓ $+C_1(T_2-T_1)$ $\qquad$ $-C_2(T_2-T_1)$ ↑ нагрев

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_k A_k \xrightarrow[\text{соединение}]{} \bar{Q}_1 \text{ кДж} + \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots + \nu'_l A'_l$$

Поскольку система вернулась в исходное состояние, общий баланс изменений внутренней энергии должен быть согласно первому закону термодинамики равен нулю, т. е.

$$+\bar{Q}_1 - C_2(T_2-T_1) - \bar{Q}_2 + C_1(T_2-T_1) = 0,$$

или

$$\bar{Q}_1 - \bar{Q}_2 = C_2(T_2-T_1) - C_1(T_2-T_1),$$

или с учетом (III.22) и (III.23):

$$\bar{Q}_2 - \bar{Q}_1 = \left[\sum_i^k \nu_i c_i - \sum_i^l \nu'_i c'_i\right](T_2 - T_1),$$

откуда

$$\frac{\bar{Q}_2 - \bar{Q}_1}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta\bar{Q}}{\Delta T} = \sum_i^k \nu_i c_i - \sum_i^l \nu'_i c'_i.$$

Переходя к пределу при $\Delta T \to 0$, имеем при V=const

$$\frac{d\bar{Q}_V}{dT} = \sum_i^k \nu_i c_{V,\,i} - \sum_i^l \nu'_i c'_{V,\,i} \qquad \text{(III.24)}$$

и при p=const

$$\frac{d\bar{Q}_p}{dT} = \sum_i^k \nu_i c_{p,\,i} - \sum_i^l \nu'_i c'_{p,\,i}. \qquad \text{(III.25)}$$

Уравнения (III.24) и (III.25) являются дифференциальной формой закона Кирхгофа; из них следует, что *температурный коэффициент теплового эффекта равен разности сумм теплоемкостей исходных веществ и сумм теплоемкостей конечных продуктов реакции.* Такова суть закона Кирхгофа.

Принимая во внимание, что $\bar{Q}_V = -\Delta U$, а $\bar{Q}_p = -\Delta H$, в термодинамической системе записи получаем

$$\frac{d\Delta U}{dT} = \sum_i^l \nu'_i c'_{V,\,i} - \sum_i^k \nu_i c_{V,\,i} \qquad \text{(III.26)}$$

и

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \sum_i^l \nu'_i c'_{p,\,i} - \sum_i^k \nu_i c_{p,\,i}. \qquad \text{(III.27)}$$

Уравнение Кирхгофа распространяется и на агрегатные превращения при p=const. Для обозначения тепловых эффектов этих превращений пользуются термодинамическими обозначениями и термодинамической системой знаков. Таким образом, для процесса испарения имеем

$$\frac{d\Delta H_v}{dT} = c_g - c_l, \qquad \text{(III.28)}$$

где ΔH_v — теплота испарения, а c_g и c_l — теплоемкости пара и жидкости соответственно; для процесса плавления:

$$\frac{d\Delta H_m}{dT} = c_l - c_s, \qquad \text{(III.29)}$$

где ΔH_m — теплота плавления; c_s — теплоемкость в твердом состоянии; для возгонки:

$$\frac{d\Delta H_s}{dT} = c_g - c_s, \qquad \text{(III.30)}$$

где ΔH_s — теплота сублимации. Для аллотропного перехода $\alpha \rightarrow \beta$

$$\frac{d\Delta H_{tr}}{dT} = c_\beta - c_\alpha, \qquad \text{(III.31)}$$

где ΔH_{tr} — теплота аллотропного перехода, а c_α и c_β — теплоемкости различных полиморфных модификаций.

Перейдем к интегральной форме уравнения Кирхгофа. Соотношения (III.24) и (III.25) интегрируют, беря неопределенный интеграл:

$$\bar{Q}_T = \bar{Q}_I + \int \left(\sum_i^k \nu_i c_i - \sum_i^l \nu'_i c'_i \right) dT, \qquad \text{(III.32)}$$

(где $\bar{Q}_I$ — постоянная интегрирования) или интегрируют в пределах от T_1 до T_2:

$$\bar{Q}_{T_2} = \bar{Q}_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum_i^k \nu_i c_i - \sum_i^l \nu'_i c'_i \right) dT. \qquad \text{(III.33)}$$

Отсюда следует, что для нахождения теплового эффекта при заданной температуре T_2 необходимо знать его величину при какой-то другой температуре T_1 (например, при 0 К или стандартной) и зависимость теплоемкостей участвующих в реакции веществ от температуры в интервале между T_1 и T_2.

Формулу Кирхгофа (III.33), вообще говоря, применяют в трех приближениях. Обозначим разность между суммарной теплоемкостью исходных веществ и суммарной теплоемкостью продуктов реакции через ΔC. В первом, наиболее грубом приближении, полагают

$$\Delta C = 0, \qquad \text{(III.34)}$$

т. е. считают равными суммарные теплоемкости продуктов и исходных веществ. Тогда из (III.33) следует, что

$$\bar{Q}_{T_2} = \bar{Q}_{T_1} = \text{const}, \qquad \text{(III.35)}$$

т. е. тепловой эффект не зависит от температуры. Во втором, более точном приближении считают разность теплоемкостей постоянной величиной, т. е.

$$\Delta C = \text{const}. \qquad \text{(III.36)}$$

Тогда ΔC можно вынести за знак интеграла и уравнение (III.32) примет вид

$$\bar{Q}_T = \bar{Q}_I + \Delta C T. \qquad \text{(III.37)}$$

Здесь необходимо сделать следующее замечание. Вместо вычисления неопределенного интеграла в (III.32) часто формально инте-

грируют от 0 до T и вместо постоянной $\bar{Q}_I$ пишут $\bar{Q}_0$. Однако в таком случае приходится оговариваться, что $\bar{Q}_0$ не имеет физического смысла теплового эффекта реакции при 0 К. Это было бы так, если бы при интегрировании (III.32) использовалась функция $\Delta C = f(T)$, сохраняющая свое значение до температур, близких к абсолютному нулю. Кроме того, экстраполяция к 0 К невозможна при наличии в эмпирических рядах $c_p = f(T)$ членов с отрицательными степенями температуры. В большинстве же практических случаев при интегрировании (III.32) используют зависимости теплоемкостей, действительные для относительно высоких температур, но совершенно непригодные в области абсолютного нуля. Поэтому в этих случаях следует брать неопределенный интеграл и писать $\bar{Q}_I$, считая эту величину лишь некоторой постоянной, пригодной для вычисления ΔH_T в интервалах температур, где действительны функции теплоемкостей.

В третьем, наиболее точном приближении использования формулы Кирхгофа учитывают зависимость ΔC от температуры.

Экспериментальные значения теплоемкостей чистых веществ при различных температурах (не слишком низких — выше 200 К) могут быть выражены эмпирическими степенными рядами вида

$$c_p = a + bT + cT^2 + \ldots \qquad \text{(III.38)}$$

или

$$c_p = a + bT + cT^2 + \frac{c'}{T^2} + \ldots, \qquad \text{(III.39)}$$

где a, b, c и c' — эмпирические коэффициенты, характерные для данного вещества. Постоянные a, b и c, входящие в оба уравнения, различны по величине. В приведенных уравнениях коэффициент a не имеет смысла теплоемкости вещества при $T = 0$ К, а является лишь экстраполяционной постоянной в интервале температур, для которых справедливы эмпирические уравнения $c_p = f(T)$. Число членов в уравнениях (III.38) и (III.39) зависит от требуемой степени точности и величины температурного интервала. При составлении зависимостей $c_p = f(T)$ следует использовать функции теплоемкостей одинаковой формы.

Из приведенных уравнений следует, что

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \ldots \qquad \text{(III.40)}$$

или

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} + \ldots, \qquad \text{(III.41)}$$

где Δa — алгебраическая сумма, записанная с учетом коэффициентов химического уравнения (III.7):

$$\Delta a = \nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \nu_3 a_3 + \ldots$$
$$\ldots + \nu'_1 a_1 - \nu'_2 a_2 - \nu'_3 a_3$$

и аналогично Δb, Δc и $\Delta c'$.

После подстановки (III.40) в (III.32) и интегрирования получим расчетную формулу Кирхгофа третьего приближения:

$$\bar{Q}_T = \bar{Q}_I + \Delta a T + \frac{1}{2}\Delta b T^2 + \frac{1}{3}\Delta c T^3. \qquad \text{(III.42)}$$

Здесь, как и ранее, $\bar{Q}_I$ — постоянная интегрирования, которую чаще всего определяют из стандартной теплоты реакции. В расчетах этого рода можно обойтись и без отдельного вычисления $\bar{Q}_I$, используя определенный интеграл (III.33) и считая температуру T_1 равной 298,16 К, но тогда в расчетной формуле появляются разности вторых и третьих степеней температур. Отметим в заключение, что для обозначения стандартных условий все символы $\bar{Q}$ и c_p следует писать с индексом нуль.

§ 3. Зависимость теплоемкости от температуры

Теория теплоемкости идеальных газов. Теплоемкость идеальных газов связана со строением их молекул. С помощью статистической механики получены точные соотношения для зависимости теплоемкости от строения молекул, но мы рассмотрим лишь проблему вообще.

Ограничимся рассмотрением случая, когда средняя энергия молекулы равна сумме энергий поступательного, вращательного и колебательного движений. В этом случае теплоемкости при V=const также будут состоять из трех членов, обусловленных этими тремя видами движений.

Классическая теория теплоемкости газов. Согласно закону Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул (закон равнораспределения), на одну степень свободы поступательного и вращательного движения молекулы приходится энергия, равная $^1/_2(kT)$, а на одну степень свободы колебательного движения приходится в среднем энергия, равная kT, так как в среднем на потенциальную энергию гармонических колебаний молекулы приходится столько же тепловой энергии, сколько и на кинетическую, т. е. тоже $^1/_2(kT)$. Здесь k — постоянная Больцмана; она равна универсальной газовой постоянной R, деленной на постоянную Авогадро [k=6,0232 Дж/(моль·град)]. Таким образом, на одну степень свободы колебательного движения молекулы в среднем приходится вдвое больше энергии, чем на одну степень свободы поступательного или вращательного движения.

Составим общую формулу для вычисления средней энергии молекулы газа. Число степеней свободы поступательного движения свободной молекулы газа равно 3. Числа степеней свободы вращательного и колебательного движений для разных видов молекул (и разных температур) могут быть разными.

Пусть числа степеней свободы вращательного и колебательного движений равны соответственно r и s. Тогда средняя энергия молекулы

$$\bar{u}=(3+r+2s)\,\frac{1}{2}(kT), \qquad \text{(III.43)}$$

а энергия 1 моля

$$u=(3+r+2s)\,\frac{1}{2}kTN=(3+r+2s)\,\frac{1}{2}RT. \qquad \text{(III.44)}$$

На основании (III.44) формула для вычисления молярной теплоемкости идеального газа при постоянном объеме будет иметь вид

$$c_V=\left(\frac{dU}{dT}\right)_V=(3+r+2s)\,\frac{1}{2}R. \qquad \text{(III.45)}$$

Из (III.45) при учете уравнения Майера получим следующую формулу для вычисления молярной теплоемкости идеального газа при постоянном давлении:

$$c_p=(3+r+2s)\,\frac{1}{2}R+R=(5+r+2s)\,\frac{1}{2}R. \qquad \text{(III.46)}$$

Одноатомные молекулы газа не вращаются ($r=0$) и не колеблются ($s=0$). Поэтому для одноатомного газа из (III.45) и (III.46) находим, что

$$c_V=\frac{3}{2}R=12{,}5 \text{ Дж/(моль·град)}, \qquad \text{(III.47)}$$

$$c_p=\frac{5}{2}R=20{,}8 \text{ Дж/(моль·град)}. \qquad \text{(III.48)}$$

Для одноатомного идеального газа с помощью классической теории получено $\gamma=c_p/c_V=1{,}667$. Это подтверждено исследованиями Кундта и Варбурга, которые определили c_p/c_V для ртутного пара, который является одноатомным; $\gamma=c_p/c_V=1{,}66$.

Двухатомная молекула газа имеет три степени свободы поступательного движения, две вращательного ($r=2$), а число степеней свободы колебательного движения равно нулю, если колебаний нет, или единице, если атомы колеблются вдоль линии, соединяющей их центры.

В этом случае поступательная слагающая теплоемкости, исходя из закона равнораспределения, составляет $^3/_2R$, а вращательная составляющая — R. Последнее не точно, если описывать вращательное движение посредством квантовой механики, а не классической. Рассматриваемое классическое приближение является достаточным даже при низких температурах во всех случаях, за исключением очень легких молекул, например H_2.

Если $s=0$, то из уравнений (III.45) и (III.46) получим для двухатомного идеального газа, молекулы которого не участвуют в колебаниях, следующие соотношения:

$$c_V=(3+2)\frac{1}{2}R=\frac{5}{2}R=20 \text{ Дж/(моль·град)}, \qquad \text{(III.49)}$$

$$c_p=\left(\frac{5}{2}R+R\right)=\frac{7}{2}R=29{,}1 \text{ Дж/(моль·град)}, \qquad \text{(III.50)}$$

$$\gamma=c_p/c_V=1{,}4.$$

Рассмотрим, что дает опыт (табл. 2).

Таблица 2

Значения теплоемкостей некоторых газов

Газ	c_V	c_p	γ	$t_{\text{оп}}$, K
N_2	5,000	6,991	1,398	293
O_2	5,000	6,989	1,397	293
HCl	5,090	7,080	1,391	293
H_2	4,840	6,870	1,419	286—373

Мы видим, что хотя в основном теория равного распределения энергии по степеням свободы выполняется, однако для более сложных типов молекул наблюдаются заметные отступления, которые оказываются тем сильнее, чем большее влияние на теплоемкость приобретают колебательные и вращательные процессы в пределах молекул.

Распространив принцип равного распределения на энергию движений всех видов (т. е. поступательную, вращательную и колебательную), мы пришли к результату, согласно которому теплоемкость газа может принимать значения только кратные $^1/_2R$, не должна зависеть от температуры и при одинаковой атомности — от природы вещества. Однако такой вывод противоречит экспериментальным данным. Опыт показывает, что пренебрежимо мало зависит от температуры только теплоемкость одноатомных газов.

Классическая теория теплоемкости не может объяснить зависимость теплоемкости газов от температуры. Остается только предположить, что эта теория справедлива для весьма ограниченного числа случаев.

В самом деле, классическая теория теплоемкости основана на законе о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул и допущении, что энергия последних может изменяться непрерывно. В соответствии с этим законом движение молекул должно подчиняться принципам классической механики и статистики, а это верно только при высоких температурах.

Квантовая теория теплоемкости газов. Зависимость теплоемкости газов от температуры удается описать с помощью квантовой теории теплоемкости. В ней теплоемкость газов также можно

представить в виде суммы трех составляющих. Однако в отличие от классического рассмотрения теперь в квантовой теории вращательные и колебательные составляющие теплоемкости зависят от температуры (уменьшаются с ее понижением) и от природы молекул газа.

Согласно представлениям квантовой механики молекулы не могут изменять свою энергию непрерывно, а приобретают или теряют ее только квантами, равными той энергии, которая нужна для перехода молекулы из одного стационарного состояния в другое, с одного энергетического уровня на другой. В соответствии с этим энергия распределяется по степеням свободы неравномерно; на одну степень свободы поступательного движения приходится в среднем энергия, равная $^1/_2(kT)$, на одну степень свободы вращательного движения j-вида энергия

$$\bar{u}_{j\,(\mathrm{rot})}=\frac{1}{2}\,\frac{h\nu_j}{\exp\left(\frac{h\nu_j}{kT}\right)-1}, \qquad \text{(III.51)}$$

а на одну степень свободы колебательного движения j-вида энергия

$$\bar{u}_{j\,(\mathrm{vib})}=\frac{h\nu_j}{\exp\left(\frac{h\nu_j}{kT}\right)-1}, \qquad \text{(III.52)}$$

где ν_j — собственная частота соответственно вращения или колебания j-вида, не зависящая от температуры; h — постоянная Планка (h=2,403·10^{-9} Дж/с); таким образом, h/k=4,80·10^{-11} град·с.

Укажем, что в общем случае многоатомная молекула имеет 3 степени свободы поступательного движения, 3 или 2 (если молекула линейная) степени свободы вращательного движения и $3n$—6 (или для линейной молекулы $3n$—5) степеней свободы колебательного движения, где n — число атомов в молекуле.

Изложенные результаты могут быть суммированы в общей форме:

$$c_p=c_V+R=\frac{5}{2}R+\frac{\frac{1}{2}R\sum_{j=1}^{m}\left(\frac{h\nu_j}{kT}\right)^2\exp\left(\frac{h\nu_j}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{h\nu_j}{kT}\right)-1\right]^2}+$$

$$+\frac{R\sum_{j=1}^{3n-(3+m)}\left(\frac{h\nu_j}{kT}\right)^2\exp\left(\frac{h\nu_j}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{h\nu_j}{kT}\right)-1\right]^2}, \qquad \text{(III.53)}$$

где первые три члена обычно дают $^5/_2R$ для одноатомных молекул, $^7/_2R$ для линейных молекул, $4R$ для многоатомных нелинейных молекул (m — число вращательных степеней свободы).

Удобно выражать собственную частоту колебаний через характеристическую колебательную температуру (Θ_j), определяемую соотношением:

$$\Theta_{j\,(\mathrm{vib})} = \frac{h\nu_j}{k}. \qquad \text{(III.54)}$$

Имеется также понятие характеристической вращательной температуры, которую вычисляют по формуле

$$\Theta_{j\,(\mathrm{rot})} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_j k}, \qquad \text{(III.55)}$$

где I_j — момент инерции молекулы относительно оси инерции j. Характеристические температуры отвечают значениям температур, ниже которых вращательная и колебательная составляющие теплоемкости начинают резко уменьшаться.

С учетом (III.54) последний член в выражении (III.53) может быть записан в форме

$$R\sum_{j=1}^{3n-(3+m)}\left(\frac{h\nu_j}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu_j}{kT}}\Big/\left(e^{\frac{h\nu_j}{kT}}-1\right)^2 = R\sum_{j=1}^{3n-(3+m)}\varphi\left(\frac{T}{\Theta_j}\right), \qquad \text{(III.56)}$$

где φ — универсальная функция Планка — Эйнштейна. Значения этой функции сведены в таблицы и приводятся в справочниках.

Числовые значения Θ_{vib} для различных колебательных степеней свободы (частот) определяют из анализа спектров молекул, либо, при отсутствии таких данных, подбором из экспериментально найденных температурных зависимостей теплоемкости.

Расчет $(c_V)_{\mathrm{кол}}$ для газов по квантовой формуле Планка — Эйнштейна дает хорошее совпадение с опытом, а для кристаллических тел нет, так как ввиду большого расстояния между молекулами газа их колебания можно считать взаимонезависимыми.

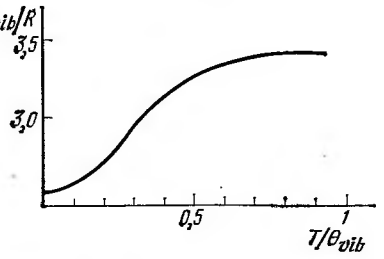

Рис. 19. Теоретическая зависимость колебательной составляющей теплоемкости двухатомного газа от температуры

На рис. 19 показана теоретическая зависимость колебательной составляющей теплоемкости двухатомного газа от температуры. По оси абсцисс отложено отношение температуры к колебательной характеристической температуре T/Θ_{vib}, а по оси ординат — отношение колебательной составляющей теплоемкости к классическому значению этой величины, равному R. Как видим, начиная от $T=\Theta_{\mathrm{vib}}$ колебательная составляющая теплоемкости двухатомных газов при понижении температуры быстро уменьшается.

Проанализируем формулы (III.51) и (III.52). При малых частотах и высоких температурах средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы вращательного и колебательного движе-

ний, вычисленная по этим формулам, мало отличается от тех значений, которые получаются по формулам классической теории.

Действительно, если $e^{h\nu_j / (kT)}$ разложить в ряд по степеням $h\nu_j/(kT)$ и пренебречь членами в степени выше второй с учетом их малости по сравнению с первым членом, то получим

$$e^{h\nu_j/(kT)} \approx 1 + \frac{h\nu_j}{kT}. \qquad \text{(III.57)}$$

Подставив (III.57) в (III.51) и (III.52), находим

$$\bar{u}_{j\,(\text{rot})} \approx \frac{1}{2} kT; \quad \bar{u}_{j\,(\text{vib})} \approx kT, \qquad \text{(III.58)}$$

что соответствует равномерному распределению энергии по степеням свободы молекул.

Таким образом, при высоких температурах (т. е. при больших T/Θ) функция Планка — Эйнштейна стремится к единице и вклад в молярную теплоемкость от каждого вида колебаний стремится к R. При низких температурах функция $\varphi(T/\Theta)$ стремится к нулю. Подчеркнем, что квантование вращательных степеней свободы начинает играть заметную роль лишь вблизи абсолютного нуля.

Теплоемкость жидкостей. Теплоемкость жидкостей — сложная функция температуры, которую нельзя вывести теоретически, что связано с отсутствием совершенной теории жидкого состояния. Отметим только, что вблизи температуры плавления теплоемкости простых твердых тел и жидкостей весьма близки. Смысл этого факта становится понятным, если принять во внимание, что теплоемкость тела связана с характером теплового движения. Следовательно, малое изменение теплоемкости тела при плавлении, по мнению Я. И. Френкеля, можно рассматривать как свидетельство того, что характер теплового движения в жидкостях такой же, как и в твердых телах. Однако теплоемкости жидкостей при высоких температурах существенно отличаются от таковых значений в точке плавления.

Теплоемкость кристаллов. *Классическая теория теплоемкости одноатомных тел.* В 1819 г. П. Дюлонг и А. Пти экспериментально обнаружили, что для комнатных температур теплоемкость многих одноатомных твердых тел при постоянном давлении есть величина постоянная [приблизительно 25,1 Дж/(моль·град)] в пересчете на теплоемкость при постоянном объеме $c_V = 24{,}85$ Дж/(моль·град). Это открытие получило название правила Дюлонга и Пти.

Правило Дюлонга и Пти можно вывести теоретически при классическом описании колебаний атомов. Будем рассматривать кристалл, состоящий из N атомов, которые участвуют преимущественно в колебательном движении. Можно считать, что каждый атом в решетке совершает колебания около некоторых фиксированных в пространстве положений равновесия по трем взаимно

перпендикулярным направлениям. Допустим, что межатомные взаимодействия не влияют на число степеней свободы атомов. Тогда число степеней свободы кристалла равно $3N-6$ (три степени свободы поступательного движения кристалла и три степени свободы вращения кристалла как целого). Так как $N \gg 1$, можем считать, что число колебательных степеней свободы равно $3N$. Изучая теплоемкости газов, мы указывали, что энергия, приходящаяся в среднем на одну степень свободы колебательного движения молекул, равна kT. Распространим это положение на твердые тела. Тогда средняя колебательная энергия 1 моля

$$\bar{U}_{\text{vib}} = 3N\bar{k}T = 3RT, \qquad \text{(III.59)}$$

откуда атомная теплоемкость одноатомных твердых тел при постоянном объеме

$$c_V = \frac{d\bar{U}}{dT} \cong \frac{d\bar{U}_{\text{vib}}}{dT} = 3R = 25{,}1 \text{ Дж/(моль·град)}, \qquad \text{(III.60)}$$

что, как мы видим, совпадает с эмпирическим правилом Дюлонга и Пти.

Итак, классическая теория теплоемкости одноатомных твердых тел приводит к такому значению теплоемкости, какого требует эмпирическое правило Дюлонга и Пти. Однако экспериментальные измерения температурной зависимости теплоемкости твердых тел для низких температур существенно отклоняются от правила Дюлонга и Пти. В частности, из работ Нернста следовало, что при понижении температуры начиная с некоторой границы теплоемкость твердых тел быстро убывает и при этом $\lim_{T\to} c_V = 0$. Не строго выполняется правило Дюлонга и Пти и для высоких температур: теплоемкость при повышении температуры увеличивается пропорционально T. Классическая теория одноатомных твердых тел не объясняет, почему большое число простых веществ соответствует правилу Дюлонга и Пти, тогда как у других имеются существенные отклонения, а также почему в приближении к абсолютному нулю атомная теплоемкость твердых тел стремится к нулю. В классической теории теплоемкости твердого тела не учитывается природа атомов, строение тела, а также то, находится ли твердое тело в кристаллическом или аморфном состоянии.

Для химических соединений эмпирически установлено Нейманом (1831) и позже подтверждено Коппом правило, согласно которому молярная теплоемкость химического соединения в твердом состоянии равна сумме молярных теплоемкостей составляющих его простых веществ. Однако для приложимости правила Неймана—Коппа во многих случаях приходится считать молярную теплоемкость простого вещества отличной от 25,1 Дж/(моль·град). Подчеркнем, что вычисление теплоемкостей химических соединений из теплоемкостей составляющих их простых веществ не имеет под собой ни теоретического, ни экспериментального основания, а все

формулы, служащие для такого вычисления, носят исключительно эмпирический характер.

Невыполнение закона равнораспределения энергии на каждую степень свободы в свое время явилось большой неожиданностью и привело к необходимости создания квантовой теории температурной зависимости теплоемкости.

Квантовая теория теплоемкости Эйнштейна. В 1907 г. Эйнштейн впервые применил квантовую теорию для описания колебаний атомов в кристалле. В модели, которую рассматривал Эйнштейн, предполагается, что все атомы твердого тела колеблются независимо друг от друга около своих положений равновесия с одной и той же частотой $\nu_{макс}$. Это дает возможность систему из N атомов заменить для теоретического рассмотрения системой из $3N$ независимых одномерных гармонических осцилляторов. Основой успеха теории Эйнштейна явилось сделанное им предположение о том, что энергия, сообщенная телу, распределяется между осцилляторами целыми квантами, в связи с чем он применил выражение Планка для средней энергии осциллятора к тепловым колебаниям.

Известно, что среднюю энергию линейного осциллятора, включая не зависящий от температуры и поэтому несущественный для теории теплоемкости член $h\nu/2$, который соответствует нулевой энергии колебаний, можно записать таким образом:

$$\bar{u}_{\text{vib}} = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} + \frac{h\nu}{2}. \qquad \text{(III.61)}$$

Отсюда в рамках принятой модели полная энергия 1 моля твердого тела

$$u = u_0 + 3N\frac{h\nu}{2} + 3N\frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}, \qquad \text{(III.62)}$$

где u_0 — минимальное значение потенциальной энергии системы при заданном внешнем давлении. Величина u_0 не зависит от температуры. Таким образом, зависимость внутренней энергии, а следовательно, и теплоемкости твердого тела от температуры определяется только колебательной составляющей, причем эта зависимость выражена явно, так как собственные частоты колебаний атомов не зависят от температуры.

Дифференцируя выражение (III.62) по T, получаем формулу для атомной теплоемкости твердого тела при постоянном объеме в следующем виде:

$$c_V = 3Nh\nu \frac{\exp(h\nu/kT)}{[\exp(h\nu/kT) - 1]^2} \frac{h\nu}{kT^2} \qquad \text{(III.63)}$$

или, умножив числитель и знаменатель на k и учтя, что $kN=R$, получим

$$c_V = 3R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{\exp(h\nu/kT)}{[\exp(h\nu/kT)-1]^2}. \qquad \text{(III.64)}$$

Это и есть формула Эйнштейна. Проанализируем ее. При низких температурах ($kT \ll h\nu$) выражение $h\nu/kT$ стремится к бесконечности; тогда (III.64) преобразуется к виду

$$c_V = 3R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \exp(-h\nu/kT). \qquad \text{(III.65)}$$

Таким образом, убывание теплоемкости при понижении температуры определяется экспоненциальной функцией.

При высоких температурах, когда $h\nu/kT \ll 1$, т. е. $kT \gg h\nu$, экспоненциальную функцию $\exp(h\nu/kT)$ можно представить в виде быстро сходящегося ряда:

$$\exp(h\nu/kT) = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2!}\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 + \ldots. \qquad \text{(III.66)}$$

Заменяя в (III.64) экспоненту в числителе единицей, а в знаменателе — первыми двумя членами разложения, получим для c_V классическое значение теплоемкости:

$$\lim_{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)\to 0} c_V \to 3R, \qquad \text{(III.67)}$$

что в соответствии с опытом доказывает справедливость правила Дюлонга и Пти для высоких температур.

Таким образом, теория теплоемкости твердых тел Эйнштейна представляет собой крупный шаг вперед в развитии представлений о факторах, обусловливающих температурную зависимость теплоемкости. Она объясняет температурную зависимость атомной теплоемкости твердого тела и стремление теплоемкости к нулю при $T \to 0$. Более того, теория Эйнштейна показывает, что температура, при которой атомная теплоемкость достигает значения $3R$, зависит от частоты колебаний атомов.

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Так как h и k — постоянные величины и для данного твердого тела частота колебаний ν в теории Эйнштейна также считается постоянной величиной, то можно найти такую температуру Θ_E, при которой

$$\frac{h\nu}{k\Theta_E} = 1. \qquad \text{(III.68)}$$

При этой температуре, различной для разных веществ, атомные теплоемкости всех твердых тел будут одинаковыми. Действительно, на основании (III.64) легко убедиться, что в этом случае

$$c_V = \frac{e3R}{(e-1)^2} = 2{,}78R. \qquad \text{(III.69)}$$

Таким образом, температура Θ_E, при которой атомная теплоемкость твердого тела становится равной $2{,}78R$, является *характери-*

стической температурой Эйнштейна. Характеристическую температуру находят пересечением горизонтали $c_V=2{,}78R$ с соответствующими кривыми температурной зависимости теплоемкости.

Воспользовавшись понятием о характеристической температуре, формулу Эйнштейна (III.64) можно представить в виде

$$c_V = 3R\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp(\Theta_E/T)}{[\exp(\Theta_E/T)-1]^2}. \qquad \text{(III.70)}$$

Из (III.70) видно, что температурный ход c_V зависит лишь от отношения T/Θ_E, а это значит, что экспериментальные кривые температурной зависимости c_V различных веществ можно привести к совпадению, так как для одинаковых значений «приведенной температуры» T/Θ_E величины c_V равны.

Расчет по формуле (III.70) дает хорошее совпадение с опытными данными для не очень низких температур. Однако вблизи абсолютного нуля наблюдаются различия между ходом экспериментальной кривой, которая имеет степенную зависимость, изменяясь пропорционально кубу температур ($c_V \sim T^3$), и теоретической зависимостью, согласно которой изменение c_V происходит по экспоненциальному закону. Поэтому действительные значения теплоемкости лежат всегда выше вычисленных.

Данным опыта лучше соответствует эмпирическая формула Нернста и Линдемана, согласно которой

$$c_V = \frac{3}{2}R\left\{\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp(\Theta_E/T)}{[\exp(\Theta_E/T)-1]} + \left(\frac{\Theta_E}{2T}\right)^2 \frac{\exp(\Theta_E/2T)}{[\exp(\Theta_E/2T)-1]^2}\right\}. \qquad \text{(III.71)}$$

Правильное объяснение причин расхождения между теорией Эйнштейна и опытом заключается в том, что нельзя приписывать твердому телу только одну определенную частоту колебаний, так как колебательное движение атомов вследствие сильного взаимодействия между ними носит коллективный характер и, следовательно, реальный кристалл представляет собой систему не независимых, а связанных осцилляторов. Следовательно, задача точного определения теплоемкости твердого тела сводится к учету всех возможных колебаний его атомов, т. е. к учету всего спектра нормальных колебаний. Так как твердое тело — система с огромным числом степеней свободы, то распределение частот нормальных колебаний в нем носит квазинепрерывный характер, т. е. можно ввести понятие о числе колебаний, попадающих в некоторый интервал частот от ν до $\nu+d\nu$. Обозначим это число через $g(\nu)d\nu$, где $g(\nu)$ — число колебаний, приходящихся на единичный интервал частоты. Величина $g(\nu)$ называется функцией распределения по частотам (спектральная функция).

Выше мы уже показали, что средняя энергия колебания, обладающего частотой ν, определяется формулой (III.61). Тогда средняя энергия колебаний кристалла во всем интервале возможных частот определится как интеграл от произведения функции распре-

деления по частотам на среднюю энергию колебания, взятый по всему частотному спектру колебаний:

$$\bar{u}_{\text{vib}} = \int_0^\infty \left(\frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1} + \frac{h\nu}{2} \right) g(\nu)\, d\nu. \qquad \text{(III.72)}$$

Таким образом, задача определения температурной зависимости теплоемкости в первую очередь сводится к нахождению частотного спектра колебаний атомов (ионов) в кристаллической решетке твердого тела. Его определение для кристалла связано с большими трудностями. Экспериментально $g(\nu)$ определяют методами нейтронографии, теоретически — посредством громоздких численных расчетов. Простейшей теорией, позволяющей приближенно вычислить функцию распределения частот $g(\nu)$ для одноатомного тела, является теория теплоемкости Дебая.

Квантовая теория теплоемкости Дебая. В теории П. Дебая (1912) кристалл рассматривается не как дискретное тело, а как упругий континуум (однородная изотропная непрерывная упругая среда), участвующий в колебаниях со всеми возможными частотами. Тогда задача определения спектра твердого тела становится аналогичной задаче определения спектра колебаний струны.

Дискретность структуры кристалла несущественна, когда длина упругой (звуковой) волны λ много больше постоянной решетки — среднего расстояния между ближайшими атомами в кристалле. Отсюда легко понять, что модель Дебая хороша для колебаний с малыми частотами (большими длинами волн).

Допущение Дебая состоит в том, что функция распределения $g(\nu)$, соответствующая низким частотам, экстраполируется на область высоких частот. Кроме того, в теории Дебая делаются некоторые другие упрощения. Описывая колебания как звуковые волны, следует принять, что в данном направлении могут распространяться продольные колебания (смещения вдоль направления распространения волны со скоростью c_l) и поперечные (со скоростью c_t) с двумя взаимно перпендикулярными составляющими. В теории Дебая, в частности, предполагается, что скорость распространения колебаний не зависит от частоты колебаний. Допускается также, что скорости c_l и c_t не зависят от направления распространения волны, т. е. анизотропия кристалла не учитывается.

Для определения функции распределения частот $g(\nu)$ Дебай проделал следующий расчет. Он предположил, что в любом твердом теле объема V могут устанавливаться как продольные, так и поперечные системы стоячих волн. Чтобы пояснить прием Дебая, рассмотрим следующий простой случай. Пусть кристалл является кубом с неподвижными стенками, причем длина ребра куба a, а объем $V=a^3$ и прямоугольные оси координат (x, y, z) направлены по ребрам куба. В результате отражения упругих волн от неподвижных стенок в упругой среде наблюдаем образование систем стоячих волн. Определим, какие из них могут считаться установившимися. Пусть AA_0, BB_0 и CC_0 (рис. 20) представляют собой пере-

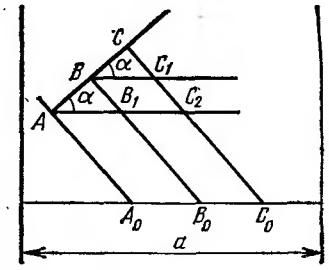

Рис. 20. К определению установившейся системы стоячих волн в теле кубической формы

сечение узловых плоскостей волн с плоскостью чертежа. При каких условиях эти волны образуют установившуюся систему? Прежде всего $AB=BC=\lambda/2$. Нетрудно сообразить, что система будет установившейся только в том случае, когда $AB_1=BC_1=B_1C_2=a/n$, где n — целое число. Система волн может установиться в том случае, если продолжение узловых плоскостей разобьет ребро куба на целое число частей. Из треугольника ABB_1 получаем

$$\lambda/2=\frac{a}{n_1}\cos\alpha. \qquad \text{(III.73)}$$

Но плоскости волн пересекут не только указанное нами ребро куба (скажем, направленное параллельно оси x), но и ребра, параллельные двум другим осям. Конечно, числа частей, на которые будут разделены эти ребра, могут, вообще говоря, быть другими. Это зависит от наклона узловых плоскостей к соответствующему ребру, но во всяком случае при наличии устойчивых колебаний и эти числа должны быть целыми. Итак, условие установившейся системы волн будет

$$\left.\begin{aligned}\frac{\lambda}{2}&=\frac{a}{n_1}\cos\alpha,\\ \frac{\lambda}{2}&=\frac{a}{n_2}\cos\beta,\\ \frac{\lambda}{2}&=\frac{a}{n_3}\cos\gamma.\end{aligned}\right\} \qquad \text{(III.74)}$$

Так как α, β и γ — углы, которые образует нормаль к волне с осями координат, а для нее, как и для всякого вообще направления, $\cos^2\alpha+\cos^2\beta+\cos^2\gamma=1$, то из формулы (III.74) находим

$$\frac{\lambda^2}{4a^2}(n^2_1+n^2_2+n^2_3)=1. \qquad \text{(III.75)}$$

Отсюда, приняв во внимание, что длина волны связана с частотой колебаний и скоростью распространения известным соотношением $\lambda=c/\nu$, нетрудно установить, что

$$\nu=\frac{c}{2a}\sqrt{n^2_1+n^2_2+n^2_3}. \qquad \text{(III.76)}$$

Каждой тройке чисел n_1, n_2 и n_3 соответствует свое нормальное колебание с определенной частотой ν. Задавая различные целые значения n_1, n_2 и n_3, можно получить различные частоты спектра куба.

Можно отнести каждой собственной частоте определенную точку в пространстве, изображенном на рис. 21, где по осям отложены значения n_1, n_2 и n_3. Действительно, каждой точке с целочисленными координатами отвечает определенное значение расстояния r от начала координат ($r=\sqrt{n^2_1+n^2_2+n^2_3}$) и, следовательно, определенное значение частоты.

Нас интересует распределение колебаний по частотам, т. е. число собственных колебаний куба, имеющих величину частоты, лежащую между ν и $\nu+d\nu$. Из изложенного ясно, что решение этой задачи заключается в расчете числа точек в пространстве, изображенном на рис. 21, между значениями r и $r+dr$. Поскольку собственные колебания характеризуются только целыми положительными числами n_1, n_2 и n_3, будем рассматривать не всю сферу, а только положительный октант, т. е. возьмем одну восьмую сферического слоя между радиусами r и $r+dr$:

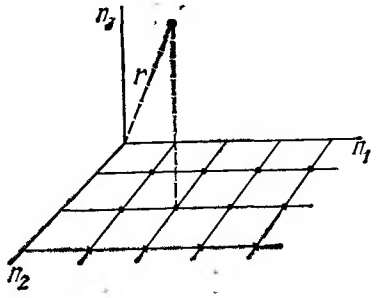

Рис. 21. Пространство чисел n_1, n_2 и n_3

$$\Delta=\frac{1}{8}4\pi r^2 dr. \qquad \text{(III.77)}$$

Так как $r=\frac{2a}{\lambda}=2a\frac{\nu}{c}$, то, подставив это значение в выражение (III.77), находим число устойчивых колебаний в объеме куба и в интервале частот ν и $\nu+d\nu$:

$$\frac{1}{8}4\pi(2a)^2\frac{\nu^2}{c^2}2a\frac{d\nu}{c}=4\pi a^3\frac{\nu^2 d\nu}{c^3}. \qquad \text{(III.78)}$$

Можно показать, что этот результат будет верен не только для объема куба, но и для любого объема V другой формы, т. е. при макроскопических размерах кристалла граничные условия не влияют на функцию распределения частот.

На основе сказанного, для 1 моля твердого тела объема V, учитывая поляризацию для поперечных волн, для возможных состояний колебательного движения в интервале от ν до $\nu+d\nu$ будем иметь

$$g(\nu)\,d\nu=4\pi V\left(\frac{1}{c^3_l}+\frac{2}{c^3_t}\right)\nu^2 d\nu. \qquad \text{(III.79)}$$

Отсюда видно, что функция распределения частот $g(\nu)$ возрастает пропорционально ν^2. Чтобы получить общее число устойчивых систем колебаний каких угодно частот, надо было бы выражение (III.79) проинтегрировать от 0 до ∞. Однако интеграл при этом получится расходящийся. Из этого затруднения Дебай вышел с помощью следующего искусственного приема. Он интегрировал не от

0 до ∞, а от 0 до некоторого максимального значения $\nu_{макс}$, которое определяется так, чтобы интеграл выражения (III.79) дал числовое значение $3N$.

Смысл интегрирования по Дебаю вытекает из следующих соображений. Выражение (III.79) выведено на основе представления о непрерывной среде, но согласно теории в этой среде имеется N атомов. Система же N атомов, из которых каждый может колебаться в трех взаимно перпендикулярных направлениях с тремя различными частотами, при наличии взаимной связи может дать $3N$ различных видов колебаний. Следовательно, $3N$ и будет наибольшим числом, которому может равняться интеграл выражения (III.79). Конечно, это очень грубый прием для установления связи представлений о непрерывной атомной структуре с обычными рассуждениями, исходящими из представлений о непрерывной среде.

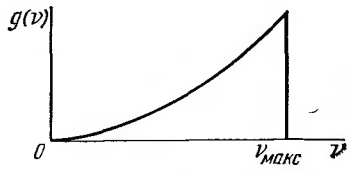

Рис. 22. Спектральная функция Дебая

Итак, в теории Дебая функция распределения по частотам имеет вид

$$g(\nu)=\begin{cases}4\pi V\left(\frac{1}{c_l^3}+\frac{2}{c_t^3}\right)\nu^2 & \text{при } \nu\leqslant\nu_{макс};\\ 0 & \text{при } \nu>\nu_{макс}.\end{cases} \qquad \text{(III.80)}$$

На рис. 22 представлен спектр колебаний атомов в кристалле по Дебаю. Из рисунка видно, что функция распределения $g(\nu)$ отсекается на некотором значении $\nu_{макс}$.

Интегрируя выражение (III.79) по ν от 0 до $\nu_{макс}$ и приравнивая полученное выражение $3N$, находим

$$3N=\int_0^{\nu_{макс}}4\pi V\left(\frac{1}{c_l^3}+\frac{2}{c_t^3}\right)\nu^2\,d\nu=\frac{4}{3}\pi V\left(\frac{1}{c_l^3}+\frac{2}{c_t^3}\right)\nu_{макс}^3. \qquad \text{(III.81)}$$

При интегрировании (III.81) принято, что скорости c_l и c_t не зависят от частоты. Отсюда

$$\nu_{макс}=\left(\frac{9}{4\pi}\frac{N}{V}\frac{c_l^3c_t^3}{2c_l^3+c_t^3}\right)^{1/3}. \qquad \text{(III.82)}$$

Если принять, что $c_l=c_t\simeq\bar{c}$, то

$$\nu_{макс}=\left(\frac{3}{4\pi}\frac{N}{V}\right)^{1/3}\bar{c}, \qquad \text{(III.83)}$$

где $\bar{c}$ — усредненная скорость распространения упругих волн.

Функцию распределения частот (III.80) можем записать теперь в виде

$$g(\nu)=\begin{cases}\frac{9N}{\nu_{макс}^3}\nu^2 & \text{при } \nu\leqslant\nu_{макс};\\ 0 & \text{при } \nu>\nu_{макс}.\end{cases} \qquad \text{(III.84)}$$

Итак, мы выделили часть спектра, отбросив все колебания с частотой, большей $\nu_{макс}$, или, иначе говоря, с длиной волны меньшей чем $\lambda_{мин}$. Нетрудно видеть, что отбрасываемые волны по порядку величины близки к периоду решетки d:

$$\frac{\bar{c}}{\nu_{макс}} \approx \sqrt[3]{\frac{V}{N}} \approx \sqrt[3]{d^3} \approx d, \qquad \text{(III.85)}$$

так как объем, приходящийся на один атом в случае простого кристалла, равен $V/N=d^3$.

Таким образом, максимальной частоте $\nu_{макс}$ соответствует по порядку величины минимальная длина волны $\lambda_{мин}=d$ и, следовательно, (III.82) учитывает в какой-то мере атомную структуру тела. В самом деле, в дискретной структуре не могут существовать волны, длина которых меньше наименьшего расстояния между атомами.

Средняя энергия колебаний (III.72) выразится следующим образом:

$$\bar{U}_{vib} = \frac{9N}{\nu^3_{макс}} \int_0^{\nu_{макс}} \left[\frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1} + \frac{h\nu}{2} \right] \nu^2 d\nu. \qquad \text{(III.86)}$$

Или, положив $(h\nu/kT)=y$ и $(h\nu_{макс}/kT)=y_{макс}$, будем иметь

$$\bar{U}_{vib} = \frac{9RT}{y^3_{макс}} \int_0^{y_{макс}} \left(\frac{y^3}{e^y - 1} + \frac{y^3}{2} \right) dy. \qquad \text{(III.87)}$$

Определим характеристическую температуру Дебая при учете (III.82) равенством

$$\theta_D = \frac{h\nu_{макс}}{k} = \frac{h}{k} \left(\frac{9}{4\pi} \frac{N}{V} \frac{c^3_l c^3_t}{2c^3_l + c^3_t} \right)^{1/3}. \qquad \text{(III.88)}$$

Введем Θ_D в формулу (III.86), тогда для 1 моля твердого тела средняя колебательная энергия примет вид

$$\bar{U}_{vib} = \frac{9}{8} R\theta_D + 3RTD(\theta_D/T), \qquad \text{(III.89)}$$

где первый член определяет вклад нулевых колебаний, а второй отличается от классической величины $3RT$ множителем $D(\Theta_D/T)$, который называется функцией Дебая.

Из приведенного выше рассмотрения следует, что функция Дебая в общем виде определяется следующим соотношением:

$$D\left(\frac{1}{x}\right) \equiv D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{(\Theta_D/T)} \frac{y^3}{e^y - 1} dy. \qquad \text{(III.90)}$$

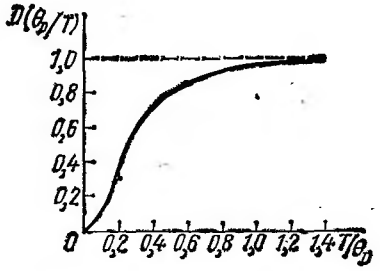

Рис. 23. Кривая функции Дебая в зависимости от аргумента T/θ_D

Интеграл в правой части выражения (III.90) аналитически не берется. Однако расчеты зависимости $D(x)$ выполнены приближенными методами и табулированы (табл. 3).

На рис. 23 изображена функция Дебая в зависимости от аргумента T/Θ_D. Для больших значений аргумента она стремится к единице, при $T=0$ она равна нулю. При $T=\Theta_D$ функция Дебая отличается от своего предельного значения — единицы на несколько процентов. Из графика видно, что характеристической температурой, разграничивающей классическую и квантовую области теплоемкости, является не величина Θ_D, а скорее $\Theta_D/3$.

Дифференцируя выражение (III.89) по температуре, находим теплоемкость одноатомного кристалла в расчете на 1 моль во всей области изменения температуры:

$$c_V = \frac{\partial \overline{U}}{\partial T} = \frac{\partial \overline{U}_{\text{vib}}}{\partial T} = 3R\left[D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) - \frac{3\,(\Theta_D/T)}{\exp\,(\Theta_D/T) - 1}\right]. \qquad \text{(III.91)}$$

Из формулы (III.90) следует, что теплоемкость одноатомных кристаллов

Таблица 3

Значения функции Дебая

T/Θ_D	$D(x)$	T/Θ_D	$D(x)$
	1,0000	1/13	0,03535
1	0,9517	1/14	0,02835
1/2	0,8254	1/15	0,02307
1/3	0,6628	1/16	0,01902
1/4	0,5031	1/17	0,01586
1/5	0,3686	1/18	0,01336
1/6	0,2656	1/19	0,01136
1/7	0,1909	1/20	0,009741
1/8	0,1382	1/21	0,008415
1/9	0,1015	1/22	0,007318
1/10	0,07582	1/23	0,006405
1/11	0,05773	1/24	0,005637
1/12	0,04478		

есть универсальная функция переменной T/Θ_D:

$$c_V = \varphi\left(\frac{T}{\Theta_D}\right), \qquad \text{(III.92)}$$

т. е. в теории теплоемкости Дебая химическая индивидуальность твердого тела проявляется через один параметр Θ_D. Это значит,

что кривые, выражающие зависимость c_V от T/Θ_D, должны совпадать.

Получим выражение для теплоемкости кристалла, вытекающее из формулы Дебая в предельных случаях высоких и низких температур.

1. Высокие температуры: $T \gg \Theta_D$ и $kT \gg h\nu$. В этом приближении функция Дебая

$$D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = 1 \tag{III.93}$$

и, следовательно, колебательная энергия

$$\bar{U}_{\text{vib}} = \frac{9}{8} R\Theta_D + 3RT, \tag{III.94}$$

откуда следует, что теплоемкость принимает классическое значение $c_V = 3R$ в расчете на 1 моль.

2. Низкие температуры: $T \ll \Theta_D$ и $kT \ll h\nu$. В этом приближении интеграл в выражении (III.90)

$$\int_0^{(\Theta_D/T)} \frac{y^3}{e^y - 1}\, dy = \frac{\pi^4}{15} \tag{III.95}$$

и, следовательно, функция Дебая

$$D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = \frac{\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3. \tag{III.96}$$

С учетом (III.96) выражение для колебательной энергии примет вид

$$\bar{U}_{\text{vib}} = \frac{9}{8} R\Theta_D + \frac{3RT\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3. \tag{III.97}$$

Отсюда теплоемкость как функция температуры получается дифференцированием:

$$c_V = bT^3, \tag{III.98}$$

где

$$b = 12\pi^4 R/5\Theta^3_D. \tag{III.99}$$

Зависимость (III.98) при $T \to 0$, согласующаяся с экспериментальными данными для многих простых кристаллов, называют «законом T^3» Дебая.

На рис. 24 представлена универсальная зависимость $c_V \sim \sim \varphi(T/\Theta_D)$ (кривая *а*) и нанесены экспериментальные данные для алюминия (*1*) (T_D=396 К), меди (*2*) (T_D=309 К), серебра (*3*) (T_D=215 К) и свинца (*4*) (T_D=95 К). Из графика видно хорошее согласие теории и эксперимента. Теория успешно описывает температурную зависимость не только одноатомных кристаллов, но и многоатомных, если массы атомов не сильно отличаются друг от друга.

Значения c_p зависят от индивидуальных констант вещества — коэффициента термического расширения, коэффициента термиче-

11006—1

ской сжимаемости и молярного объема. Поэтому для разных веществ c_p не будут лежать на одной кривой. Кривая *б* на рис. 24 иллюстрирует общий ход зависимости теплоемкости c_p от температуры.

Характеристическую температуру Θ_D можно определить путем измерения или расчета. Предложено более десятка специальных методов, позволяющих вычислить Θ_D (например, из экспериментальных данных по теплоемкости при низких температурах, из рентгеноспектральных данных, по упругим постоянным, на основании данных по термическому расширению и т. д.).

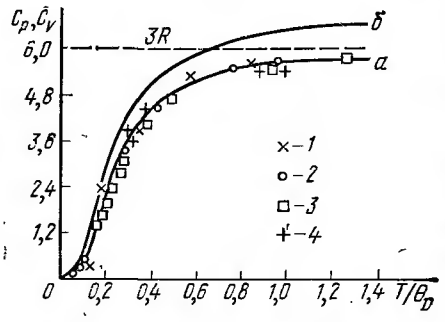

Рис. 24. Универсальная зависимость C_V от T/Θ_D в сопоставлении с экспериментальными данными для некоторых кристаллических веществ:
1 — Al(I_D=396 К), *2* — Cu(I_D=309 К), *3* — Ag(I_D=215 К), *4* — Pb(I_D=95 К)

При сопоставлении функций Дебая и Эйнштейна следует иметь в виду, что характеристические температуры Дебая и Эйнштейна различны. Можно принять ориентировочно, что характеристическая температура по Дебаю составляет приблизительно $^3/_4$ характеристической температуры по Эйнштейну.

Как уже упоминалось. модель Дебая более применима для колебаний с малыми частотами. Из формулы (III.61) видно, что нормальные колебания высоких частот не возбуждаются при низких температурах, поэтому в этой области аппроксимация Дебая дает хорошие результаты. Классическое значение теплоемкости $3R$ при высоких температурах в теории Дебая обеспечивается правильным выбором максимальной частоты $\nu_{макс}$. Для промежуточных температур выражение для теплоемкости (III.91) надо рассматривать как интерполяционную формулу, подтверждающуюся на опыте.

Если с помощью экспериментальных данных о темплоемкости рассчитать значения Θ_D кристалла при различных температурах, то обнаруживается, что эта величина заметно меняется с изменением температуры: $\Theta_D=\Theta_D(T)$, хотя, согласно модели Дебая, характеристическая температура кристалла должна быть постоянной.

На рис. 25 представлена экспериментально полученная зависимость Θ_D от температуры T для серебра, анализ которой показывает, что даже при температурах порядка $\Theta_D^{Ag}/10$ температура Дебая зависит от температуры T. С другой стороны, наличие пологого минимума у температуры Дебая в интервале 20—50 К свидетельствует о приближенном выполнении «закона T^3» в этой области. В других случаях, например для лития, температура Дебая как функция температуры T обладает пологим максимумом. Различный характер зависимости температуры Дебая от темпера-

туры T связан с конкретными свойствами кристаллической решетки. Изменение Θ_D в зависимости от T свидетельствует о приближенном характере теории теплоемкости Дебая. Не объясняет теория Дебая и экспериментальный факт линейной зависимости $c_V(T)$ в области высоких температур. Теория Дебая неприменима к сильно анизотропным кристаллам (например, кристаллам со сложной структурой).

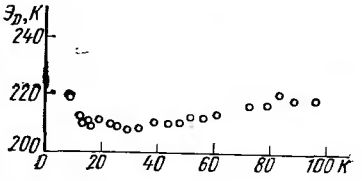

Рис. 25. Экспериментальная зависимость θ_D от температуры для серебра

Причина расхождений теории с опытом в тех упрощениях, которые были использованы при описании колебаний в кристалле с помощью модели Дебая. Это прежде всего предположение о гармоническом характере колебаний. Объяснить зависимости $c_V \sim f(T)$ при высоких температурах удается только при учете ангармонизма колебаний атомов, проявляющегося при больших амплитудах тепловых колебаний. Кроме того, в теории Дебая был сделан ряд допущений относительно вида функции распределения частот $g(\nu)$. Дискретность структуры кристалла при этом не была учтена. Весьма грубым приближением, использованным в теории Дебая, является также допущение об изотропности кристалла, в результате чего скорость распространения упругих колебаний в различных направлениях принимается одинаковой, тогда как кристаллы анизотропны, скорость распространения колебаний в них зависит от направления и распределение частот должно быть значительно более сложным, чем распределение (III.80).

Следует заметить, что теплоемкость не очень чувствительна к виду функции распределения. С этим благоприятным обстоятельством и связан тот факт, что теории Дебая и Эйнштейна, использующие совершенно различные функции распределения, дают близкие и хорошо согласующиеся с опытом зависимости $c_V(T)$.

Развивая теорию Дебая, М. Борн и Т. Карман (1912) рассмотрели непосредственно колебания в решетке, не прибегая к теории колебаний в непрерывной среде, из которой исходил Дебай.

В отличие от дебаевского закона (III.98) температурный ход теплоемкости ряда веществ в общем случае может быть выражен функцией $c_V = f(T/\Theta)^n$, где $n \leqslant 3$. В. В. Тарасов рассмотрел случаи, когда изучаемое тело имеет слоистую или цепочечную структуру; тогда задача приводится к двумерной или одномерной структуре соответственно. В случае цепочечных или нитевидных структур $n \approx 1$, при слоистых структурах $n \approx 2$, в трехмерных изотропных структурах $n \approx 3$.

§ 4. Температура Дебая и теплоемкость

Зависимость температуры Дебая от атомного номера. Характеристическая температура Дебая — один из важнейших параметров

теории твердого тела, который широко используется во многих приближенных расчетах, относящихся к характеристике теплового движения в кристаллах, теплоемкости, электропроводности, эффекту Мессбауэра, рассеянию кристаллической решеткой рентгеновского излучения, нейтронов, электронов и в ряде других разделов физики твердого тела. Θ_D имеет глубокий физический смысл и характеризует переход от дебаевского тела к эйнштейновскому. Если говорить о механизме этого перехода, то следует подчеркнуть, что

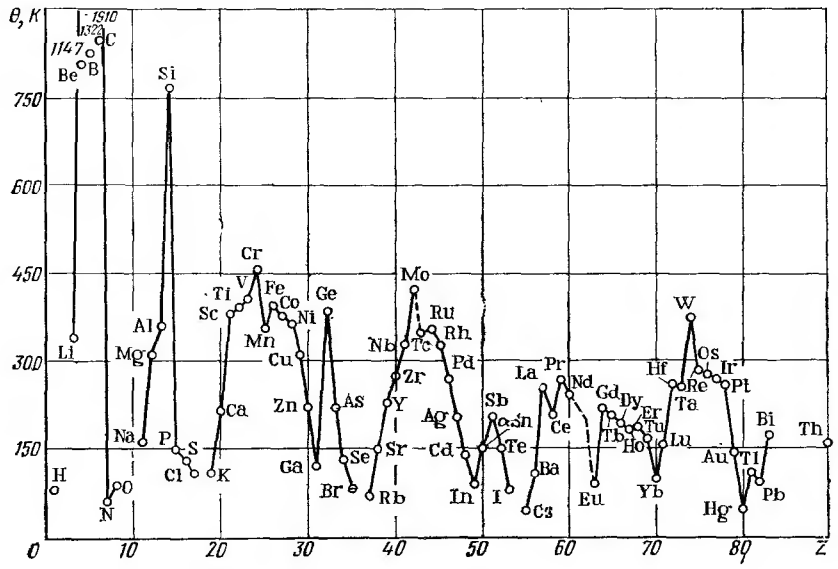

Рис. 26. Зависимость характеристических температур Дебая от порядкового номера (Z) элемента в периодической системе

Θ_D знаменует достижение максимальной частоты колебаний атомов, после чего процесс энергонакопления кристаллом осуществляется главным образом за счет изменения амплитуды колебаний. С этой точки зрения температура Дебая является характеристикой прочности межатомных связей в кристалле, и отсюда следует, что Θ_D должна быть периодической функцией атомного номера.

Анализ имеющихся экспериментальных данных показывает (рис. 26) наличие четко выраженной периодичности функции $\Theta_D \sim f(Z)$.

Обращает на себя внимание также связь между Θ_D и особенностями характера химической связи. Так, для кристаллов веществ, отличающихся наличием преимущественно слабых связей поляризационного типа, характерны соответственно и минимальные величины сил сцепления, на что указывают наименьшие значения Θ_D. Относительно низкие значения сил сцепления характерны также для кристаллов, образованных щелочными металлами. Мак-

симум величины сил сцепления наблюдается в каждом последующем периоде у веществ подгруппы углерода, кристаллы которых характеризуются наличием пространственной системы sp^3-гибридных связей. Наблюдается последовательное изменение температуры Дебая в ряду этих веществ, иллюстрирующее ослабление сил сцепления при переходе от алмаза к серому олову.

Анализ более тонких измерений Θ_D в рядах d- и f-металлов в целом показывает, что существует вполне определенная закономерность, связанная с последовательным заполнением d- и f-подуровней электронами с увеличением атомного номера.

Анализ имеющихся данных по подгруппам таблицы Менделеева (т. е. для элементов с одинаковой конфигурацией внешних электронных оболочек атомов) показывает, что значения характеристических температур Θ_D уменьшаются с увеличением атомного номера Z, т. е. с увеличением относительного числа связанных с атомом электронов.

Зависимость Θ_D от атомного номера по подгруппам таблицы Менделеева выражается плавными кривыми, причем с увеличением Z уменьшается разница в значениях Θ_D соседних элементов одной и той же подгруппы. Эта монотонная зависимость Θ_D от Z достаточно четко выражена не только для отдельных элементов, но и для их соединений.

Отмеченную зависимость можно использовать для оценки характеристических температур тех элементов, для которых нет ни экспериментальных, ни теоретически вычисленных значений Θ_D. В ряде случаев оценка, осуществляемая описанным путем, оказывается единственно возможной.

Зависимость теплоемкости простых веществ при различных температурах от порядкового номера элемента. Анализ экспериментальных данных по теплоемкостям при низких и высоких температурах указывает на периодический характер зависимости теплоемкости простых веществ от порядкового номера элемента в таблице Менделеева. Однако характер зависимости для низких температур существенно отличается от такового для высоких температур. Чтобы выяснить причины этого явления, необходимо рассмотреть сложную структуру теплоемкости.

В первом приближении интегральную теплоемкость можно представить в виде суммы по меньшей мере трех наиболее характерных составляющих:

$$c_V = c_V^{(L)} + c_V^{(L_y)} + c_V^{(e)}, \qquad \text{(III.100)}$$

где $c_V^{(L)}$ — решеточная теплоемкость в гармоническом приближении; $c_V^{(L_y)}$ — составляющая, связанная с вкладом ангармонизма колебаний решетки; $c_V^{(e)}$ — электронная составляющая.

В температурном интервале существования твердого тела соотношения вкладов отдельных составляющих теплоемкости существенно изменяются. Так, в области температур вблизи 0 К домини-

рующую роль в металлических кристаллах играет электронная составляющая. При повышении температуры заметно возрастает вклад составляющей $c^{(L)}_V$, а выше температуры Дебая — вклад ангармонической составляющей. Отсюда можно сделать вывод, что для определения преимущественного влияния отдельных составляющих теплоемкости на характер зависимости от порядкового номера наиболее целесообразно провести их сопоставление при температурах выше и ниже температуры Дебая.

Учитывая существенные различия в температурах Дебая и температурах плавления для различных веществ, полезно рассмотреть зависимости $c_V \approx f(Z)$ при температуре плавления простых веществ, когда проявление ангармонической составляющей для каждого вещества максимально.

Для кристаллических тел теплоемкость при постоянном объеме сравнительно мало отличается от теплоемкости при постоянном давлении. В то же время в практике исследования теплоемкости кристаллов, как правило, получают c_p. Поэтому при выяснении характера периодической зависимости теплоемкости воспользуемся данными по c_p.

Из рис. 27,*а* следует, что при 50 К зависимость $c_{p,50\text{К}}$ от Z (пунктирная кривая) носит ярко выраженный периодический характер, который сохраняется и при 298 К (сплошная кривая); кривые $c_p \approx f(Z)$ четко коррелируют друг с другом. Однако рассматриваемая зависимость при 298 К заметно более сглаженная и значительное число элементов группируется около значения ~26,8 Дж/моль, что соответствует правилу Дюлонга и Пти. При температуре плавления (рис. 27,*б*, нижняя кривая) зависимость $c_{pT_m} \sim f(Z)$ также имеет четко выраженный периодический характер, который, однако, заметно отличается от наблюдаемого при 50 и 298 К (корреляции с зависимостями рис. 27,*а* в данном случае нет).

Таким образом, как ниже, так и выше температуры Дебая правило Дюлонга и Пти не выполняется. Исходя из того, что при температуре Дебая наблюдается переход от эйнштейновского тела к дебаевскому, строгое выполнение правила Дюлонга и Пти следует ожидать именно при этой единственной температуре, что и наблюдается (рис. 27,*а*, верхняя кривая).

Характер зависимости $c_p \approx f(Z)$ при различных температурах можно интерпретировать на основе рассмотрения вкладов отдельных составляющих теплоемкости.

При температуре Дебая частота колебаний подавляющего большинства атомов кристалла достигает максимального значения. Для этой температуры максимально строго учитывается число степеней свободы, равное полному числу колебаний $3N$, и атомная структура, поскольку длина волны в этих условиях отвечает кратчайшему межатомному расстоянию в кристаллической решетке. Очевидно, вклад ангармонических колебаний в теплоемкость при этой температуре еще относительно мал, а электронная состав-

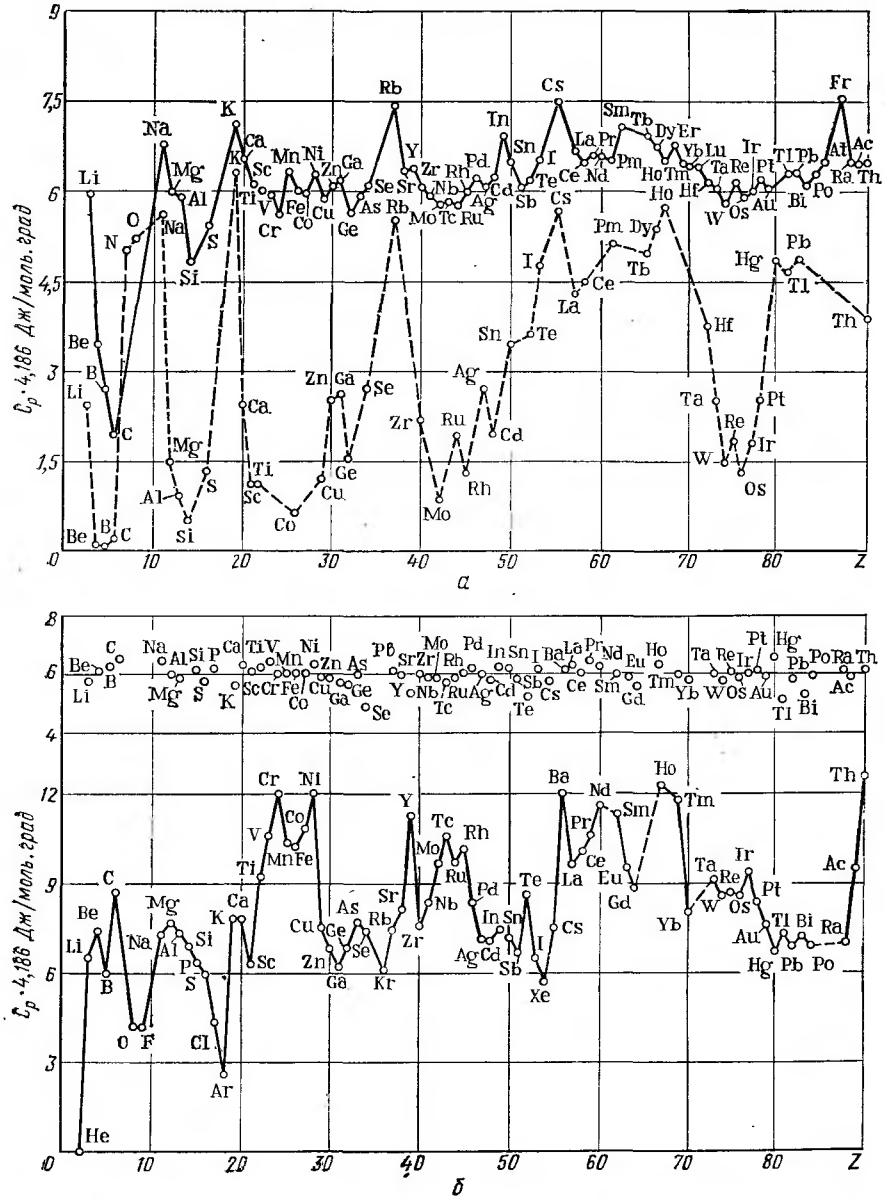

Рис. 27. Зависимость теплоемкости c_p простых веществ от порядкового номера элемента (Z):

а — при 50 К и при 298 К; б — при температуре Дебая (верхняя кривая) и при температуре плавления (нижняя кривая)

ляющая уже пренебрежимо мала в сравнении с гармонической. Следовательно, при температуре Дебая различия химической связи, обусловленные различным положением элементов в периодической системе Менделеева, практически не проявляют себя.

Следовательно, периодический характер изменения теплоемкости тел при температуре плавления следует считать следствием периодического изменения ангармонической составляющей, что, в свою очередь, обусловлено как периодическим изменением температурного интервала T_m—Θ_D, так и влиянием характера химической связи, меняющегося последовательно в соответствии с изменением положения в периодической таблице. Интервал нараста-

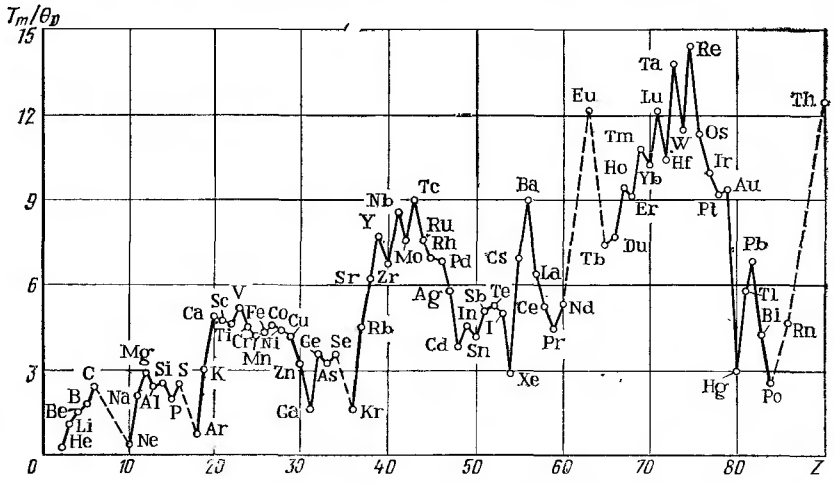

Рис. 28. Зависимость T_m/θ_D от порядкового номера (Z) элемента в периодической системе

ния ангармонической составляющей целесообразно характеризовать отношением T_m/Θ_D, которое позволяет судить о величине «запаса прочности» системы после того как достигнут максимум частоты для подавляющего числа частиц, и процесс энергонакопления осуществляется в основном за счет изменения амплитуды.

Зависимость $T_m/\Theta_D \approx f(Z)$ (рис. 28) имеет четко выраженный периодический характер и коррелирует с зависимостью $c_p \approx f(Z)$ при температуре плавления (см. рис. 27,*б*).

Учитывая периодический характер изменения характеристик прочности межатомной связи простых веществ, можно заключить, что в совокупности с влиянием фактора T_m/Θ_D этот факт достаточно четко объясняет картину изменения теплоемкости простых тел при температуре плавления в зависимости от атомного номера.

Что касается периодического характера изменения теплоемкости в зависимости от порядкового номера при 50 К, то, очевидно, его можно объяснить, с одной стороны, периодическим характе-

ром изменения температуры Дебая в зависимости от атомного номера, а с другой — влиянием особенностей характера химической связи в соответствии с положением элементов в периодической таблице на темп изменения гармонической составляющей теплоемкости (поскольку для подавляющего большинства элементов таблицы Менделеева 50 К $<\Theta_D$).

В связи с различным приближением данной температуры (50 К) к температуре Дебая значения теплоемкости для различных элементов будут различными, причем у элементов, для которых рассматриваемая температура максимально приближена к температуре Дебая, они будут максимальными, что и наблюдается в действительности (см. рис. 27,*а*, пунктирная кривая). Определенное влияние имеет и атомная масса.

Сложное влияние перечисленных факторов приводит к достаточно сложной зависимости теплоемкости от атомного номера (см. рис. 27,*а*). Таким образом, как при низких ($T<\Theta_D$), так и при высоких ($T\gg\Theta_D$) температурах правило Дюлонга и Пти не выполняется, хотя причины отклонений по своей природе различны. Заметим, однако, что как в первом, так и во втором случае существенную роль играют особенности характера химической связи, обусловленные положением элементов в периодической таблице Д. И. Менделеева.

В свете изложенного становится понятной достаточная универсальность установленного Дюлонгом и Пти правила и сам факт его установления, поскольку для подавляющего большинства элементов таблицы Д. И. Менделеева комнатная температура (298 К) сравнительно мало отличается от температуры Дебая, которая колеблется в диапазоне 250—350 К.

ГЛАВА IV
ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. УЧЕНИЕ ОБ ЭНТРОПИИ

§ 1. Первое начало термодинамики и реально осуществимые процессы. Варианты формулировки второго начала термодинамики

Как следует из первого начала термодинамики, при переходе одной формы энергии в другую полная энергия изолированной системы сохраняется. Закон сохранения энергии устанавливает основной, неизменный принцип всех природных явлений, но не дает, однако, еще представления о том, какие процессы на самом деле осуществимы, а какие нет. Действительно, можно представить целый ряд явлений, не противоречащих закону, но тем не менее совершенно невозможных. Например, если два тела с разной температурой касаются друг друга, то теплота может переходить от одного тела к другому, причем со стороны первого начала нет

никаких препятствий к тому, чтобы при этом горячее тело еще больше нагревалось за счет еще большего охлаждения холодного, потому что холодное тело может обладать достаточным запасом теплоты, чтобы повысить температуру более горячего. Однако мы знаем из опыта, что таких процессов не бывает: теплота всегда переходит от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой.

Таким принципом, устанавливающим, какие именно процессы возможны и какие невозможны, является второе начало (или второй закон) термодинамики.

Второе начало термодинамики не имеет столь простого и общепринятого определения, как первое, и формулируется различным образом в зависимости от той группы явлений, к которой оно прилагается. Остановимся на некоторых из них.

Экспериментально установлено, что если различные виды работы могут быть полностью обращены в теплоту и в идеальном случае могут полностью переходить друг в друга, то обратное преобразование невозможно, так как только некоторая часть теплоты превращается в работу при циклическом процессе. Здесь речь идет о закрытой системе, совершающей круговой термодинамический процесс, а не о единичном акте, так как в последнем случае согласно принципу эквивалентности преобразование тепла в работу можно произвести полностью. Такая система является, по сути дела, или тепловой машиной (система суммарно производит работу над источником работы), или холодильной машиной (источник работы суммарно производит работу над системой). Поэтому неудивительно, что изучение вопросов, связанных со вторым началом термодинамики, исторически обязано исследованию принципа действия тепловых машин, назначение которых состоит в превращении тепла в работу. В фундаментальном труде французского инженера Сади Карно «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу» (1824) сделана первая, еще весьма несовершенная попытка сформулировать второе начало термодинамики. В труде Карно рассматриваются три основных вопроса: 1) необходимое условие для преобразования теплоты в работу; 2) условие, при котором трансформация теплоты в работу может достигнуть максимального эффекта; 3) зависимость коэффициента полезного действия тепловой машины от природы рабочего вещества. В труде Карно был сделан совершенно правильный вывод, что коэффициенты полезного действия всех обратимых тепловых машин одинаковы и не зависят от рода работающего тела, а только от интервала предельных температур, в котором работает машина.

Идеи Карно были развиты математически Э. Клапейроном (1834), который впервые предложил графическое изображение известного цикла Карно, состоящего из двух изотерм и двух адиабат идеального газа (см. рис. 16).

Дальнейшее оформление и современное толкование второй закон получил в трудах Р. Клаузиуса (1850) и В. Томсона (1851).

11093—2

Клаузиус первый правильно объяснил действие тепловой машины, объединив принцип эквивалентности с идеей Карно о двух источниках теплоты с различными температурами. Он писал: «По предположению Карно, производство работы имеет своим эквивалентом только переход от более горячего тела к более холодному без уменьшения количества теплоты. Последняя часть этого предположения (количество теплоты не уменьшается) противоречит первому началу термодинамики и должна быть, если мы хотим соблюдать это начало, отброшена. Мы больше не нуждаемся в другом эквиваленте произведенной работы, после того как мы в качестве такового приняли действительное исчезновение теплоты. Остается, однако, возможным, что переход теплоты происходит одновременно с исчезновением теплоты ...» *

Клаузиус дал следующую формулировку второго начала термодинамики: *теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более теплому.* Позднее слова «сама собой» Клаузиус заменит другими — «без компенсации», что означает: без каких-либо изменений термодинамического состояния рабочего тела или других привлекаемых к участию в процессе тел. Такая формулировка второго закона термодинамики именуется *постулатом Клаузиуса.* Справедливость постулата Клаузиуса в его первой формулировке представляется самоочевидной и обеспечивается огромной совокупностью опытных данных, связанных, в первую очередь, с наблюдениями, и можно непосредственно убедиться, что это заключение имеет силу при всех обстоятельствах. Этот постулат Клаузиуса надо понимать в широком аспекте. «Ибо, как Клаузиус неоднократно и подробно разъясняет, — это основное положение ни в коем случае не должно просто означать, что тепло непосредственно не переходит от более холодного тела к более теплому, последнее само собой понятно и следует уже из определения температуры. Настоящий смысл положения Клаузиуса заключается в том, что тепло вообще никаким способом, с помощью какого бы то ни было процесса, не может быть перенесено с более холодного тела на более теплое, без того, чтобы не осталось других изменений («компенсации»). Только пользуясь этим более широким толкованием положения Клаузиуса, можно, исходя из него, делать заключение относительно каких угодно природных процессов» **.

В формулировке второго начала, данной В. Томсоном, *невозможно теплоту какого-либо тела превратить в работу, не произведя никакого другого действия, кроме охлаждения этого тела,* как и в формулировке Клаузиуса, указывается на невозможность превращения тепла в работу без компенсации.

Для формулировки второго закона можно воспользоваться аналогией с первым законом. Мы видели, что из первого начала следует невозможность построить perpetuum mobile 1-го рода, т. е.

---

* Клаузис Р. В кн.: Второе начало термодинамики. М.—Л., ГОНТИ, 1934, с. 73.

** Планк М. Термодинамика. Л.—М., Госиздат, 1925, с. 93.

нельзя построить машину, которая производила бы работу без затраты энергии. Однако в принципе возможно построить машину, которая совершала бы работу за счет, скажем, огромных запасов теплоты (внутренней энергии) земной коры, атмосферы или океанских вод. Поскольку используемая теплота в этом случае непосредственно обращалась бы в работу, то работа машины получалась бы «даром», что можно сравнить с ролью двигателя, функционирующего вообще без «затраты тепла», т. е. perpetuum mobile 2-го рода (термин «вечный двигатель 2-го рода» был введен Оствальдом для машин, сообщающихся с единственным источником тепла). Опыт показывает, что и perpetuum mobile 2-го рода невозможен. Действительно, вообразим, что мы погрузили машину в океан. Эта машина не смогла бы преобразовать весь запас теплоты океанских вод в работу, так как теплота переходила бы на машину до тех пор, пока она не приняла бы температуру океана, т. е. до момента наступления термического равновесия. В связи с изложенным Планк формулирует второе начало термодинамики так: *невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводится к поднятию тяжестей и охлаждению теплового резервуара.*

Классическая термодинамика, развитая во второй половине XIX в., строилась именно на приведенных выше формулировках второго закона. Основной недостаток этих формулировок заключается в том, что они представляются несколько расплывчатыми, как бы неосязаемыми, не вскрывают физический смысл второго начала и пределы его приложимости. Остается неясным, каким образом можно придать второму началу математический характер, как им на деле воспользоваться для анализа явлений, для нахождения новых закономерностей и связи между различными физическими величинами.

Важнейшая сущность второго начала термодинамики предварительно может быть представлена в такой форме: *для любого реального процесса невозможно найти способ возвращения каждой системы, участвующей в процессе, в ее первоначальное состояние.* Следовательно, в этом смысле любой реальный процесс в термодинамике считается необратимым.

Согласно Планку, необратимость природных процессов в целом может быть выражена следующим образом: *невозможно каким бы то ни было способом сполна обратить процесс, при котором теплота возникает благодаря трению*, т. е. если падающий груз, будучи соединен с соответствующим механизмом, превратит работу в теплоту, произведя трение в воде или ртути при помощи колеса с лопастями, то совершенно невозможно провести процесс в обратном направлении, так чтобы груз и вся система заняли бы точно прежнее положение, так как часть энергии в виде теплоты необратимо рассеется в окружающей среде.

Для количественной оценки степени необратимости реальных процесссов преобразования тепла в работу Клаузиусом было введено представление о новом термодинамическом параметре, полу-

чившем название энтропии. Мы несколько ниже детально обсудим понятие энтропии, здесь же дадим еще две формулировки второго начала, принадлежащие Клаузиусу и Томсону.

Формулировка Клаузиуса включает и первое начало термодинамики: *энергия мира постоянна, энтропия мира стремится к максимуму.*

Формулировки В. Томсона: *все виды энергии имеют тенденцию переходить в теплоту. Последней же свойственно равномерно распределяться между всеми телами.* Поэтому второй закон термодинамики можно высказать так: *все виды энергии стремятся к рассеянию.* Или в такой форме: *энергия изолированной системы в процессе своих преобразований вследствие увеличения энтропии деградирует, теряет свою ценность, обесценивается.* Как видим, ограниченность феноменологического подхода привела к тому, что термодинамические понятия были распространены Клаузиусом и Томсоном на процессы космического масштаба, и тогда был получен в качестве вывода закон рассеяния энергии и как его следствие — неизбежность «тепловой смерти вселенной». Несостоятельность этой концепции в настоящее время ни у кого уже не вызывает сомнений.

Максвелл, Больцман и Гиббс установили связь второго начала термодинамики с молекулярно-кинетическими представлениями, что привело к статистическому толкованию второго закона. Именно статистический подход позволил вскрыть специфическую особенность тепловых явлений, определить их качественное своеобразие и характеризовать их необратимость. При таком подходе стали совершенно ясными пределы применимости второго закона термодинамики.

§ 2. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Понятие обратимости и необратимости процесса

Повседневный опыт показывает, что в окружающем нас мире многие процессы протекают «сами собой», когда система предоставлена сама себе без внешних воздействий. Эти процессы называют *самопроизвольными* или *положительными.* Например, сток воды по склонам, распространение газов из области более высокого давления в область более низкого давления, переход теплоты от горячего тела к холодному, возникновение теплоты за счет затраченной работы, взаимная диффузия веществ. Эти и все другие естественные процессы сходны в одном отношении: они приводят различные системы к конечному состоянию равновесия или покоя и можно считать, что эти системы в известной степени теряют свою способность к самопроизвольному изменению в дальнейшем. В изолированной системе, где имеют место процессы такого рода, общее количество энергии, конечно, не меняется, а изменяется как бы ее качество, поскольку уменьшается способность системы к восприя-

тию внешнего воздействия, внешнему использованию. В этом смысле говорят о рассеянии или деградации энергии, подразумевая под этим скорее деградацию системы в целом.

Несамопроизвольные или *отрицательные* процессы обратны самопроизвольным: они не идут сами собой. Например, вода не течет вверх по склону. Стало быть, несамопроизвольные процессы могут происходить только при введении в систему энергии извне. В самом деле, чтобы перекачать воду, сжать газ или перенести теплоту из холодной части системы в горячую (как в холодильнике), необходимо затратить энергию. Поскольку необходимую энергию можно получить с помощью самопроизвольного процесса, то оказывается очевидным, что обращение самопроизвольного процесса возможно лишь при использовании энергии, получаемой при другом самопроизвольном процессе, т. е. должна иметь место компенсация: отрицательный процесс обязательно должен компенсироваться положительным.

В этой связи мы приходим к понятиям обратимости и необратимости процесссов. Мы уже давали им формулировку и сейчас постараемся ее углубить.

Подчеркнем, что часто встречающееся утверждение: процесс необратим, так как сам по себе не может протекать в обратном направлении, — слишком узко. Планк настойчиво указывал на недостаточность этой формулировки: «Из того, что процесс сам по себе не идет в обратном направлении, еще не следует, что он необратим, как это, например, имеет место в случае многих, вполне обратимых механических процессов; существенно, чтобы после окончания процесса нельзя было, применяя какие угодно вспомогательные средства, восстановить повсюду в точности начальное состояние, иначе говоря, чтобы нельзя было вернуть всю природу в то состояние, в котором она находилась к началу процесса» *. В качестве примера приведем анализ процесса расширения газа в пустоту. В данном случае вопрос об обратимости сводится к тому, возможен ли процесс, единственный результат которого заключался бы в сжатии газа без изменения его внутренней энергии. На сжатие газа надо затратить работу и, чтобы внутренняя энергия газа не увеличилась, надо отнять у него эквивалентное количество теплоты, наконец, чтобы никаких изменений в окружающем мире не произошло, надо было бы эту отнятую у газа теплоту некомпенсированно превратить в работу, что невозможно. Значит, расширение газа в пустоту необратимо.

Чтобы уяснить понятия обратимости и необратимости процессов, можно исходить также из представлений о равновесности или квазистатичности. Рассмотрим принцип максимальной работы.

Предположим, что в нижней части цилиндра *A* (рис. 29) находится газ, а в верхней части — пустота. Цилиндр разделен пополам перегородкой *aa*, невесомой и задерживаемой в данном поло-

---

* Планк М. Термодинамика. Л.—М., Госиздат, 1925, с. 92—93.

жении при помощи какого угодно приспособления. Тогда если освободить перегородку, то газ расширяется в пустоту, не производя при этом никакой работы, поскольку поршень (перегородка) не является препятствием. Как мы уже показали, этот процесс необратим. Но, с другой стороны, расширение газа можно провести и обратимым путем. Допустим, что газ находится в цилиндре *Б* (рис. 29), закрываемом поршнем *bb*, на который производится давление *p*. Чем больше нагрузка на поршень, тем медленнее он отходит и тем большая работа совершается. В пределе, когда давление на поршень *p* почти уравновесит давление газа, мы получим самое большее из всех возможных для данного давления значение работы — *максимальную работу*. При этом в цилиндре наблюдается состояние равновесия, так как бесконечно малая, практически равная нулю нагрузка $\pm\Delta$ легко направит движение поршня в ту или другую сторону или, иначе, обратит процесс.

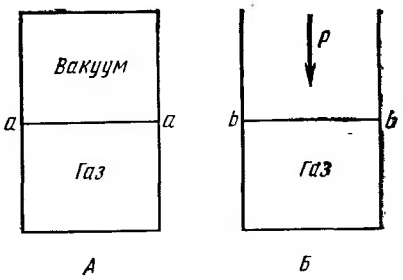

Рис. 29. К понятию максимальной работы

Очевидно, мы легко можем представить целый ряд промежуточных (между этими двумя крайними случаями) необратимых процессов, при которых величина совершенной газом работы будет заключаться в пределах от 0 до $A_{макс}$.

Обратимые процессы протекают бесконечно медленно. Процессы, идущие с измеримой быстротой, не могут быть обратимыми, потому что благодаря их скорости внутреннее распределение энергии не успевает в точности следовать за изменениями внешних условий. Это влечет за собой некоторое удаление от теплового равновесия, а удаление от равновесия неизбежно связано с факторами необратимости.

Кроме того, обратимые процессы характеризуются еще и тем, что между свойствами вещества, претерпевающего обратимое изменение состояния, существует в течение всего процесса определенная зависимость, выражаемая его уравнением состояния, тогда как при необратимости процесса само понятие давления, температуры и других параметров, определяющих состояние системы, часто теряет всякий смысл, ибо в различных точках в тот же самый момент эти величины могут обладать совершенно различными численными значениями.

Итак, обратимыми мы называем такие процессы, в течение которых система непрерывно находится в равновесии, т. е. скорость которых бесконечно мала. Они могут быть пройдены как в прямом, так и в обратном направлениях, причем графическое изображение этих процессов совпадает. Все части обратимого процесса также должны быть обратимыми, так как в противном случае обратимость

процесса в целом была бы нарушена. Не отвечающие этим критериям процессы называются необратимыми. Необратимые процессы чрезвычайно распространены в природе. Все реальные процессы всегда связаны в той или иной степени с явлениями трения, лучеиспускания, теплопередачи, диффузии и т. п., и поэтому их следует считать необратимыми.

Следовательно, идеально обратимым является такой гипотетический процесс, в котором трение, лучеиспускание, электросопротивление и все другие аналогичные источники рассеяния энергии отсутствуют. Он может рассматриваться как предел реально воспроизводимого процесса, подойти к которому на практике мы можем как угодно близко. Представим себе процесс, происходящий таким образом, что на каждой стадии бесконечно малое изменение внешних условий будет вызывать обращение хода процесса или, иначе говоря, на каждой ступени процесс сбалансирован. Очевидно, система может быть обращена в свое первоначальное состояние бесконечно малыми изменениями внешних условий. В этом смысле говорят, что обратимый процесс осуществим «на идеальном опыте». С таким идеальным опытом мы уже имели дело при описании цикла Карно, который весь состоит из процессов, осуществимых только в нашем воображении.

Таким образом, обратимые процессы, как и вообще всякие процессы, осуществимые на идеальном опыте, хотя и невозможны в действительности, тем не менее имеют некоторую реальность в том смысле, что они не противоречат законам природы, и если их нельзя воспроизвести в их полном виде, то можно воспроизвести их приблизительно и притом с любой степенью приближения. Очевидно, что все реальные процессы отличаются друг от друга по степени необратимости или, иначе говоря, степени рассеяния или деградации энергии. Рассмотрим количественную меру степени необратимости.

§ 3. Выбор стандартной системы. Энтропия как мера необратимости процесса

Существует много способов введения понятия энтропии. Нам представляется наиболее наглядным способ, предложенный Льюисом и Рендаллом. Ниже рассматривается его сущность.

Чтобы рассмотреть количественную меру необратимости, необходимо избрать некий стандарт необратимого процесса, а затем определить метод, с помощью которого другие процессы могут быть с ним сравнены.

В качестве стандартной выберем систему, состоящую из металлической пружины и теплового резервуара. Пружина является источником работы, а резервуар — приемником теплоты. Следовательно, следует избрать их такими, чтобы пружина не претерпевала никаких термических изменений и резервуар не производил работы в рассматриваемом процессе. Кроме того, размеры теплового резервуара должны быть достаточно велики, чтобы темпера-

туру резервуара в процессе опыта можно было считать постоянной. Количество получаемой резервуаром теплоты, вообще говоря, не зависит от характера процесса (обратимого или необратимого), а зависит только от начального и конечного состояний резервуара. Если сжатая пружина освобождается и в результате некоего процесса трения отдает часть своей энергии резервуару в форме теплоты, то этот процесс является необратимым в том смысле, что без вмешательства неких внешних сил сжать пружину за счет расхода теплоты из резервуара невозможно.

Вообразим, что пружина очень медленно освобождается. В ходе этого процесса изменяются потенциальная энергия пружины и количество теплоты, передаваемое резервуару. Поэтому в качестве меры протекания этого стандартного необратимого процесса следует взять некую величину, пропорциональную энергии (поскольку рассматривается энергетический переход), но не равную ей, поскольку, как мы увидим, для нашей цели необходимо учитывать также и температуру резервуара.

Для большей ясности мы можем рассмотреть пружину и два отдельных резервуара: один с температурой T_1, а другой — с температурой T_2, причем $T_1 > T_2$. Если пружина освобождается и определенное количество теплоты передается резервуару с температурой T_1 и если затем этому самому количеству теплоты дают возможность перетекать в резервуар с более низкой температурой T_2, то этот последний процесс будет также необратимым. Однако конечный результат будет тем же самым, что и в случае прямой передачи теплоты от пружины второму резервуару. Самоочевидно, что сумма происшедших необратимых изменений в двух последовательных необратимых процессах должна быть, однако, больше, чем для одного какого-либо из этих процессов.

Таким образом, переход энергии от пружины к горячему резервуару с температурой T_1 должен рассматриваться как менее необратимый процесс, чем переход того же количества энергии от пружины к холодному резервуару с температурой T_2.

Следовательно, целесообразно определить *степень необратимости* рассматриваемого стандартного процесса не с помощью количества переданной теплоты Q, а с помощью величины Q/θ, где θ — некоторая величина, количественно удовлетворяющая принятому определению температуры. Как только функция θ будет определена, количественная характеристика степени деградации энергии окажется законченной. Мы удостоверимся в дальнейшем, что θ, которую Кельвин назвал термодинамической температурой, может быть полностью отождествлена с температурой абсолютной шкалы, которую мы раньше определили с помощью идеального газа. Поэтому положим $\theta = T$. Значение приведенного тепла Q/T в этом процессе мы можем назвать возрастанием энтропии системы пружина — резервуар. Если S_A — энтропия в начале процесса, а S_B — в конце, то в соответствии с принятым определением можем записать

$$S_B - S_A = Q/T. \qquad \text{(IV.1)}$$

Мы увидим далее, что это определение энтропии тождественно с первоначальным определением Клаузиуса.

Энтропия имеет ту же размерность, что и теплоемкость, Дж/град·моль. Однако отсюда не следует аналогия их физического смысла.

Итак, мы ввели понятие энтропии, опираясь лишь на умозаключения о протекании необратимых процессов.

Применим теперь обратимый процесс только как средство для сравнения степени деградации энергии, или возрастания энтропии двух необратимых процессов.

Пусть в рамки общей изолированной системы входит некоторая изучаемая нами система и стандартная система пружина — резервуар. Если в изучаемой системе произошел необратимый процесс, то, очевидно, можно найти какой-то способ, действительный или мнимый, ее возвращения в исходное состояние за счет прохождения некоторого необратимого процесса в стандартной системе.

Из всех методов возвращения системы, в которой происходил некий процесс, к своему исходному состоянию должен быть один, который производит наименьшее изменение в системе пружина — резервуар; это, очевидно, и должен быть такой метод, который состоит из обратимых процессов и, следовательно, не вызывает дальнейшей деградации общей системы. При обратимом процессе прирост общей энтропии изолированной системы равен нулю.

Отсюда следует, что возрастанием энтропии рассматриваемой системы можно назвать наименьшее возрастание энтропии стандартной системы пружина — резервуар, необходимое для возвращения данной системы в свое исходное состояние. Иными словами, возрастание энтропии данной системы равно возрастанию энтропии стандартной системы пружина — резервуар, необходимому для обратимого возвращения данной системы в начальное состояние.

В качестве примера вычисления возрастания энтропии в простейшем необратимом процессе рассмотрим расширение идеального газа, подобно описанному в опыте Гей-Люссака. Допустим, что газ из сосуда I расширился и занял объем сосудов I и II. При этом согласно определению идеального газа температура при расширении будет оставаться неизменной, поскольку система изолирована и общая энергия, стало быть, не меняется. Теперь для оценки возрастания энтропии в этом процессе необходимо возвратить эту систему в исходное состояние с помощью стандартной системы пружина — резервуар с той же самой температурой, что и температура газа, т. е. T_1. Работа, выполненная пружиной, и теплота, поглощенная резервуаром, в изотермическом процессе согласно первому началу термодинамики выражаются уравнением (II.66). Но Q/T есть прирост энтропии системы пружина — резервуар, и, следовательно, определяет возрастание энтропии при свободном расширении идеального газа. Стало быть, если S_1—энтропия газа до расширения, а S_2 — после расширения, то согласно

(II.66) имеем

$$S_2 - S_1 = nR \ln(V_2/V_1). \qquad \text{(IV.2)}$$

Выражая изменение энтропии в необратимом процессе как разность энтропий в конце и в начале процесса, мы тем самым уже подразумеваем, что энтропия является свойством системы, т. е. функцией параметров состояния, поэтому изменение энтропии не зависит от характера протекания процесса, а только от параметров начала и конца его.

Разумеется, это положение непосредственно вытекает из нашего определения, так как каким бы необратимым путем система ни перешла из состояния A в состояние B, минимальная деградация системы пружина — резервуар, необходимая для возвращения данной системы из состояния B в состояние A, всегда одна и та же. В отдельных задачах энтропию можно рассматривать и как независимый параметр состояния, подобно тому, как иногда объем, давление и температура могут играть роль параметров состояния, хотя и являются его функциями.

Изменение энтропии в обратимом круговом процессе равно нулю. В любом необратимом процессе общая энтропия всех участвующих в нем систем повышается. В обратимом процессе полный прирост энтропии всех систем равен нулю, причем изменение энтропии в каждой отдельной системе или части системы равно теплоте, деленной на ее абсолютную температуру. Очевидно, если тело (система) получает теплоту, то энтропия его возрастает. При всех адиабатных процессах энтропия тела остается без изменений, так как $dQ=0$, и поэтому адиабатные процессы называют также изоэнтропическими, а адиабату — *кривой, равной энтропии*, или *изоэнтропой*. Энтропия является экстенсивным свойством, обладающим аддитивностью, ибо мы можем вообразить две совершенно одинаковые системы, каждая из которых претерпевает один и тот же необратимый процесс; очевидно, изменение стандартной системы пружина — резервуар, необходимое для обратимого возвращения, вдвое больше, чем оно было бы для того же процесса с одной из этих систем. Так как энтропия — аддитивное свойство, мы можем считать энтропию системы равной сумме энтропий образующих ее частей.

Таким образом, рассмотренный нами метод Льюиса и Рендалла, базирующийся на представлении о деградации системы, позволяет получить полное представление об энтропии как мере необратимости. Вместе с тем введение величины Q/T представляется несколько натянутым, поскольку авторы вводят ее в виде постулата. Этот метод, существенно выигрывая в наглядности введения и толкования физического смысла энтропии, фактически не предусматривает математического доказательства ее существования, что как раз хорошо прослеживается в методе Клаузиуса. Однако, как будет показано, оба метода приводят в конечном итоге к одному и тому же результату.

§ 4. Эквивалентность рабочих тел и влияние необратимости. Абсолютная термодинамическая шкала температур

Термодинамическую шкалу температур в различных руководствах вводят разными путями, в том числе упрощенными. Здесь целесообразно дать строгий термодинамический вывод этого понятия, ориентируясь на метод Энрико Ферми.

Пусть машина Карно совершает круговой цикл и производит работу A, поглощая теплоту Q_1 от источника с температурой t_1 и передавая теплоту Q_2 другому источнику с меньшей температурой t_2.

Рассмотрим теперь произвольную машину, работающую между температурами t_1 и $t_2 (t_1 > t_2)$. Пусть A — работа, совершаемая машиной во время каждого цикла, Q_1 и Q_2 — количества теплоты, поглощенной за цикл при температуре t_1 и отданной при температуре t_2. Машина не обязательно должна действовать по циклу Карно, но обязательно должна быть циклической, т. е. в конце процесса она должна возвращаться в первоначальное состояние.

Можно легко показать, что если $A>0$, т. е. если машина совершает работу, то $Q_1>0$ и $Q_2>0$. Для доказательства допустим, что количество теплоты, отданной при температуре t_2, меньше или равно нулю. Это означает, что машина поглощает во время цикла от источника с температурой t_2 теплоту Q_2. Тогда можно было бы привести два источника в тепловой контакт и позволить теплоте самопроизвольно переходить от более горячего источника с температурой t_1 к более холодному с температурой t_2 до тех пор, пока последний не получит такое же количество теплоты, какое передал машине во время цикла. Так как источник с температурой t_2 остался бы неизменным и машина снова была бы в своем первоначальном состоянии, то единственным конечным результатом процесса было бы превращение в работу A теплоты, поглощенной от одного источника, который всюду имел температуру t_1. Поскольку это противоречит постулату Кельвина, то должно быть $Q_2>0$. Остается доказать, что $Q_1>0$. Так как машина возвращается в первоначальное состояние, то из первого закона термодинамики имеем

$$A=Q_1-Q_2. \qquad \text{(IV.3)}$$

Но $A>0$ по условию и уже доказано, что $Q_2>0$, следовательно, и $Q_1>0$.

Рассмотрим теперь вторую машину, работающую между теми же температурами t_1 и t_2. Пусть для нее A', Q'_1 и Q'_2 являются величинами, соответствующими A, Q_1 и Q_2 первой машины. Докажем следующую теорему:

а) если первая машина является обратимой, то

$$\frac{Q_1}{Q_2} \geqslant \frac{Q'_1}{Q'_2}; \qquad \text{(IV.4)}$$

б) если вторая машина также обратима, то

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{Q'_1}{Q'_2}. \qquad \text{(IV.5)}$$

В первой части теоремы мы ничего не предполагаем о второй машине, и она может быть либо обратимой, либо необратимой.

Как уже указывалось, произведенная машинами работа равна разности теплот, полученных от нагревателя с температурой t_1 и отданных холодильнику с температурой t_2, т. е.

$$\left.\begin{aligned} A&=Q_1-Q_2,\\ A'&=Q'_1-Q'_2. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IV.6)}$$

Отношение Q_1/Q'_1 можно выразить рациональной дробью с любой наперед заданной точностью, т. е. мы можем написать

$$\frac{Q_1}{Q'_1}=\frac{N'}{N}, \qquad \text{(IV.7)}$$

где N и N' — положительные целые числа.

Рассмотрим теперь процесс, состоящий из N' циклов второй машины и N обратных циклов первой машины. Этот процесс вполне реален, так как согласно принятому условию первая машина обратима. Когда первая машина действует в обратном направлении, она поглощает количество работы A во время каждого обратного цикла, отдавая теплоту Q_1 источнику с температурой t_1 и поглощая теплоту Q_2 из источника с температурой t_2.

Суммарное количество работы, выполненной двумя машинами во время общего процесса, очевидно, составит

$$A_{\text{общ}}=N'A'-NA. \qquad \text{(IV.8)}$$

Общее количество теплоты, поглощенное из источника с температурой t_1,

$$Q_{1\text{общ}}=N'Q'_1-NQ_1, \qquad \text{(IV.9)}$$

а общее количество теплоты, отданное источнику с температурой t_2,

$$Q_{2\text{общ}}=N'Q'_2-NQ_2. \qquad \text{(IV.10)}$$

Из (IV.6) непосредственно получаем

$$A_{\text{общ}}=Q_{1\text{общ}}-Q_{2\text{общ}}, \qquad \text{(IV.11)}$$

но из соотношений (IV.7) и (IV.9) следует, что

$$Q_{1\text{общ}}=0, \qquad \text{(IV.12)}$$

откуда

$$A_{\text{общ}}=-Q_{2\text{общ}}. \qquad \text{(IV.13)}$$

Уравнение (IV.12) устанавливает, что при завершении процесса не происходит изменения количества теплоты у источника с высокой температурой t_1, а из уравнения (IV.13) видно, что теплота, поглощенная из источника с температурой t_2 (равная $-Q_{2\text{общ}}$), превращается в работу $A_{\text{общ}}$.

Так как весь процесс составлен из циклов каждой из машин, то по его окончании машины вернутся в начальное состояние. Из этого вытекает, что $A_{\text{общ}}$ не может быть положительной, так как если бы она была положительной, то единственным результатом процесса было бы превращение в работу $A_{\text{общ}}$ теплоты $-Q_{2\text{общ}}$, поглощенной из источника, который всюду имеет одинаковую температуру t_2. Однако это противоречит постулату Кельвина. Следовательно, мы должны допустить, что $A_{\text{общ}} \leqslant 0$, и, учитывая уравнение (IV.13), заключаем, что неравенство эквивалентно:

$$Q_{2\text{общ}} \geqslant 0.$$

Учитывая выражение (IV.10) для $Q_{2\text{общ}}$, имеем

$$N'Q'_2 \geqslant NQ_2. \qquad \text{(IV.14)}$$

Из этого выражения исключим N и N' при помощи уравнения (IV.7) и, поскольку все величины в (IV.7) положительны, можно записать

$$Q_1 Q'_2 \geqslant Q'_1 Q_2$$

или

$$\frac{Q_1}{Q_2} \geqslant \frac{Q'_1}{Q'_2}, \qquad \text{(IV.15)}$$

что и требовалось доказать.

Для полного доказательства теоремы мы должны показать, что если обе машины обратимы, то полученное неравенство обращается в равенство.

Если вторая машина обратима, то, изменяя направление действия обеих машин и применяя неравенство первой части теоремы, имеем $Q'_1/Q'_2 \geqslant Q_1/Q_2$.

Полученное неравенство и неравенство (IVI.15) должны удовлетворяться потому, что обе машины обратимы. Но эти неравенства справедливы только в случае равенства

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q'_1}{Q'_2}. \qquad \text{(IV.16)}$$

Итак, мы можем заново сформулировать только что доказанную теорему: если имеются циклические тепловые машины, действующие между температурами t_1 и t_2, и если некоторые из этих машин обратимые, то коэффициенты полезного действия всех обратимых машин одинаковы, тогда как коэффициенты полезного действия необратимых машин не превышают КПД обратимых машин.

Рассмотрим сначала две обратимые машины. Тот факт, что их КПД равны, вытекает непосредственно из равенства (IV.5) и определения коэффициента полезного действия (II.94). Если же мы имеем обратимую и необратимую машины, то из неравенства (IV.4) имеем $Q_2/Q_1 \leqslant Q'_2/Q'_1$, откуда $1 - \frac{Q_2}{Q_1} \geqslant 1 - \frac{Q'_2}{Q'_1}$ или

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \geqslant \frac{Q'_1 - Q'_2}{Q'_1}. \qquad \text{(IV.17)}$$

Сравнивая это выражение с уравнением (II.94), видим, что значение коэффициента полезного действия необратимой машины никогда не может превышать таковое обратимой машины.

Итак, наша теорема показала, что отношения Q_1/Q_2 имеют одинаковую величину для всех обратимых машин, которые работают в интервале одинаковых температур t_1 и t_2, т. е. если машины обратимы, то указанное отношение зависит только от температур t_1 и t_2. Следовательно, можно записать

$$\frac{Q_1}{Q_2}=f(t_1,\ t_2), \tag{IV.18}$$

где $f(t_1,\ t_2)$ — универсальная функция температур t_1 и t_2. Теперь докажем, что эта функция обладает следующим свойством:

$$f(t_1,\ t_2)=\frac{f(t_0,\ t_1)}{f(t_0,\ t_2)}, \tag{IV.19}$$

где t_0, t_1 и t_2 — три произвольные температуры.

Пусть M_1 и M_2 — две обратимые циклические машины, которые работают между температурами t_0 и t_1 и t_0 и t_2.

Если M_1 во время цикла поглощает количество теплоты Q_1 при температуре t_1 и отдает Q_0 при температуре t_0, то имеем

$$\frac{Q_1}{Q_0}=f(t_0,\ t_1). \tag{IV.20}$$

Точно так же для машины M_2 имеем

$$\frac{Q_2}{Q_0}=f(t_0,\ t_2). \tag{IV.21}$$

Разделив уравнение (IV.20) на (IV.21), получим

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{f(t_0,\ t_1)}{f(t_0,\ t_2)}. \tag{IV.22}$$

Рассмотрим теперь сложный процесс, состоящий из прямого цикла машины M_1 и обратного цикла машины M_2. Этот процесс представляет собой, очевидно, обратимый цикл, так как он состоит из двух обратимых циклов. Во время сложного процесса при температуре t_0 теплота не изменяется, потому что теплота Q_0, которая передана машиной M_1 при температуре t_0, снова поглощается при этой же температуре машиной M_2. Однако во время цикла при температуре t_1 количество теплоты Q_1 поглощается машиной M_1, а при температуре t_2 количество Q_2 передается машине M_2. Поэтому можно машины M_1 и M_2, когда они работают совместно по описанному выше способу, рассматривать как единую обратимую циклическую машину, которая действует между температурами t_1 и t_2. А для такой машины согласно определению функции f

$$\frac{Q_1}{Q_2}=f(t_1,\ t_2). \tag{IV.23}$$

Сравнивая это уравнение с выражением (IV.22), получаем выражение (IV.19), что и требовалось доказать.

Поскольку температура t_0 в приведенном рассуждении является произвольной, то можно зафиксировать ее во всех уравнениях. Из этого следует, что $f(t_0, t)$ можно рассматривать как функцию одной лишь температуры t, поэтому можно принять

$$kf(t_0, t)=\theta(t), \tag{IV.24}$$

где k — произвольная постоянная.

Используя выражение (IV.24), выразим уравнение (IV.23) в следующей форме:

$$\frac{Q_1}{Q_2}=f(t_1, t_2)=\frac{\theta(t_1)}{\theta(t_2)}. \tag{IV.25}$$

Уравнение (IV.25) показывает, что $f(t_1, t_2)$ равна отношению функции с аргументом t_1 и такой же функции с аргументом t_2. Вследствие того что мы использовали эмпирическую температуру t, очевидно, невозможно определить аналитическую форму функции $\theta(t)$. Однако так как наша шкала температур произвольна, то целесообразно ввести новую температурную шкалу, используя вместо t саму функцию θ. Следует отметить, что функция $\theta(t)$ определена не единственно возможным путем. Из уравнений (IV.24) и (IV.25) следует, что $\theta(t)$ определена с точностью до произвольного постоянного множителя. Это позволяет выбрать единицу новой температурной шкалы, взяв за основу 100-градусную шкалу Цельсия. Функция $\theta(t)$ не зависит от природы вещества и поэтому может служить абсолютной мерой температуры.

На основании этих соображений В. Томсоном и была предложена в 1848 г. абсолютная термодинамическая шкала температур. Все термодинамические законы при использовании термодинамической шкалы принимают простую форму.

Покажем теперь, что абсолютная термодинамическая температура θ совпадает с абсолютной температурой T, введенной с помощью газового термометра. Пусть T_1 и T_2 — температуры, соответствующие двум изотермам цикла Карно, измеренные газовым термометром.

На основании (II.94) и (II.97) можно записать

$$\eta=1-\frac{Q_2}{Q_1}=1-\frac{T_2}{T_1}. \tag{IV.26}$$

Отбросив здесь единицы и изменив знаки на обратные, получаем

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{T_1}{T_2}. \tag{IV.27}$$

Равенство (IV.27) доказывает, что отношение теплот Q_2/Q_1 равно отношению температур T_2/T_1 при выражении с помощью шкалы газового термометра. Однако согласно уравнению (IV.25) это же отношение равно отношению температур источников при выражении их с помощью абсолютной термодинамической шкалы. Из этого следует, что отношение двух температур по шкале газового термометра равно отношению двух температур абсолютной термодинамической шкалы, т. е. эти две температурные шкалы про-

порциональны. Учитывая то, что для обеих шкал при выборе единиц температуры за основу была взята 100-градусная шкала Цельсия, можно сделать заключение, что эти две шкалы совпадают, т. е.

$$T=\theta. \tag{IV.28}$$

Так как θ и T равны, то нет больше необходимости употреблять для их обозначения две различные буквы. В дальнейшем мы всегда будем обозначать абсолютную термодинамическую температуру буквой T.

Учитывая сказанное, из (IV.25) для обратимого цикла между температурами T_2 и T_1 имеем

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{\theta_1}{\theta_2}=\frac{T_1}{T_2}. \tag{IV.29}$$

И, следовательно, для КПД обратимой машины согласно уравнению (II.94) получаем

$$\eta=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=\frac{T_1-T_2}{T_1}. \tag{IV.30}$$

§ 5. Теорема Карно—Клаузиуса и происхождение понятия энтропии

Как видно из равенства (IV.30), коэффициент полезного действия теплового обратимого процесса измеряется отношением разности крайних температур течения процесса к абсолютной температуре источника. Это равенство позволяет сформулировать основную теорему второго начала термодинамики, известную как *теорема Карно—Клаузиуса: коэффициент полезного действия кругового обратимого процесса не зависит от рода вещества, совершающего этот процесс, но зависит от начальной и конечной температур.*

На основании этой теоремы можно рассматривать формулу (II.97) как общее соотношение, относящееся ко всем веществам, а не только к идеальному газу.

На основании (II.94), (II.97) и соответственно (IV.27) имеем

$$\frac{Q_1}{T_1}=\frac{Q_2}{T_2}, \tag{IV.31}$$

основное уравнение Карно, где Q/T — приведенная теплота. Из уравнения (IV.31) следует равенство приведенных теплот нагревателя и холодильника в машине Карно.

Условимся теплоту, заимствованную у нагревателя, считать положительной, а теплоту, отданную холодильнику, отрицательной. При таком условии уравнение Карно примет вид:

$$\frac{Q_1}{T_1}=-\frac{Q_2}{T_2}. \tag{IV.32}$$

На основании (IV.32) имеем

$$\Sigma(Q/T)=0. \tag{IV.33}$$

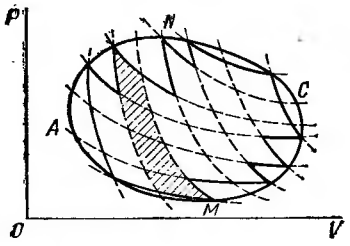

Рис. 30. Аппроксимация произвольного кругового цикла элементарными циклами Карно

Обобщим это равенство Карно на случай произвольного кругового обратимого цикла *ANCM* (рис. 30), который отличается от цикла Карно тем, что в нем получение и отдача теплоты происходит не при постоянной температуре, а при переменной. Разобьем этот обратимый цикл на большое число элементарных циклов Карно (один из которых на чертеже показан штриховкой), соприкасающихся по адиабатам. При этом отрезки адиабат, лежащие внутри контура, проходят каждый раз в противоположных направлениях и процессы взаимно компенсируются. Некоторая ошибка получается вследствие замены непрерывного контура ступенчатыми изотермами сверху и снизу, а также нескомпенсированными отрезками адиабат, прилегающих к контуру. Однако при переходе к пределу эта ошибка может достигать сколь угодно малых значений.

Обозначим количество теплоты, заимствуемое и отдаваемое отдельными бесконечно малыми участками цикла *ANCM*, через $\Delta Q'_1$, $\Delta Q''_1$, $\Delta Q'''_1$, ... и $\Delta Q'_2$, $\Delta Q''_2$, $\Delta Q'''_2$, ... и т. д. Применяя к каждому из циклов Карно зависимость (IV.33), получим

$$\Sigma \Delta Q^i / T^i \equiv 0. \qquad \text{(IV.34)}$$

Суммируя последние выражения и переходя к пределу, окончательно получим

$$\oint \frac{dQ_{\text{квазист}}}{T} = 0. \qquad \text{(IV.35)}$$

Выражение (IV.35) представляет собой интеграл Клаузиуса для любого обратимого цикла. Мы пришли, следовательно, к заключению, что интеграл приведенных теплот любого обратимого цикла для всех веществ равен нулю. Это положение можно рассматривать как частную математическую формулировку второго начала термодинамики, которая применима к квазистатическим процессам.

Из соотношения (IV.35) следует, что интеграл Клаузиуса не зависит от формы пути, т. е. от вида процесса. Интеграл по замкнутому контуру от dQ/T равен нулю, и изменение этой величины не зависит от формы пути. В математическом выражении это означает, что dQ/T для квазистатического процесса есть полный дифференциал некоторой функции параметров состояния S и, следовательно,

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \qquad \text{(IV.36)}$$

Напомним, что, поскольку мы рассматривали только обратимые превращения, абсолютная температура T есть одновременно температура рабочего тела и источника, участвующего в обмене элементарного количества теплоты δQ. Очевидно, что знак dS зависит от принятого знака δQ.

Если мы будем интегрировать уравнение (IV.36) по обратимому процессу от состояния с температурой T_1 до состояния с температурой T_2, то найдем

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T}. \qquad \text{(IV.37)}$$

Отсюда для изотермического процесса будем иметь выражение, аналогичное (IV.1).

Клаузиус первый ввел функцию S и назвал ее энтропией, что в переводе с греческого означает буквально «поворачивается внутрь», по-видимому, намек на ее односторонний характер. «Я предпочитаю, — говорил Клаузиус, — заимствовать у древних языков слова для названий особо важных в научном отношении величин с той целью, чтобы эти названия могли остаться одними и теми же во всех живых языках; поэтому я и предложил бы назвать величину энтропия тела соответственно греческому слову «тропэ», которое значит «превращение» *. Клаузиус преднамеренно образовал это слово так, чтобы оно по созвучию возможно ближе подходило к слову «энергия», поскольку между этими двумя величинами существует столь большая аналогия в их физическом значении, что некоторая аналогия и в их названиях представлялась ему полезной.

Так как энтропия определяется дифференциальным уравнением, то она содержит постоянную интегрирования, которая в отдельных задачах играет важную роль. В пределах первого и второго законов термодинамики она не может быть определена никакими теоретическими рассуждениями. Дальше мы покажем, как она определяется с помощью третьего закона термодинамики.

Соотношение (IV.36) определяет коренной момент в толковании второго начала термодинамики и в развитии термодинамики в целом. Величайшая заслуга Клаузиуса заключается не только в том, что он ввел понятие энтропии, но и в том, что он опроверг гипотезу о неразрушимом теплороде и вывел выражение для КПД цикла Карно.

Покажем, теперь, что введенное нами ранее (с. 95) понятие энтропии и определение ее Клаузиусом эквивалентны.

Поскольку общее изменение энтропии в обратимом процессе равно нулю, изменение энтропии в какой-то системе, принимающей участие в процессе, должно быть равно и противоположно по

---

* Клаузиус Р. — В кн.: Второе начало термодинамики. М.—Л., ГОНТИ, 1934, с. 156.

знаку изменению энтропии всех остальных систем, участвующих в данном процессе. Проанализируем этот случай. Рассмотрим обмен энергией между стандартной системой пружина — тепловой резервуар и данной системой. Пусть S — энтропия рассматриваемой системы, а S_0 — энтропия стандартной системы. Тогда согласно условию обратимости для элементарного процесса имеем

$$d(S+S_0)=0, \text{ или } dS=-dS_0. \qquad \text{(IV.38)}$$

Этот обратимый процесс мы можем провести так, что система и стандартная пружина только обменяются механической энергией, а система и тепловой резервуар — теплом. Кроме того, при этом должно иметь место уравновешение механических сил между системой и пружиной и температуры системы и резервуара не должны отличаться более чем на бесконечно малую величину. Общая энергия, приобретенная системой, равна общей энергии, отданной пружиной и резервуаром. Благодаря уравновешению, общая работа, произведенная пружиной, равна работе, произведенной над системой. Тогда согласно первому началу термодинамики теплота, отданная системой, должна быть равна теплоте, поглощенной тепловым резервуаром, или иначе $-\delta Q=\delta Q_0$. Поскольку температуры системы и стандартного резервуара одинаковы, то $\delta Q/T=-\delta Q_0/T$.

Но по определению стандартной системы пружина — резервуар, $Q_0/T=dS_0$ и, следовательно, согласно уравнению (IV.38) $dS=\delta Q/T$, а это, как мы видим, и есть фундаментальное уравнение, взятое Клаузиусом в основу его первоначального определения энтропии.

§ 6. Интеграл Клаузиуса для необратимых термодинамических циклов и математическое выражение второго начала термодинамики. Максимальная работа системы

Из изложенного выше следует, что во всех случаях КПД необратимой машины Карно (η') меньше КПД обратимой машины η:

$$\eta'<\eta. \qquad \text{(IV.39)}$$

Тогда, исходя из соотношений (II.94), (II.97) и (IV.39), можно записать

$$\frac{Q_2}{Q_1}>\frac{T_2}{T_1} \text{ или } \frac{Q_2}{T_2}>\frac{Q_1}{T_1}, \qquad \text{(IV.40)}$$

откуда следует, что приведенная теплота нагревателя в необратимой машине Карно меньше (а не равна, как ранее) приведенной теплоты холодильника. Далее находим

$$\frac{Q_1}{T_1}-\frac{Q_2}{T_2}<0. \qquad \text{(IV.41)}$$

Обобщая неравенство (IV.41) на сложный необратимый цикл, можем написать

$$\sum_i \frac{\Delta Q_1^{(i)}}{T_1^{(i)}} - \sum_i \frac{\Delta Q_2^{(i)}}{T_2^{(i)}} < 0. \qquad \text{(IV.42)}$$

Для всего контура цикла нестатического процесса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leqslant 0. \qquad \text{(IV.43)}$$

В этом выражении для обратимых изменений состояния ставится знак равенства, а для необратимых — знак неравенства.

На основании (IV.43) можно дать общую математическую формулировку второго начала термодинамики: *криволинейный интеграл вдоль замкнутого контура равен нулю или меньше нуля, но не может быть больше нуля.* Обращаясь к дифференциальной форме неравенства (IV.43), будем иметь

$$TdS \geqslant \delta Q, \qquad \text{(IV.44)}$$

где знак $>$ соответствует необратимым изменениям, а знак $=$ обратимым.

Выражение (IV.44) есть полная математическая формулировка второго начала термодинамики в дифференциальном виде.

Как известно, в общем случае количество работы, совершаемой системой, зависит от способа осуществления (пути) процесса. Рассмотрим теперь случай, когда количество работы, совершаемой системой при переходе из одного состояния в другое, является максимальным. Исходя из уравнения первого закона термодинамики и соотношения (IV.44), получаем в общем случае

$$TdS \geqslant dU + \delta A. \qquad \text{(IV.45)}$$

Это соотношение есть объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики. Отсюда следует

$$\delta A \leqslant TdS - dU. \qquad \text{(IV.46)}$$

Значение правой части уравнения (IV.46) не зависит от того, обратим или необратим процесс. Количество работы, совершаемой системой, при необратимом процессе всегда меньше, чем при обратимом процессе в данных условиях. Отсюда следует, что количество работы обратимого процесса является максимальным. Всякая необратимость в ходе процесса сказывается в том, что уменьшает количество работы системы.

Максимальная работа не зависит от пути, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы. Так, при $S=$ $=$const равновесный и изоэнтропический или адиабатический процессы

$$dA = -dU \qquad \text{(IV.47)}$$

и

$$A_{\text{макс}} = U_1 - U_2, \qquad \text{(IV.48)}$$

т. е. количество максимальной работы определяется изменением внутренней энергии системы. Для постоянной температуры интегрирование уравнения (IV.46) приводит к выражению

$$A_{\text{макс}}=T(S_2-S_1)-(U_2-U_1) \qquad \text{(IV.49)}$$

или

$$A_{\text{макс}}=(U_1-TS_1)-(U_2-TS_2). \qquad \text{(IV.50)}$$

При необратимом переходе системы из одного состояния в другое теряется некоторое количество работы, равное разности между возможным максимумом производимой работы и фактически произведенной работой.

Подсчитаем величину этой потери при изотермических условиях. Для необратимого процесса неравенство (IV.44) можно переписать в виде равенства

$$TdS=\delta Q+\delta Q^*, \qquad \text{(IV.51)}$$

где δQ^* — положительная величина. Для случая изотермического процесса это уравнение может быть проинтегрировано, и тогда найдем, что

$$T(S_2-S_1)=Q+Q^*. \qquad \text{(IV.52)}$$

Определим отсюда сообщенную системе теплоту:

$$Q=T(S_2-S_1)-Q^*. \qquad \text{(IV.53)}$$

Первое слагаемое $T(S_2-S_1)$ Клаузиус назвал компенсированной теплотой, а второе Q^* — некомпенсированной теплотой изотермического процесса. Количество компенсированной теплоты может быть как больше, так и меньше нуля и зависит только от относительных значений энтропий в начальном и конечном состояниях. Что же касается количества некомпенсированной теплоты, то оно всегда больше нуля и только для обратимых процессов обращается в нуль.

На основании (II.27) работа, совершенная системой,

$$A=Q-(U_2-U_1). \qquad \text{(IV.54)}$$

Подставим соотношение (IV.53) в (IV.54):

$$A=(U_1-TS_1)-(U_2-TS_2)-Q^*. \qquad \text{(IV.55)}$$

С учетом (IV.50) окончательно получим

$$A-A_{\text{макс}}=-Q^*<0, \qquad \text{(IV.56)}$$

т. е. работа, теряемая системой, оказывается равна некомпенсированной теплоте.

Аналогично можно показать, что количество работы, произведенной над системой при ее реальном изменении, всегда больше количества работы, которую пришлось бы затратить, если бы осуществлялся обратимый переход из состояния 1 в состояние 2 по этому пути, т. е. справедливо равенство

$$A-A_{\text{обр}}=Q^*>0, \qquad \text{(IV.57)}$$

где A — работа внешних сил над системой, а Q^* в классической термодинамике имеет чисто качественное значение и используется для определения обратимых изменений, при которых $Q^*=0$; для неравновесных же состояний достаточно написать $Q^*>0$, не пытаясь точно вычислить ее значение

§ 7. Изменение энтропии как критерий направленности термодинамических процессов (принцип возрастания энтропии)

Те положения, которые мы постулировали при введении понятия энтропии, рассмотрим как следствия, вытекающие из фундаментального неравенства Клаузиуса. Как уже известно, энтропия — критерий обратимости и необратимости процессов. Исходя из ее основного свойства как функции состояния, определяют изменение энтропии для обратимого и необратимого процессов одним и тем же способом.

Выше рассматривалось изменение энтропии состояния системы, а окружающая среда не принималась во внимание. Рассмотрим теперь изменение энтропии системы и окружающей среды в целом. Остановимся более детально на вопросе об изменении энтропии источника теплоты. Источник работы — механическая система, и к ней неприменимы понятия температуры, теплоты и энтропии. Как известно (с. 94), изменения в источнике работы не сопровождаются ни поглощением, ни выделением теплоты, поэтому изменение энтропии при всех изменениях в источнике работы равно нулю.

Источник теплоты — термодинамическая система. В процессе передачи теплоты участвуют, как правило, две стороны: источник теплоты и система, которая получает теплоту. Источник теплоты отдает, а изучаемая система получает равное количество теплоты. Поэтому всегда справедливо уравнение

$$\delta Q_s = -\delta Q_i, \qquad \text{(IV.58)}$$

где δQ_s — количество теплоты, получаемой (отдаваемой) системой, зависит от характера процесса; δQ_i — количество теплоты, получаемой (отдаваемой) источником теплоты, зависит только от его начального и конечного состояний и не зависит от пути перехода источника теплоты из (данного) начального состояния в (данное) конечное. При квазистатическом процессе температура системы равна температуре источника теплоты. Разделив обе части равенства (IV.58) на общую температуру системы и источника теплоты, получим

$$\frac{\delta Q_s}{T} = -\frac{\delta Q_i}{T}. \qquad \text{(IV.59)}$$

Отсюда приходим к выводу, что

$$dS_s = -dS_i \qquad \text{(IV.60)}$$

или

$$d(S_s+S_i)=0. \qquad \text{(IV.61)}$$

Поскольку изменение энтропии источника работы всегда равно нулю, уравнение (IV.61) выражает изменение общей энтропии всех участников квазистатического термодинамического процесса

$$dS_{\text{общ}}=0. \qquad \text{(IV.62)}$$

Интегрируя уравнение (IV.62), получим

$$\Delta S_{\text{общ}}=0. \qquad \text{(IV.63)}$$

Итак, изменение общей энтропии в изолированной системе, испытывающей обратимый процесс, всегда равно нулю. Справедливо и обратное утверждение: если справедливы уравнения (IV.62) или (IV.63), то система совершает квазистатический процесс.

Перейдем к рассмотрению нестатических процессов. Пусть изучаемая система перешла необратимым путем из состояния 1 в состояние 2. Приняв во внимание, что интеграл Клаузиуса (IV.43) применим только к циклу, но не к разомкнутому процессу 1→2, сведем исследуемый процесс к рассмотрению цикла. С этой целью восстановим обратимым путем начальное состояние данной системы. Восстанавливать начальное состояние необратимым путем, конечно, нельзя, так как в этом случае к изменениям, оставленным в окружающей среде необратимым процессом 1→2, добавятся новые изменения от восстановления. Таким образом, проведя процесс 1→2 необратимым путем, а процесс 2→1 обратимым путем, мы можем использовать критерий (IV.43) при учете, что δQ_s в нестатическом процессе 1→2 заменяется на $-\delta Q_i$ в квазистатическом процессе 2→1 в следующем виде:

$$-\int_1^2 \frac{\delta Q_i}{T}+(S_1-S_2)<0. \qquad \text{(IV.64)}$$

Примем во внимание, что

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_i}{T}=\Delta S_i, \qquad \text{(IV.65)}$$

где ΔS_i — суммарное изменение энтропии источника теплоты при нестатическом процессе 1→2, совершенном системой. Поэтому можно записать

$$-\Delta S_i+(S_1-S_2)<0. \qquad \text{(IV.66)}$$

Умножив это неравенство на минус единицу

$$(S_2-S_1)+\Delta S_i>0 \qquad \text{(IV.67)}$$

и введя обозначение

$$\Delta S_s=S_2-S_1, \qquad \text{(IV.68)}$$

для нестатического процесса получим окончательно

$$\Delta S_s + \Delta S_i > 0. \qquad \text{(IV.69)}$$

Поскольку изменение энтропии источника работы всегда равно нулю, левая часть неравенства (IV.69) равна приращению общей энтропии всех участников нестатического термодинамического процесса:

$$\Delta S_{\text{общ}} > 0. \qquad \text{(IV.70)}$$

Для бесконечно малого необратимого процесса

$$dS_{\text{общ}} > 0. \qquad \text{(IV.71)}$$

Итак, при всяком реальном (необратимом) процессе, совершающемся в данной изолированной системе, общая энтропия этой системы увеличивается. Справедливо и обратное положение: если изменение общей энтропии больше нуля, то рассматриваемая система обязательно совершила необратимый процесс. Учитывая полученный результат в виде выражений (IV.64)—(IV.71), принимая во внимание (IV.60), будем иметь

$$\Delta S_i > 0, \qquad \text{(IV.72)}$$

т. е. после совершения необратимого процесса суммарное изменение энтропии источников теплоты больше нуля. Изменение энтропии изучаемой системы после совершения ею цикла равно нулю. Равно нулю и изменение энтропии источника работы. Неравенство же (IV.70) — доказательство того, что изучаемая система совершила необратимый цикл.

* * *

Итак, физический смысл энтропии достаточно сложен и раскрывается сначала в термодинамике и далее в статистической физике: энтропия — понятие не априорное, понятие не поддающееся непосредственному восприятию. Принцип энтропии Клаузиуса состоит из двух частей:

1) существует термодинамическая функция состояния, называемая энтропией. Разность энтропий системы в состояниях 1 и 2 определяется выражением (IV.37), где интеграл берется по любому обратимому пути, соединяющему оба состояния;

2) общая энтропия изолированной (адиабатной) системы не меняется, когда в ней происходят обратимые процессы, и увеличивается всегда при процессах необратимых. Ни при каких процессах энтропия замкнутой системы не уменьшается. Кратко этот вывод можно выразить математическими формулами (IV.62) и (IV.63) для обратимых процессов и (IV.70) и (IV.71) для необратимых. Адиабатические процессы включают также и тот случай, когда система «предоставлена сама себе», т. е. она совершен-

но отрезана от какого бы то ни было взаимодействия с окружением и не получает никакой энергии извне — ни в виде тепла, ни в виде работы.

Принцип энтропии заключает в себе следующее общее положение: *все системы стремятся к равновесию, так что энтропия всегда возрастает, если условия системы позволяют это.*

Обратимые процессы неосуществимы, они только мыслимы, воображаемы; все процессы, совершающиеся в природе, необратимы. Поскольку самопроизвольный (необратимый) процесс всегда является процессом с возрастающей энтропией, условие $\Delta S > 0$ можно рассматривать как критерий необратимости. Следовательно, энтропия, представляющая собой меру деградации системы, подчиняется одностороннему закону сохранения, а именно, она может возникнуть, но не может быть уничтожена.

В связи с огромной важностью критериев (IV.62), (IV.63), (IV.70) и (IV.71) объясним еще раз их содержание. Знак неравенства в критериях зависит от выбранного правила знаков для количества теплоты. Поэтому направление знака в этих критериях не имеет физического смысла, не отражает закона природы. Законом природы является тот факт, что при выбранном правиле знаков для количества теплоты знак неравенства в критериях (IV.70) и (IV.71) всегда один и тот же для всех необратимых процессов.

Надо ясно представлять, что при использовании критериев речь идет об изменении общей энтропии всех участников термодинамического процесса. По мнению Планка, энтропийный принцип вовсе не требует, чтобы возрастала энтропия каждого отдельного тела при протекании любого процесса в природе. Принцип только требует, чтобы возрастала сумма энтропии всех тел, в которых процесс вызвал изменения.

Выбор энтропии в качестве независимого параметра состояния системы дает возможность состояние системы, а также процессы изображать с помощью диаграммы, где одним из параметров является энтропия.

Если круговой процесс изменения состояния совершается по циклу Карно, то в энтропийной диаграмме изотермы будут изображаться прямыми линиями, параллельными оси абсцисс, а адиабаты — прямыми, параллельными оси ординат.

В термодинамике химических реакций принцип возрастания энтропии как критерий направленности и полноты их протекания играет особую роль. На основе этого принципа де Донде, трактуя химическую реакцию как необратимый процесс, предложил подсчитать некомпенсированную (по Клаузиусу) теплоту реакции или, лучше сказать, обусловленное протеканием химической реакции возрастание энтропии непосредственно в ходе ее течения. Для этого де Донде ввел новую функцию состояния — химическое сродство, которая характеризует и тесно связана с термодинамической необратимостью, а следовательно, и с возрастанием энтропии (см. также гл. VII).

§ 8. Связь энтропии с другими термодинамическими параметрами и некоторые соотношения между производными функциями. Энтропия и теплоемкость

Для решения многих конкретных задач, связанных с применением энтропии, необходимо установить ее взаимосвязь с другими термодинамическими параметрами.

Рассмотрим часто встречающийся случай, когда давление внутри системы равно внешнему давлению. В этом случае бесконечно малые изменения объема (расширение или сжатие) обратимы. Согласно уравнению (IV.36) теплота, поглощенная системой, равна TdS, а работа системы равна pdV. На основании изложенного формула (II.25) преобразуется к виду

$$\delta Q = TdS = dU + pdV. \qquad \text{(IV.73)}$$

Запишем аналогичное выражение, используя вместо внутренней энергии энтальпию. Согласно (IV.73), учитывая (II.16), получим

$$\delta Q = TdS = dH - pdV + Vdp + pdV = dH - Vdp. \qquad \text{(IV.74)}$$

Величина δQ не является полным дифференциалом, а представляет собой бесконечно малую величину, но так как $\delta Q = TdS$, то, очевидчо, из уравнений (IV.73), (IV.74) будем иметь

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\,dU + \frac{1}{T}\,pdV \qquad \text{(IV.75)}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\,dH - \frac{1}{T}\,Vdp, \qquad \text{(IV.76)}$$

где все дифференциалы суть полные дифференциалы, так как S, U, H, V, p являются функциями состояния. Отсюда следует, что величина $1/T$ представляет собой интегрирующий множитель.

Выражения (IV.73)—(IV.76) можно рассматривать как объединенные формулы двух начал термодинамики для всех обратимых изменений состояния. Другими словами, эти уравнения относятся к такому бесконечно малому изменению состояния, которое переводит тело или систему из состояния равновесия в бесконечно близкое состояние, которое также есть состояние равновесия. Для необратимых изменений эти уравнения перестают быть верными.

Мы знаем из математического анализа, что полный дифференциал должен удовлетворять соотношениям взаимности. В случае простой системы имеются лишь две независимые переменные и одно соотношение взаимности. Подставив в уравнение (IV.75) выражение для δQ (II.33), получим

$$dS = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT. \qquad \text{(IV.77)}$$

В этом случае, согласно теореме Коши, будем иметь

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T=\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+\frac{p}{T}\right]_V. \qquad \text{(IV.78)}$$

Производя дифференцирование, будем учитывать, что U является здесь функцией только V и T, и опустим значки (T и V) при вторых производных:

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial V\partial T}=\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T\partial V}+\frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]. \qquad \text{(IV.79)}$$

Порядок дифференцирования во второй частной производной может быть изменен, и оба члена, в которые она входит, сокращаются. Остается

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p. \qquad \text{(IV.80)}$$

Это соотношение характеризует зависимость внутренней энергии от объема в изотермическом процессе.

После подстановки уравнения (IV.80) в (IV.77) получим окончательно

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \qquad \text{(IV.81)}$$

или с учетом (I.10)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\Big/\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \qquad \text{(IV.82)}$$

Используя выражения (II.41) и (IV.76), будем иметь

$$dS=\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T-V\right]_T dp+\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT. \qquad \text{(IV.83)}$$

Соотношение взаимности в этом случае запишется таким образом:

$$\frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right]_T=\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T-\frac{V}{T}\right]_p. \qquad \text{(IV.84)}$$

После дифференцирования получим

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 H}{\partial p\partial T}=\frac{1}{T}\frac{\partial^2 H}{\partial T\partial p}-\frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p-\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T-V\right].$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p+V. \qquad \text{(IV.85)}$$

Это соотношение характеризует зависимость энтальпии от давления в изотермическом процессе.

Подставив (IV.85) в уравнение (IV.83), получим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad \text{(IV.86)}$$

Представим уравнения (IV.80) и (IV.85) для наглядности в таком виде:

$$p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T, \qquad \text{(IV.87)}$$

$$V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T. \qquad \text{(IV.88)}$$

Ранее соотношение между давлением, температурой и объемом мы называли термическим уравнением состояния. Выражения (IV.87) и (IV.88) являются термодинамическими уравнениями состояния, так как производные $(\partial U/\partial V)_T$ и $(\partial H/\partial p)_T$ налагают термодинамическое условие, которому должно удовлетворять любое эмпирическое уравнение состояния.

Уравнения (IV.80) и (IV.85), а также (IV.87) и (IV.88) позволяют, используя данные о термических свойствах вещества, находить калорические величины — внутреннюю энергию и энтальпию, и наоборот, по известным калорическим величинам вычислять термические свойства вещества.

Величину внутренней энергии вещества при данных температуре T и объеме V находят, интегрируя уравнение (IV.80):

$$U(V, T) = U(V_0, T) + \int_{V_0}^{V}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV, \qquad \text{(IV.89)}$$

где $U(V_0, T)$ — внутренняя энергия вещества в некотором начальном состоянии, имеющем ту же температуру T, но другое значение объема V_0. Аналогично

$$H(p, T) = H(p_0, T) + \int_{p_0}^{p}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dp. \qquad \text{(IV.90)}$$

Отметим, что в обоих случаях интегрирование ведется вдоль изотермы.

Для решения обратной задачи, т. е. для вычисления термических величин по известным калорическим свойствам, уравнения (IV.80) и (IV.85) преобразуют следующим образом:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\left[\frac{\partial (p/T)}{\partial (1/T)}\right]_V, \qquad \text{(IV.91)}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial (V/T)}{\partial (1/T)}\right]_p, \qquad \text{(IV.92)}$$

а затем интегрируют их, причем в уравнении (IV.91) интегрирование ведется вдоль изохоры, а в (IV.92) — вдоль изобары. Выражения (IV.91) и (IV.92) практически используются редко, тогда как формулы (IV.89) и (IV.90) широко применяются в расчетах термодинамических свойств вещества.

Наконец, найдем зависимость энтропии от температуры. При наличии теплового потока между двумя системами с различными температурами необратимость процесса теплообмена может быть уменьшена точно до нуля, если температуры систем будут отличаться между собой на бесконечно малую величину. (В этом случае конечному тепловому потоку соответствует некоторое изменение общей энтропии. Однако, выражаясь математически, это изменение энтропии будет бесконечно малой величиной высшего порядка по отношению к теплообмену δQ и, таким образом, им можно будет пренебречь по сравнению с δQ, т. е. процесс обратим.)

Изменение энтропии в самой системе не зависит от температуры резервуара, из которого переходит тепло, так как энтропия является свойством самой системы.

Из определения истинной теплоемкости (I.78) и энтропии (IV.36) следует общее соотношение

$$C=TdS/dT, \tag{IV.93}$$

справедливое для любого бесконечно малого изменения температуры в системе независимо от того, каким путем оно происходит.

Обычно нагревание ведется либо при постоянном давлении, либо при постоянном объеме. При постоянном давлении это приводит к выражению

$$dS=C_p\frac{dT}{T}=C_p d\ln T \tag{IV.94}$$

или

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\frac{C_p}{T}. \tag{IV.95}$$

При постоянном объеме

$$dS=C_V\frac{dT}{T}=C_V d\ln T \tag{IV.96}$$

или

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=\frac{C_V}{T}. \tag{IV.97}$$

Уравнения (IV.94) и (IV.96) характеризуют температурную зависимость энтропии и широко используются в практике термодинамических расчетов. На основании соотношений (IV.94)—(IV.97) можно получить ряд полезных уравнений, характеризующих взаимосвязь энтропии и теплоемкости с другими параметрами состояния.

Продифференцируем уравнения (IV.95) и (IV.97) соответственно по p и по V с учетом уравнений (II.34) и (II.43). В итоге получим

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T\partial p}=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial T\partial p}\right), \tag{IV.98}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T\partial V}=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T\partial V}. \tag{IV.99}$$

На основании (IV.98) с учетом (IV.86) получим

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p. \qquad \text{(IV.100)}$$

Согласно (IV.99) с учетом (IV.81) будем иметь

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V. \qquad \text{(IV.101)}$$

Установим связь между C_p и C_V. Рассмотрим энтропию как функцию температуры и объема: $S=f(T, V)$. Тогда

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

Отсюда по известной теореме дифференцирования

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad \text{(IV.102)}$$

Приняв во внимание уравнения (IV.81), (IV.95) и (IV.97), получим

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad \text{(IV.103)}$$

Уравнению (IV.103) можно придать более удобную для практического применения форму. Для этого воспользуемся выражением (I.10), из которого следует

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \qquad \text{(IV.104)}$$

После подстановки (IV.104) в (IV.103) будем иметь

$$C_p - C_V = -T\frac{[(\partial V/\partial T)_p]^2}{(\partial V/\partial p)_T}. \qquad \text{(IV.105)}$$

Приняв во внимание (1.11) и (1.12), придадим уравнению (IV.105) окончательный вид:

$$C_p - C_V = T\frac{\alpha^2}{\beta}\frac{V_0^2}{V'_0}. \qquad \text{(IV.106)}$$

Для конденсирования тел при обычных температурах можно принять $V_0 \cong V'_0$. Тогда

$$C_p - C_V = TV_0\frac{\alpha^2}{\beta}. \qquad \text{(IV.107)}$$

§ 9. Расчет энтропии. Энтропия идеального газа

Как уже отмечалось, величину энтропии данной системы нельзя измерить непосредственно на опыте, но ее можно вычислить, пользуясь общей формулой (IV.37). Эта формула дает величину не энтропии, а разности энтропий в двух состояниях системы. Абсолютное значение энтропии выражается неопределенным инте-

гралом, соответствующим изменению состояния обратимым путем:

$$S=\int\frac{\delta Q}{T}, \tag{IV.108}$$

и может быть вычислено лишь с точностью до некоторой произвольной постоянной.

В простейших случаях постоянного объема и постоянного давления интегрирование соотношений (IV.94) и (IV.96) приводит к следующим выражениям для энтропии:

$$S(V,\ T)=\int\frac{C_V dT}{T}+\text{const}, \tag{IV.109}$$

$$S(p,\ T)=\int\frac{C_p dT}{T}+\text{const}. \tag{IV.110}$$

Если мы хотим найти увеличение энтропии вещества, температура которого повышается при постоянном объеме от T_1 до T_2, то уравнение (IV.109) дает нам

$$S(T_2,\ V)-S(T_1,\ V)=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_V dT}{T}. \tag{IV.111}$$

Аналогичным образом из уравнения (IV.110) можно найти увеличение энтропии при постоянном давлении:

$$S(T_2,\ p)-S(T_1,\ p)=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p dT}{T}. \tag{IV.112}$$

Разность энтропий в двух состояниях вычисляется особенно просто, если обратимый переход из одного состояния в другое происходит при постоянной температуре. Это имеет место, например, при переходах из одного агрегатного состояния в другое. Тогда формула (IV.37) принимает вид

$$S_1-S_2=\frac{L}{T}, \tag{IV.113}$$

где L — скрытая теплота превращения в расчете на 1 моль. Формула (IV.113) приложима для вычисления изменения энтропии при обратимом плавлении тел, испарении и т. д. Здесь тоже надо различать случаи $V=\text{const}$ и $p=\text{const}$. При постоянном объеме не совершается никакой работы и скрытая теплота просто равна изменению внутренней энергии, а при постоянном давлении она равна изменению энтальпии.

Таким образом, мы видим, что для определения разностей энтропии нужны лишь измерения молярной теплоемкости и скрытой теплоты превращения.

В качестве примера найдем выражения для энтропии идеального газа. Идеальный газ — это единственная система, для которой в предыдущих главах были даны выражения U и p. Согласно

Д1007—2

(II.56) мы имеем $dU=C_V dT$, следовательно, справедливо

$$dS=C_V\frac{dT}{T}+p\frac{dV}{T}. \qquad \text{(IV.114)}$$

В зависимости от того, какие переменные мы примем за независимые в этом уравнении, у нас получится три разных выражения для энтропии.

1. Независимые переменные T и V. Используя уравнение состояния Клапейрона, на основании (IV.114) получим

$$dS=\frac{C_V dT}{T}+\frac{nRdV}{V}. \qquad \text{(IV.115)}$$

Полагая здесь $C_V=\text{const}$ и интегрируя это уравнение, находим

$$S=C_V\ln T+nR\ln V+\text{const}'. \qquad \text{(IV.116)}$$

Если температура остается постоянной, то на основании (IV.115) приходим к равенству (IV.2), в соответствии с которым при изотермическом расширении газа (когда $V_2>V_1$ и $\ln V_2/V_1>0$) его энтропия увеличивается. Отметим, что если это увеличение объема обусловлено расширением газа в пустоту или в другой газ, находящийся при том же давлении, то газ не совершает при этом никакой работы, а поэтому, как идеальный газ, он не охлаждается, т. е. не нужно подводить к нему теплоту для поддержания постоянной температуры. Однако энтропия газа увеличивается, поскольку рассматриваемые процессы расширения газа есть процессы необратимые, следовательно, должно выполняться неравенство $dS>0$.

2. Независимые переменные p и T. Пользуясь уравнением состояния Клапейрона, мы можем выразить V через p и T. Тогда согласно (IV.114)

$$dS=\frac{C_V dT}{T}+\frac{nRd(T/p)}{T/p}. \qquad \text{(IV.117)}$$

Полагая здесь $C_V=\text{const}$ и интегрируя (IV.117), находим другую форму выражения энтропии:

$$S=C_V\ln T+nR\ln\frac{T}{p}+\text{const}'' \qquad \text{(IV.118)}$$

или, приняв во внимание уравнение Майера (II.63), находим

$$S=C_p\ln T-nR\ln p+\text{const}''. \qquad \text{(IV.119)}$$

На основании (IV.118), производя интегрирование при $T=\text{const}$ от состояния 1 с давлением p_1 до состояния 2 с давлением p_2 (когда $p_1>p_2$), легко убедиться, что при изотермическом понижении давления энтропия газа увеличивается.

3. Независимые переменные p и V. Аналогичным образом, используя уравнение состояния Клапейрона, выразим T в уравнении (IV.115) через p и V. Тогда будем иметь

$$dS=\frac{C_V d(pV)}{pV}+\frac{nRdV}{V}, \qquad \text{(IV.120)}$$

Отсюда с учетом (II.63) получим окончательно

$$S=C_p \ln V+C_V \ln p+\text{const}'''. \qquad \text{(IV.121)}$$

Уместно отметить также тот случай, когда газ термически идеален в том смысле, что его теплоемкость C_V, будучи независимой от V, является функцией T. Уравнение (IV.114) приводит тогда к выражениям:

$$S=\int \frac{C_V dT}{T}+R \ln V+\text{const}, \qquad \text{(IV.122)}$$

$$S=\int \frac{C_p dT}{T}-R \ln p+\text{const}''. \qquad \text{(IV.123)}$$

§ 10. Рассмотрение агрегатных превращений на основе второго начала термодинамики. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса

В качестве конкретного примера рассмотрим вначале процесс испарения. Для этого представим себе бесконечно малый обратимый цикл Карно, в котором рабочим веществом является смесь жидкости и ее насыщенного пара.

Пусть при изотермическом расширении всей системы из состояния A до состояния B единица массы жидкости превращается в пар; при этом от нагревателя берется конечное количество теплоты Q_1, равное удельной скрытой теплоте парообразования L_V.

Так как процесс изотермический, то вся поступающая от нагревателя теплота расходуется исключительно на испарение, температура же жидкости и пара остается без изменения. В процессе испарения исчезает единица массы жидкости и образуется единица массы пара, вследствие чего происходит увеличение объема системы на величину $\Delta V=V_V-V_L$. По окончании изотермического расширения при температуре T мы даем системе расширяться адиабатно из состояния B до бесконечно близкого состояния C.

Учитывая, что состояния B и C отличаются друг от друга бесконечно мало, процесс может быть аппроксимирован изохорой. При этом бесконечно малая часть жидкости испаряется, но скрытая теплота испарения не заимствуется теперь от нагревателя, а берется из самой работающей системы, вследствие чего температура жидкости и пара понижается на бесконечно малую величину dT и становится равной $T-dT$. В результате понижения температуры давление пара также уменьшается на величину dp.

Далее, начиная от состояния C, мы сжимаем систему изотермически при температуре $T-dT$ до состояния D, а затем адиабатно до состояния A; после этого цикл Карно является законченным, причем образовавшийся пар на пути CDA снова превращается в жидкость.

Суммарное количество работы, произведенное за один цикл, равно площади $ABCD$, которую можно рассчитать с помощью соотношения

$$dA=\Delta V dp, \qquad \text{(IV.124)}$$

где dp — приращение давления при изохорическом процессе, определяемое выражением

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT. \qquad \text{(IV.125)}$$

Подставляя (IV.125) в (IV.124), получим

$$dA = \Delta V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT. \qquad \text{(IV.126)}$$

В выражение КПД обратимого цикла Карно (IV.30) введем обозначения нашей задачи: $Q_1 - Q_2 = dA$; $Q_2 = L_V$, температура T_1 в нашем случае равна T, а $T_2 = T - dT$. Отсюда получаем

$$dA = L_V \frac{dT}{T}. \qquad \text{(IV.127)}$$

Сравнивая (IV.126) и (IV.127), находим

$$L_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V \qquad \text{(IV.128)}$$

или, учитывая, что скорость изменения упругости насыщенного пара при нагревании зависит только от температуры, мы можем частную производную в уравнении (IV.128) заменить на общую:

$$T \frac{dp}{dT} = \frac{L_V}{V_V - V_L}. \qquad \text{(IV.129)}$$

Соотношение (IV.128) было получено Клапейроном еще до открытия первого начала термодинамики (1832). Выводом его на строго термодинамической основе мы обязаны Клаузиусу. Поэтому уравнение (IV.129) носит название уравнения Клапейрона — Клаузиуса. Из уравнения (IV.128) при учете (II.35) и (IV.80) имеем

$$l_t = \frac{L_V}{V_V - V_L} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \qquad \text{(IV.130)}$$

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса находит многочисленные применения. Оно позволяет прежде всего весьма точно рассчитать скрытую теплоту парообразования какой-либо жидкости при заданной температуре, если известны удельные объемы жидкости и пара при этой температуре, а также ход изменения давления насыщенного пара с температурой вблизи заданных условий. Помимо этого, уравнение Клапейрона — Клаузиуса дает возможность оценить изменение L_V с температурой, причем это изменение не прямо пропорционально абсолютной температуре, как это можно было бы заключить по виду уравнения (IV.128). Здесь следует учесть, что оба остальных множителя также зависят от температуры, причем dp/dT возрастает, а величина $(V_V - V_L)$ резко убывает с ростом температуры. Сильное уменьшение разности удельных объемов с повышением температуры приводит к тому, что, как показывает опыт, L_V заметно уменьшается при росте температуры.

Получим еще одно весьма ценное соотношение зависимости скрытой теплоты агрегатного превращения от температуры. Как уже отмечалось, скрытая теплота агрегатного превращения при постоянном давлении определяется изменением энтальпии:

$$L=\Delta H=H_2-H_1. \qquad \text{(IV.131)}$$

Тогда для бесконечно малого изменения системы от состояния (1) до состояния (2) имеем

$$dL=d(H_2-H_1). \qquad \text{(IV.132)}$$

В соответствии с соотношениями (II.43) и (IV.85) дифференциал тепловой функции Гиббса можно представить в виде

$$dH=C_p dT+\left[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dp. \qquad \text{(IV.133)}$$

Подставив (IV.133) в выражение (IV.132), получим

$$dL=\Delta C_p dT+\left[\Delta V-T\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p\right]dp, \qquad \text{(IV.134)}$$

где ΔC_p и ΔV означают изменения теплоемкости и объема при агрегатном превращении.

Разделив (IV.134) на dT и подставив значение dp/dT из уравнения (IV.129), получим общую формулу температурной зависимости теплоты агрегатного превращения:

$$\frac{dL}{dT}=\Delta C_p+\frac{L}{T}-L\left(\frac{\partial \ln \Delta V}{\partial T}\right)_p. \qquad \text{(IV.135)}$$

В частном случае парообразования при сравнительно низком давлении можно пренебречь объемом конденсированной фазы. Применяя уравнение состояния идеального газа, будем иметь $(\partial \ln \Delta V/\partial T)=1/T$. Тогда соотношение (IV.135) сведется к уравнению

$$\frac{dL}{dT}=\Delta C_p. \qquad \text{(IV.136)}$$

При переходе между конденсированными фазами величина ΔV пренебрежимо мала, поэтому согласно (IV.134) достаточно точно должно выполняться равенство, аналогичное (IV.136).

В условиях, далеких от критического состояния, удельный объем пара очень велик по сравнению с удельным объемом жидкости V^*_L, и тем более — твердого тела V^*_S, и поэтому в уравнении (IV.129) этими величинами можно пренебречь. Тогда

$$L^*_V=TV^*_V\frac{dp}{dT}, \qquad \text{(IV.137)}$$

где L^*_V — удельная теплота испарения. Применяя уравнение состояния Клапейрона, получим

$$L^*_V=\frac{RT^2}{p}\frac{dp}{dT}=RT^2\frac{d\ln p}{dT}. \qquad \text{(IV.138)}$$

На основании (II.35) и (IV.130) нетрудно убедиться, что

$$L^*_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \Delta V^* + p\Delta V^*, \qquad \text{(IV.139)}$$

где ΔV^* — приращение объема единицы массы при агрегатном превращении.

Таким образом, согласно (IV.139) скрытая теплота парообразования состоит из двух частей. Первая из них — это часть тепла, затрачиваемого на изменение внутренней энергии вещества при парообразовании в связи с тем, что между молекулами вещества в конденсированном состоянии действуют силы сцепления и при переходе в пар должна быть затрачена работа на преодоление этих сил при увеличении объема тела. Второе слагаемое в формуле (IV.139) — это работа, затраченная на преодоление внешнего давления при парообразовании. Обычно большая часть тепла при парообразовании затрачивается на преодоление сил сцепления и только относительно небольшая часть — на работу расширения.

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса применимо ко всяким изменениям агрегатного состояния химически однородного вещества, т. е. к так называемым фазовым переходам, например к процессам плавления, сублимации, к полиморфным превращениям и т. д. Все эти превращения сопровождаются изменением удельного объема и поглощением скрытой теплоты; температура T, при которой происходит то или другое изменение состояния, всегда зависит от давления p, и изменение давления на dp сопровождается изменением температуры превращения на dT.

В частности, для случая плавления, как и для испарения, скрытая теплота плавления L_m положительна; разность же значений удельных объемов жидкости V^*_L и кристаллов V^*_S может быть как положительной, так и отрицательной. Последний случай соответствует картине, наблюдаемой для воды, что не является исключением, как ошибочно считают авторы ряда руководств, а характеризует довольно распространенное явление в природе (германий, кремний, соединения $A^{III}B^{V}$, GaAs, InSb и др.). Если $V^*_L - V^*_S < 0$, то производная dp/dT отрицательна, т. е. при повышении давления температура плавления убывает; в случае когда $V^*_L - V^*_S > 0$, температура плавления возрастает, так как производная dp/dT положительна. Этот закон является непосредственным следствием из уравнения Клапейрона — Клаузиуса, т. е. из второго закона термодинамики.

§ 11. Энтропия кипения и плавления. Составляющие энтропии плавления

Энтропия кипения и плавления. Согласно эмпирическому правилу Трутона (1884), при нормальной температуре кипения разность между молярными энтропиями насыщенного пара и жидкости для простых веществ является величиной приблизительно постоянной, равной 20—22 э. е.

Однако исследования показали, что вещества с высокими и низкими температурами кипения, а также вещества, склонные к ассоциации молекул, обнаруживают отклонение от правила Трутона. Так, если молекулы ассоциированы только в жидком состоянии, то отношение теплоты испарения к температуре кипения больше константы Трутона, но если молекулы ассоциированы и в парообразном состоянии, тогда это отношение меньше константы Трутона. Поэтому для замены формулы Трутона был предложен целый ряд эмпирических выражений (Нернстом, Грюнайзеном, Кистяковским, Мортимером и др.). Более точное правило предложено Гильденбрандом. В соответствии с этим правилом

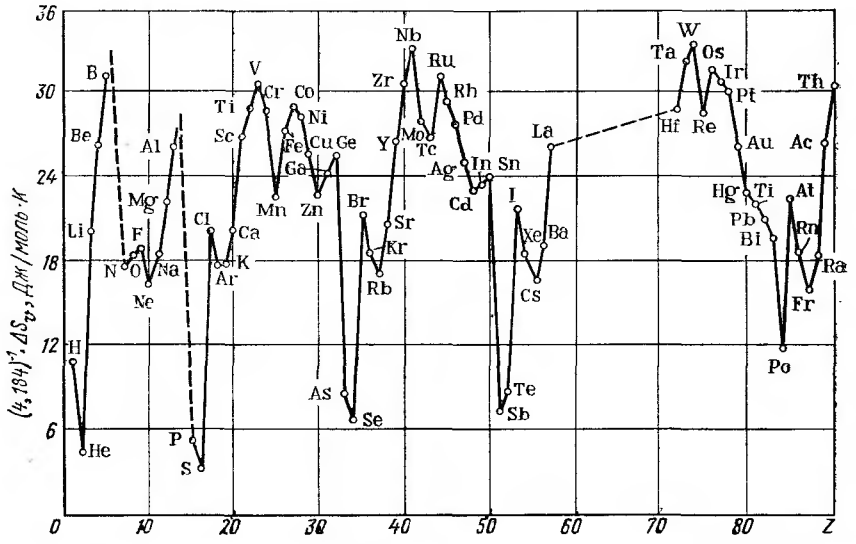

Рис. 31. Зависимость энтропии кипения простых веществ от порядкового номера элемента

постоянные значения имеют энтропии испарения, взятые не при температурах кипения, соответствующих одному и тому же давлению, а при температурах, соответствующих равным молярным объемам в паровой фазе. Нужно отметить, что в литературе имелись попытки даже теоретического обоснования указанных правил с помощью теоремы о соответственных состояниях, согласно которой энтропии испарения должны быть равны при равных приведенных температурах. Однако подчеркнем, что ни одно из этих правил в действительности не следует из названной теоремы.

Сопоставление ΔS_V различных элементов показывает, что между энтропией испарения и порядковым номером элемента существует периодическая зависимость, которая отчетливо обнаруживается при сравнении элементов по периодам и группам. Из показанной на рис. 31 зависимости энтропии испарения в нормаль-

ной точке кипения от порядкового номера элемента следует безусловная ограниченность правила Трутона.

Энтропия плавления — одна из важнейших термодинамических характеристик процесса перехода вещества из твердого состояния в жидкое. Она является мерой разупорядочения кристалла, сопровождающего плавление, не только в смысле изменения расположения атомов и конфигурации колебательного спектра, но также в смысле изменения характера химической связи, если процесс

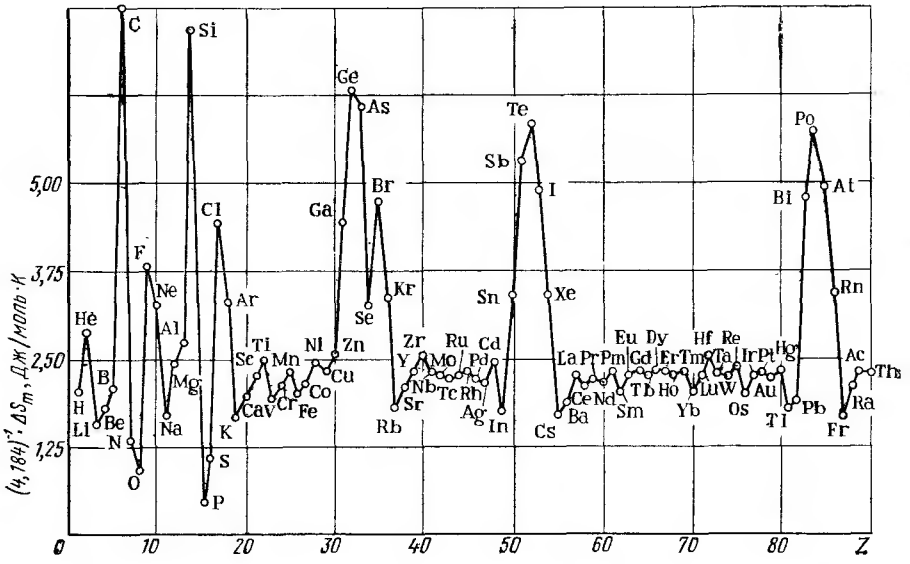

Рис. 32. Зависимость энтропии плавления простых веществ от порядкового номера элемента

плавления сопровождается более или менее значительными изменениями концентрации свободных электронов. Более глубокое понимание физико-химической природы энтропии плавления возможно на основе систематического рассмотрения и анализа этой характеристики для простых веществ в связи с их положением в периодической системе Д. И. Менделеева, поскольку это связано с электронным строением, а следовательно, и особенностями характера химической связи между атомами в кристаллической решетке.

Из изложенного ранее следует, что энтропия плавления определяется отношением теплоты плавления к температуре плавления. Обе эти последние характеристики в свою очередь являются периодической функцией атомного номера.

По-видимому, в этой связи ранее предполагалось, что энтропия плавления не зависит от положения в периодической таблице Д. И. Менделеева. Так, согласно старому правилу Кромптона, энтропия плавления простых веществ равнялась приблизительно 8,4 Дж/моль·град.

Согласно эмпирическому правилу Ричардса $L_m = kT_m$, где k — величина, имеющая, очевидно, смысл энтропии плавления, равнялась 6,7—13,4 Дж/моль·град.

Из представленной на рис. 32 функциональной зависимости энтропии плавления от порядкового номера элемента очевидна безусловная ограниченность указанных правил.

Составляющие энтропии плавления. Подразделение энтропии на отдельные составляющие обусловлено различными физическими явлениями и подразделением движения атомов и молекул на составляющие. Если говорить о неорганических веществах, то энтропию плавления можно представить в виде суммы трех составляющих — позиционной, вибрационной и электронной:

$$\Delta S_m = \Delta S_{\text{vib}} + \Delta S_{\text{pos}} + \Delta S_e.$$

Позиционная составляющая оценивается как энтропия смешения при наличии частиц нескольких сортов. В случае плавления простого вещества частицами второго сорта считаются вакансии, число которых в момент плавления возрастает. Согласно расчетам даже при самых оптимальных оценках концентрации вакансий позиционная составляющая не превышает 2 Дж/моль·град; таким образом, позиционная разупорядоченность не может быть определяющей при оценке энтропии плавления.

Колебательная составляющая энтропии плавления определяется изменениями в спектре колебаний атомов при переходе из твердого состояния в жидкое. Процесс плавления с точки зрения изменения характера колебательного спектра системы характеризуется снижением максимальной частоты колебаний частиц за счет определенного ослабления сил сцепления и прочности межатомных связей при переходе из твердого состояния в жидкое. Колебательные спектры кристалла и расплава при температуре плавления достаточно хорошо аппроксимируются эйнштейновским приближением.

Таким образом, задача определения вибрационной составляющей энтропии плавления сводится к оценке характеристических частот в кристалле и в расплаве при температуре плавления.

Наибольший интерес представляет оценка электронной составляющей энтропии плавления. Такая оценка возможна на основе анализа термоэлектрических эффектов на границе раздела твердой и жидкой фаз, а также методами статистической термодинамики.

§ 12. Статистическое толкование энтропии

Второе начало термодинамики является всеобщим законом природы, значение которого столь же велико, как и значение закона сохранения энергии. В своих главных выводах второй закон никогда не расходился с опытом. Однако если этот закон подвергнуть строгой критике, то придется признать, что он в своей обычной формулировке не может быть универсально справедли-

вым. Первым, кто указал на ограниченность второго начала термодинамики, был Максвелл, который предположил возможность существования некоторого организма (получившего название «демона» Максвелла), способного наблюдать и различать отдельные молекулы. Если допустить, что подобное гипотетическое существо будет сидеть у прохода, соединяющего два сосуда с одним и тем же газом и пропускать в один сосуд быстрые, а в другой только медленные молекулы, то в результате окажется, что в первом сосуде температура повысится, а во втором — понизится. Очевидно, следствием такой деятельности демона Максвелла явилось бы уменьшение энтропии, что явно противоречило бы второму началу термодинамики. Поэтому если считать второе начало незыблемым, то остается допустить значительный (соответственно перекрывающий) рост энтропии внутри самого «демона». Следовательно, по мнению Гельмгольца, необходимо иметь определенные представления о природе самого «демона». Приведенное рассуждение логически приводит к заключению о том, что с помощью весьма тонкого инструмента возможны наблюдения кратковременных отступлений от второго начала термодинамики, если рассматривать явления на атомно-молекулярном уровне. Основываясь на представлении о тепловом движении атомов в различных телах (независимо от агрегатного состояния), Джоуль, Клаузиус, Больцман и другие пришли к заключению о механико-молекулярной природе тепла. В основе этого подхода лежит фундаментальное положение о том, что внутренняя энергия газа сводится к кинетической энергии движения его молекул. Однако движения отдельных молекул не могут быть вычислены и, следовательно, их следует рассматривать, основываясь на изучении поведения всего коллектива частиц. Мы не можем следить за поведением отдельных молекул вследствие их большого числа, высоких скоростей движения и постоянной смены направлений движения, однако именно эти факторы позволяют применить статистические законы и получить результаты, значительно приближающиеся к реальности. Таким образом, основой применения статистических законов к изучению теплового движения, а следовательно, и природы теплоты является представление о молекулярном (или атомном) хаосе. На основе этого представления можно полагать, что, разделив весь объем газа на большое число элементарных объемов (которые тем не менее велики в сравнении с размерами отдельных молекул), мы придем к заключению об инвариантности числа молекул в каждом из них, поскольку число входящих в данный объем молекул практически равно числу выходящих, а распределение молекул по скоростям однородно внутри каждого элементарного объема и не меняется при переходе от одного к другому. Приведенные рассуждения привели Людвига Больцмана к заключению о взаимосвязи между энтропией и вероятностью. Следует, однако, заметить, что основная идея вероятностного толкования энтропии была заложена в следующем положении Гиббса: невозможность некомпенсированного

уменьшения энтропии сводится, по-видимому, к невероятности. Таким образом, можно сделать вывод о том, что на уровне умозаключений взаимосвязь между энтропией и вероятностью является самоочевидной. Углубляя эти умозаключения, необходимо подчеркнуть, что в соответствии с принципом Клаузиуса всякая система эволюционирует так, что ее этропия возрастает. С другой стороны, эта эволюция естественным образом, т. е. самопроизвольно, направлена в сторону наиболее вероятного, с точки зрения энергетической устойчивости, состояния. Иначе говоря, вероятность последовательных состояний термодинамической системы растет пропорционально энтропии этих состояний.

Переходя к количественной взаимосвязи энтропии и вероятности, мы воспользуемся наиболее простым и наглядным методом вывода закона Больцмана, который дан Шамбодалем (1963). Полагая согласно этому подходу наличие априорной связи между энтропией и вероятностью, мы можем записать

$$S=f(W), \tag{IV.140}$$

где W — вероятность, а f — некоторая возрастающая функция.

Учитывая свойство аддитивности и опираясь на теорему произведения вероятностей, мы можем установить вид функциональной зависимости (IV.140). Если рассматривать простейшую систему, условно состоящую из двух составных частей, то, очевидно, энтропия такой системы определится из выражения

$$S=S_1+S_2, \tag{IV.141}$$

а вероятность существования ее в данном состоянии будет связана с вероятностями состояний отдельных частей:

$$W=W_1W_2. \tag{IV.142}$$

При учете соотношений (IV.140) и (IV.142) можем записать

$$f(W_1W_2)=f(W_1)+f(W_2). \tag{IV.143}$$

Продифференцируем (IV.143) последовательно по W_1 и по W_2. После первого дифференцирования будем иметь

$$W_2f'(W_1W_2)=f'(W_1). \tag{IV.144}$$

Второе дифференцирование дает

$$f'(W_1W_2)+W_1W_2f''(W_1W_2)=0. \tag{IV.145}$$

При учете (IV.142) имеем

$$f'(W)+Wf''(W)=0. \tag{IV.146}$$

Решение дифференциального уравнения (IV.146) приводит к выражению

$$S=a\ln W+S_0, \tag{IV.147}$$

где a и S_0 — постоянные интегрирования.

В уравнении (IV.147), учитывая необходимость в дальнейшем оценки начальиого и конечного состояний системы, можем пре-

небречь постоянной интегрирования S_0. Тогда формула (IV.147) примет вид

$$S = a \ln W. \qquad \text{(IV.148)}$$

В формуле (IV.148) необходимо раскрыть понятие вероятности состояния системы. Как известно, знание макроскопического состояния системы, определяемого давлением, объемом и температурой, не позволяет судить о положении в пространстве и скорости отдельных молекул. Поэтому с молекулярно-кинетической точки зрения данное макроскопическое состояние можно реализовать большим числом различных способов, поскольку состояние каждой молекулы определяется шестью параметрами (три координаты положения и три составляющие скорости) и каждый из этих параметров изменяется непрерывно. При наличии N молекул состояние газа определяется, следовательно, $6N$ параметрами. Однако следует учитывать, что состояние газа зависит не от направления скоростей, а от кинетической энергии молекул и, кроме того, перестановка кинетических энергий молекул не изменит макроскопического состояния газа. Поэтому макроскопическое состояние коллектива N молекул, в сущности, зависит от меньшего числа параметров и может быть реализовано при помощи некоторого числа комплексий, характеризующих некоторое определенное распределение, при котором каждая различимая молекула имеет данную кинетическую энергию. Согласно представлению о молекулярном хаосе, все комплексии равновероятны. Очевидно, из двух заданных состояний то, которое может быть реализовано при помощи большего числа комплексий, имеет и большую вероятность. *Число комплексий, позволяющих реализовать данное состояние, есть термодинамическая вероятность этого состояния или его статистический вес.* Из этого определения следует, что термодинамическая вероятность отличается от математической, которая всегда меньше единицы.

Для выяснения количественного выражения термодинамической вероятности рассмотрим массу газа, содержащую $2N_0$ молекул (N_0 — постоянная Авогадро) и занимающую объем, равный $2V$. Мысленно разделим объем на две равные половины A и B. При этом если в данный момент времени в части A располагаются n молекул, то в части B их, очевидно, будет $2N_0 - n$. Состояние, определяемое присутствием n молекул в части A, может быть реализовано с помощью некоторого числа комплексий, которое равно числу сочетаний из $2N_0$ по n. Учитывая, что число этих комплексий определяет термодинамическую вероятность данного состояния системы, можем записать

$$W = C^n_{2N_0} = \frac{(2N_0)!}{(2N_0 - n)!\, n!}. \qquad \text{(IV.149)}$$

Очевидно, при однородном распределении молекул газа между A и B число молекул в обеих частях одинаково, т. е. $n = N_0$. Число комплексий, характеризующих это состояние газа, или его термо-

динамическая вероятность определится из выражения

$$W = C_{2N_0}^{N_0} = \frac{(2N_0)!}{(N_0!)^2}. \qquad \text{(IV.150)}$$

Именно к этому распределению и стремится любое состояние газа при условии, что $n \neq N_0$.

Представим в качестве исходного маловероятное состояние, когда $n = 2N_0$, т. е. все молекулы располагаются на половине A. Вероятность этого состояния в соответствии с (IV.149), очевидно, будет равна единице ($W_1 = 1$). Наиболее вероятное конечное состояние определится вероятностью W_2 согласно формуле (IV.150). Изменение энтропии при переходе от первого состояния ко второму можно найти, очевидно, из выражения, которое в соответствии с формулой (IV.148) имеет вид

$$S_2 - S_1 = a(\ln W_2 - \ln W_1). \qquad \text{(IV.151)}$$

Подставляя в (IV.151) значения W_1 и W_2 для указанных случаев распределения молекул между A и B, получим

$$S_2 - S_1 = a\left(\ln \frac{(2N_0)!}{(N_0!)^2} - \ln 1\right). \qquad \text{(IV.152)}$$

Раскрыв факториалы в этом уравнении при помощи формулы Стирлинга, согласно которой $\ln(N!) = N(\ln N - 1)$, можно записать

$$S_2 - S_1 = 2aN_0 \ln 2. \qquad \text{(IV.153)}$$

С другой стороны, для рассматриваемого случая расширения двух молей газа от объема V до объема $2V$ на основании (IV.2) имеем

$$S_2 - S_1 = 2R \ln 2. \qquad \text{(IV.154)}$$

При сравнении (IV.154) и (IV.153) следует, что

$$a = R/N_0 = k. \qquad \text{(IV.155)}$$

Таким образом, коэффициент a в формуле Больцмана (IV.148) получает вполне конкретный физический смысл и представляет собой отношение универсальной газовой постоянной к постоянной Авогадро. Эта величина получила название постоянной Больцмана k. На основании (IV.155) уравнение (IV.148) представим в окончательном виде:

$$S = k \ln W. \qquad \text{(IV.156)}$$

Таким образом, энтропия массы газа, соответствующая данному состоянию, равна произведению постоянной Больцмана на натуральный логарифм термодинамической вероятности этого состояния.

Следует отметить, что приведенный вывод формулы Больцмана основан на гипотезе о наличии связи между энтропией и вероятностью, и с этой точки зрения его следует признать, в известной мере, произвольным. Поэтому промежуточный вариант формулы Больцмана в виде (IV.148) следует толковать так: если энтропия,

соответствующая некоторому состоянию системы, и вероятность этого состояния связаны между собой, то эта связь должна выражаться соотношением (IV.148). Однако установление вполне конкретного физического смысла коэффициента a в (IV.148) коренным образом меняет ситуацию. На основании (IV.155) выражение (IV.148) перестает быть формальным соотношением, выделенным из произвольной гипотезы, и приобретает смысл строгого теоретического соотношения (IV.156), т. е. гипотеза в этом пункте переходит в разряд теории.

Существует ряд других подходов к статистическому толкованию энтропии и выводу формулы Больцмана, однако из приведенного вполне очевидна вероятностная природа энтропии.

ГЛАВА V

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

§ 1. Введение. Метод термодинамических функций Гиббса

Непосредственное применение двух первых начал термодинамики дает возможность решать разнообразные конкретные задачи. В некоторых случаях для этого пользуются методом воображаемых обратимых циклов. Можно было бы привести много примеров применения этого метода. Так, в данной книге этот метод был применен для вывода абсолютной шкалы температур (с. 98—103), где мы искусственно ввели ряд последовательно связанных циклов Карно. Таким же путем было получено уравнение Клапейрона—Клаузиуса (IV.129). Хотя метод циклов во всех случаях приводит к правильному решению задачи, его нельзя считать совершенным, поскольку он требует чисто искусственных построений и обходных путей при решении конкретных задач. Поэтому широкое распространение получил другой, более простой метод — метод термодинамических (характеристических) функций, который по праву можно назвать методом Гиббса.

Понятие характеристических функций в термодинамику было впервые введено Массье в 1869 г. в работе «О характеристических функциях жидкостей». Гиббс дал этим функциям несколько иное определение и последовательно применил их к решению ряда вопросов химической термодинамики.

Характеристическими называются функции состояния, через производные которых наиболее просто и притом в явном виде могут быть выражены все термодинамические свойства системы. При этом под термодинамическими свойствами понимаются такие физические свойства, которые зависят только от температуры, давления (или объема) и состава. Термин «характеристические функции» не совсем удачен, поскольку он создает впечатление, что характеристичность есть свойство функции. В действительности же ха-

рактеристичность функции есть следствие выбора независимых переменных (параметров состояния).

Необходимость введения характеристических функций была обоснована Гиббсом следующим образом. Согласно уравнению (IV.45) для обратимых процессов имеем

$$TdS=dU+pdV. \qquad (V.1)$$

Это уравнение связывает пять переменных величин T, S, U, p и V, определяющих состояние системы, находящейся в равновесии. Каждая из указанных величин может рассматриваться и как параметр состояния, и как функция состояния. Для определения состояния системы ограничимся пока случаем двух независимых переменных. Тогда уравнение (V.1) будет содержать три параметра, которые мы не знаем. Для определения этих последних, очевидно, кроме уравнения (V.1) надо иметь еще каких-либо два уравнения, связывающих те же самые величины между собой. Тогда в трех уравнениях будет пять переменных величин, и поскольку два параметра могут быть выбраны произвольно, то остаются три уравнения с тремя неизвестными, т. е. задача решается до конца.

Первым уравнением является уравнение (V.1); вторым может быть термическое уравнение состояния; наконец, третье уравнение можно построить, учитывая соотношения между параметрами или функциями состояния, вытекающие из конкретных свойств рассматриваемой системы. Это уравнение, приводящее к полному разрешению задачи, содержит новую функцию, которая и называется термодинамической функцией.

Среди термодинамических функций, к числу которых может относиться любая функция состояния и число которых, вообще говоря, неограниченно велико, следует выделить характеристические функции, которые, как уже указывалось, обладают тем свойством, что при определенном выборе параметров состояния частные производные характеристической функции по параметрам равны одному из параметров состояния. Очевидно, что число характеристических функций невелико.

Гиббс вводит четыре функции, которые и называют, собственно, характеристическими: внутреннюю энергию U, энтальпию H, изохорно-изотермический F и изобарно-изотермический G потенциалы, изменения которых, как будет показано ниже, равны работе при определенных условиях.

§ 2. Общая систематика характеристических функций

Систематика Гиббса следует непосредственно из объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики, т. е. уравнения (V.1). Перепишем соотношение (V.1) в виде

$$dU=TdS-pdV. \qquad (V.2)$$

Рассмотрим последовательно вывод характеристических функций и дадим значения частных производных.

Форма уравнения (V.2) показывает, что наиболее целесообразно внутреннюю энергию U рассматривать как функцию параметров S и V, так как всякий другой выбор независимых переменных (как будет показано ниже), например T и V, не приведет к ожидаемым результатам. Поскольку внутренняя энергия есть функция состояния, ее дифференциал является полным и, следовательно, можно записать

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV. \qquad \text{(V.3)}$$

Уравнение (V.2) должно тождественно удовлетворяться при любых значениях dS и dV. Это возможно только в случае, если

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \qquad \text{(V.4)}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \qquad \text{(V.5)}$$

Таким образом, зная $U \sim f(V, S)$, легко получить значения недостающих для характеристики системы переменных T и p путем дифференцирования функции U, не прибегая к интегрированию, т. е. внутренняя энергия является характеристической функцией при переменных S и V.

При другом же выборе переменных это сделать невозможно. Так, если известен явный вид зависимости внутренней энергии от T и V, то невозможно без дополнительных данных найти явный вид зависимости энтропии от этих переменных. Действительно, для указанных переменных при учете соотношения (V.4) можно записать

$$U = f(\partial U / dS)_V,\ V. \qquad \text{(V.6)}$$

Решая уравнение (V.6) относительно частной производной $(\partial U/\partial S)_V$, получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \varphi(U, V). \qquad \text{(V.7)}$$

Следовательно,

$$S = \int \frac{dU}{\varphi(U, V)} + \varphi^*(V), \qquad \text{(V.8)}$$

где второй член в правой части — неизвестная функция, появляющаяся в результате интегрирования уравнения (V.7).

На основании изложенного можно заключить, что если данную термодинамическую функцию рассматривать как функцию таких переменных, для которых она не является характеристической, то с ее помощью оказывается невозможным выразить другие сопряженные термодинамические величины в явном виде

Из уравнений (V.4) и (V.5) следует, что температура является мерой возрастания внутренней энергии системы с увеличением

энтропии при постоянном объеме, а давление — мерой убыли ее при изоэнтропическом увеличении объема. Эта зависимость графически выражена рис. 33. Функция $U \sim f(S)$ является возрастающей на основании (V.4), а соответствующая кривая зависимости внутренней энергии от энтропии обращена выпуклостью вниз, поскольку

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} > 0. \qquad (V.9)$$

Функция $U \sim f(V)$ является убывающей на основании (V.5), а соответствующая кривая зависимости внутренней энергии от объема обращена выпуклостью вниз, поскольку

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = -\frac{\partial p}{\partial V} > 0. \qquad (V.10)$$

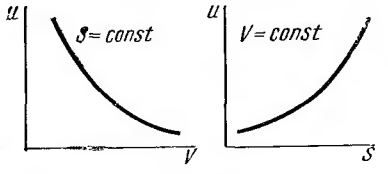

Рис. 33. Зависимость внутренней энергии от характеристических параметров состояния (S и V)

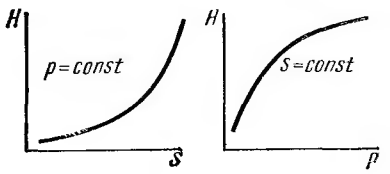

Рис. 34. Зависимость энтальпии от характеристических параметров состояния (S и p)

Энтальпия или тепловая функция Гиббса также является характеристической функцией. На основании (II.16), чтобы получить общее выражение для энтальпии, необходимо к обеим частям уравнения (V.2) прибавить $d(pV)$:

$$dU + d(pV) = TdS - pdV + d(pV). \qquad (V.11)$$

В левой части (V.11) на основании (II.16) имеем, следовательно, dH; далее, раскрывая $d(pV)$ и произведя элементарные преобразования в правой части (V.11), получим

$$dH = TdS + Vdp. \qquad (V.12)$$

Произведя отбор переменных аналогично тому, как это было сделано в отношении внутренней энергии, а также принимая во внимание (V.12), приходим к заключению, что энтальпия является характеристической функцией параметров состояния — энтропии и давления. Запишем выражение для полного дифференциала энтальпии при этих параметрах:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp. \qquad (V.13)$$

Из сравнения (V.13) и (V.12) имеем

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \tag{V.14}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V. \tag{V.15}$$

Таким образом, температура является мерой возрастания энтальпии при изобарическом росте энтропии, а объем — мерой ее увеличения при изоэнтропическом росте давления.

Графически зависимость тепловой функции Гиббса от характеристических параметров состояния энтропии и объема показана на рис. 34.

Функция $H \sim f(S)$ на основании (V.14) является возрастающей, а кривая зависимости энтальпии от энтропии обращена выпуклостью вниз, поскольку

$$(\partial^2 H/\partial S^2) = (\partial T/\partial S) > 0. \tag{V.16}$$

Функция $H \sim f(p)$ на основании (V.15) также является возрастающей, а кривая зависимости энтальпии от объема обращена выпуклостью вверх, поскольку

$$(\partial^2 H/\partial p^2) = (\partial V/\partial p) < 0. \tag{V.17}$$

Для получения общего выражения изохорно-изотермического потенциала F от левой и правой частей уравнения (V.2) надо отнять $d(TS)$:

$$dU - d(TS) = TdS - pdV - d(TS). \tag{V.18}$$

Очевидно, в левой части (V.18) имеем дифференциал новой функции, которая впервые была введена Массье (1869) и названа Гельмгольцем свободной энергией:

$$F = U - TS. \tag{V.19}$$

Раскрывая в правой части (V.18) $d(TS)$ и производя соответствующие преобразования, будем иметь

$$dF = -SdT - pdV. \tag{V.20}$$

Из (V.20) следует, что свободная энергия Гельмгольца или изохорно-изотермический потенциал является функцией температуры и объема. Учитывая, что свободная энергия Гельмгольца является функцией состояния, ее дифференциал от характеристических параметров T и V должен быть полным:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV. \tag{V.21}$$

Сравнивая уравнения (V.20) и (V.21), имеем

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \tag{V.22}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p. \tag{V.23}$$

На основании (V.22) и (V.23) можно заключить, что функция F является свободной энергией при постоянном объеме. Из уравнений (V.22) и (V.23) следует, что энтропия является мерой убыли свободной энергии Гельмгольца при нагревании в условиях постоянства объема, а давление — мерой убыли ее с ростом объема в изотермических условиях. Графически изменение свободной энергии Гельмгольца в зависимости от характеристических параметров состояния представлено на рис. 35.

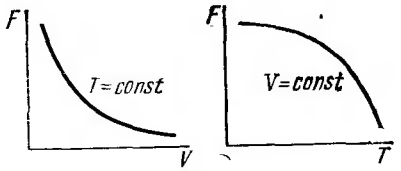

Рис. 35. Зависимость свободной энергии Гельмгольца от характеристических параметров состояния (T и V)

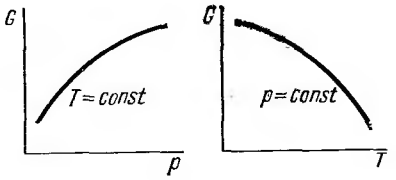

Рис. 36. Зависимость свободной энергии Гиббса от характеристических параметров состояния (T и p)

Как видим, функции $F=f(T)$ и $F=f(V)$ являются убывающими, что непосредственно следует из выражений (V.22) и (V.23). Поскольку согласно (V.22)

$$(\partial^2 F/\partial T^2)=-(dS/\partial T)<0, \qquad \text{(V.24)}$$

кривая $F\sim f(T)$ обращена выпуклостью вверх. Согласно (V.23)

$$(\partial^2 F/\partial V^2)=-(\partial p/\partial V)>0, \qquad \text{(V.25)}$$

и, следовательно, кривая $F\sim f(V)$ обращена выпуклостью вниз. Общее выражение изобарно-изотермического потенциала получается путем вычитания из левой и правой частей уравнения (V.2) выражения

$$dU-d(TS-pV)=TdS-pdV-d(TS-pV). \qquad \text{(V.26)}$$

В левой части (V.26) имеем дифференциал новой функции $U-TS+pV$, которая была также впервые получена Массье и названа свободной энергией при постоянном давлении или изобарно-изотермического потенциала. Итак,

$$G=U-TS+pV. \qquad \text{(V.27)}$$

Функцию G называют также свободной энергией Гиббса в связи с тем, что именно он раскрыл ее исключительную роль в термодинамике. Раскроем в правой части (V.26) дифференциал $d(TS-pV)$ и приведем подобные члены:

$$dG=-SdT+Vdp. \qquad \text{(V.28)}$$

Из уравнения (V.28) следует, что свободная энергия Гиббса является функцией независимых переменных T и p, которые являются характеристическими параметрами.

Пользуясь свойством функции G как функции состояния, будем иметь

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp. \qquad \text{(V.29)}$$

Сравнивая уравнения (V.28) и (V.29), получим

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p=-S, \qquad \text{(V.30)}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T=V. \qquad \text{(V.31)}$$

Из уравнений (V.30) и (V.31) следует, что энтропия является мерой убыли свободной энергии Гиббса при изобарическом нагревании системы, а объем — мерой возрастания ее при изотермическом повышении давления. Графически изменение свободной энергии Гиббса в зависимости от температуры и давления показано на рис. 36, из которого следует, что функция $G\sim f(T)$ является убывающей, а $G\sim f(p)$ — возрастающей. Согласно (V.30) имеем

$$(\partial^2 G/\partial T^2)=-(dS/\partial T)<0. \qquad \text{(V.32)}$$

Следовательно, кривая температурной зависимости свободной энергии Гиббса обращена выпуклостью вверх. Согласно (V.31)

$$(\partial^2 G/\partial p^2)=(\partial V/\partial p)<0. \qquad \text{(V.33)}$$

На основании (V.40) кривая зависимости функции G от давления также обращена выпуклостью вверх.

Анализ показывает, что провести преобразования, подобные приведенным, и получить на основе уравнения (V.2) новые характеристические функции невозможно. В итоге имеем четыре характеристические функции U, H, F и G, которые устанавливают их зависимость от соответствующих характеристических параметров:

U от V и S, т. е. $U\sim f(V, S)$; (V.34)

H от p и S, т. е. $H\sim f(p, S)$; (V.35)

F от T и V, т. е. $F\sim f(T, V)$; (V.36)

G от T и p, т. е. $G\sim f(T, p)$. (V.37)

Эти четыре уравнения, как показано, дают восемь выражений: (V.4) и (V.5); (V.14) и (V.15); (V.22) и (V.23); (V.30) и (V.31), которые имеют большое значение при решении различных физико-химических задач. Для запоминания характеристических функций можно воспользоваться так называемым мнемоническим квадратом (рис. 37), на котором четыре функции показаны по сторонам квадрата, а соответствующие параметры состояния для каждой функции располагаются в вершинах. С помощью стрелок нахо-

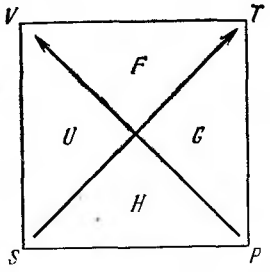

Рис. 37. Мнемонический квадрат для определения значений частных производных характеристических функций

дятся значения и знаки частных производных, причем движение по стрелке дает положительное значение параметра, а в противоположном направлении — отрицательное. Например, частная производная свободной энергии F, взятая по параметру V при постоянном значении T, находится путем движения по диагонали от V, и поскольку движение идет против стрелки, то, стало быть, получаемый при этом параметр берется с обратным знаком, т. е. $(\partial F/\partial V)=-p$, что соответствует уравнению (V.23).

Мы уже отмечали, что термодинамических функций множество, и в принципе роль термодинамической функции может играть любой параметр состояния, например энтропия или объем. Заметим, что в некоторых руководствах по физической химии энтропия представлена как пятая характеристическая функция. Покажем, что это не так и что энтропия или иные параметры состояния, взятые в виде таких произвольных функций, характеризуются сложными соотношениями между частными производными.

Учитывая, что S согласно (V.2) есть функция состояния параметров U и V, из условия полного дифференциала имеем

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV. \qquad \text{(V.38)}$$

Сравнивая уравнения (V.38) и (V.2), получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V=\frac{1}{T}, \qquad \text{(V.39)}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U=\frac{p}{T}. \qquad \text{(V.40)}$$

Выражение (V.40) мы можем записать в виде

$$p=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \qquad \text{(V.41)}$$

или, учитывая (V.39),

$$p=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U, \qquad \text{(V.42)}$$

т. е. оказывается, что параметр p в данном случае связан с произведением двух частных производных или с одной, но через параметр T. Отсюда следует заключение, что энтропия не является характеристической функцией. Аналогичное рассуждение в отношении объема дает

$$T=p\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_U \qquad \text{(V.43)}$$

или

$$T = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_U. \qquad \text{(V.44)}$$

Отсюда следует, что и объем не является характеристической функцией.

Следует, однако, заметить, что в практике термодинамических исследований и расчетов наиболее важное значение имеет изменение трех термодинамических функций: энтальпии, энтропии и изобарно-изотермического потенциала. Важно также иметь в виду, что изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы зависят только от параметров, измеряемых на опыте, т. е. от T, V и p, тогда как в выражения характеристических функций U и H входит энтропия, которая непосредственно на опыте не измеряется и сама является термодинамической функцией состояния.

Отмеченное выше соотношение в степени важности характеристических и термодинамических функций обусловлено, очевидно, тем, что в практике исследования конденсированных систем значение давления меняется несущественно и, стало быть, легко осуществляется изобарно-изотермический процесс, с которым, собственно, и связаны характеристические функции H и G.

§ 3. Уравнение максимальной работы (уравнение Гиббса — Гельмгольца)

Прежде всего покажем, какой физический смысл имеют приращения характеристических функций при некоторых процессах. До сих пор мы предполагали, что состояние системы определено двумя независимыми переменными. Сейчас, в связи с обсуждением физического смысла характеристических функций, рассмотрим самый общий случай.

Мы уже не раз говорили, что работа как форма передачи энергии существует в самых различных видах. Необходимо отметить, что работа системы слагается из работы за счет увеличения объема и работы за счет внутренних сил, не сопровождающейся изменением объема. Однако уравнение (V.2) учитывает только один вид работы — работу по преодолению внешнего давления, поэтому его следует обобщить. Обозначим для удобства записи все другие виды работы:

$$\sum_i X_i dY_i \equiv \delta A'_{\text{макс}}, \qquad \text{(V.45)}$$

где $\delta A'_{\text{макс}}$ — сумма элементарных полезных работ (кроме работы расширения), которую мы назовем элементарной полезной работой, а величину $A'_{\text{макс}}$ — просто полезной работой. Тогда уравнение (V.2) примет вид

$$dU = TdS - pdV - \delta A'_{\text{макс}} \equiv TdS - pdV - \sum_i X_i dY_i. \qquad \text{(V.46)}$$

Применяя преобразование Лежандра, т. е. такую замену переменных, чтобы в одном из слагаемых или последовательно во всех переменные поменялись местами, а также учитывая значения полных дифференциалов характеристических функций (V.12), (V.20) и (V.28), будем иметь

$$dH = TdS + Vdp - \delta A'_{\text{макс}} \equiv TdS + Vdp - \sum_i X_i dY_i, \qquad \text{(V.47)}$$

$$dF = -SdT - pdV - \delta A'_{\text{макс}} \equiv -SdT - pdV - \sum_i X_i dY_i, \qquad \text{(V.48)}$$

$$dG = -SdT + Vdp - \delta A'_{\text{макс}} \equiv -SdT + Vdp - \sum_i X_i dY_i. \qquad \text{(V.49)}$$

Уравнения (V.46)—(V.49) суть обобщения уравнений (V.2), (V.12), (V.20) и (V.28).

С помощью соотношений (V.46)—(V.49) легко уяснить себе физический смысл каждой из характеристических функций.

Внутренняя энергия. При постоянных V и всех обобщенных координатах ($dY_i=0$) из уравнения (V.46) следует

$$(dU)_V = TdS = dQ_{V, Y_i}, \qquad \text{(V.50)}$$

т. е. приращение внутренней энергии равно количеству теплоты, полученной системой (вывод, который уже не раз обсуждался нами).

При постоянной энтропии ($dS=0$)

$$-(dU)_S = pdV + \delta A'_{\text{макс}} = \delta A_{\text{макс}}, \qquad \text{(V.51)}$$

т. е. при этом условии убыль внутренней энергии равна количеству максимальной работы, произведенной системой.

Энтальпия. При постоянном давлении ($dp=0$) и постоянных обобщенных координатах ($dY_i=0$) в соответствии с (V.47)

$$dH = TdS = dQ_{p, Y_i}, \qquad \text{(V.52)}$$

т. е. при этих условиях приращение энтальпии равно количеству теплоты, поглощенной системой.

При постоянных энтропии ($dS=0$) и давлении ($dp=0$)

$$-(dH)_{S,p} = \delta A'_{\text{макс}}. \qquad \text{(V.53)}$$

Следовательно, при этих условиях убыль энтальпии равна максимальной работе системы, не связанной с изменением объема.

Свободная энергия Гельмгольца. Физический смысл понятия свободной энергии выясняется путем вычисления работы в изотермическом процессе На основании (V.48) при постоянной температуре ($dT=0$)

$$-(dF)_T = pdV + \delta A'_{\text{макс}} = \delta A_{\text{макс}}. \qquad \text{(V.54)}$$

После интегрирования получим

$$-\Delta F = A_{\text{макс}}, \qquad \text{(V.55)}$$

т. е. в изотермическом обратимом процессе максимальная работа, совершаемая системой, равна убыли свободной энергии Гельмгольца. При постоянных температуре ($dT=0$) и объеме ($dV=0$) из (V.54) имеем

$$-(dF)_{T,V}=\delta A'_{\text{макс.}} \qquad \text{(V.56)}$$

После интегрирования будем иметь

$$-(\Delta F)_{T,V}=A'_{\text{макс.}} \qquad \text{(V.57)}$$

Таким образом, при изохорно-изотермическом процессе убыль свободной энергии Гельмгольца равна полезной максимальной работе, которая не включает в себя работу изменения объема.

Если изотермический процесс является необратимым, то

$$A<-\Delta F_T, \qquad \text{(V.58)}$$

т. е. мы получаем работы меньше, чем возможно, так как часть ее не используется за счет потерь при необратимом процессе.

Уравнение (V.58), собственно, и послужило Гельмгольцу основанием для предложенного им названия функции F. Гельмгольц также предложил название «связанная энергия» для величины TS. Основанием этому послужило равенство между $d(TS)$ и δQ при обратимом и изотермическом процессе.

Однако следует подчеркнуть, что величина F (или величина TS) не является энергией, а только имеет размерность энергии. Кроме того, совершенно неправильно рассматривать свободную энергию F как форму и, следовательно, как часть внутренней энергии системы, пользуясь, например, формальной связью вида

$$U=F+TS. \qquad \text{(V.59)}$$

Необходимо помнить, что количество работы в количестве теплоты определяется характером процесса, совершаемого системой, а распределение внутренней энергии по различным формам зависит только от состояния системы. Приведенные рассуждения особенно наглядно иллюстрируются следующим примером. Пусть обратимый изотермический процесс протекает с убылью внутренней энергии и поглощением тепла. Тогда в соответствии с первым законом термодинамики количество произведенной работы больше убыли внутренней энергии, но разумеется, равно убыли свободной энергии Гельмгольца. Отсюда ясно, что свободную энергию F нельзя рассматривать как форму или как часть внутренней энергии системы.

Свободная энергия Гиббса. Предположим, что имеем дело с процесом при постоянной температуре и постоянном давлении, т. е. $dT=0$ и $dp=0$. Тогда согласно (V.49)

$$-(dG)_{p,T}=\delta A'_{\text{макс.}} \qquad \text{(V.60)}$$

После интегрирования получим

$$-(\Delta G)_{p,T}=A'_{\text{макс.}} \qquad \text{(V.61)}$$

Из уравнения (V.60) и (V.61) следует, что работа, не связанная с изменением объема при изобарно-изотермическом процессе, рав-

на убыли свободной энергии Гиббса. Уравнение (V.61) справедливо при толковании постоянства температуры в том же расширенном смысле, как это уже было объяснено в связи с уравнениями (V.56) и (V.57).

Анализируя связь между изохорно-изотермическим потенциалом и внутренней энергией, а также соответственно между изобарно-изотермическим потенциалом и энтальпией, можно получить важные соотношения, имеющие значения в практике термодинамических расчетов.

Связь между свободной энергией Гельмгольца и внутренней энергией дается уравнением (V.19). Однако это выражение не позволяет судить собственно о связи между указанными величинами, поскольку кроме F и U в него не входит энтропия S, которая сама является термодинамической функцией состояния.

Учитывая, однако, соотношение (V.22) и подставляя его (V.19), получаем

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \qquad \text{(V.62)}$$

или

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \qquad \text{(V.63)}$$

Уравнения (V.62) и (V.63) носят название уравнения Гиббса — Гельмгольца и имеют важное значение в изотермических процессах, отличающихся тем, что их течение сопровождается совершением работы при видимом отсутствии изменения объема. К их числу относятся такие важнейшие процессы, как работа гальванического элемента, пластическая деформация, различные процессы в растворах, работа в электрическом и магнитном полях и т. д.

Аналогичным путем можно прийти к соотношению между изобарно-изотермическим потенциалом и энтальпией. Сравнивая (II.16) и (II.27), получим

$$G = H - TS. \qquad \text{(V.64)}$$

В этом выражении связь между G и H не является явной, поскольку в них входит энтропия S. Однако, учитывая (V.30), получаем

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(V.65)}$$

или

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p. \qquad \text{(V.66)}$$

Выражения (V.65) и (V.66) также называются уравнениями Гиббса—Гельмгольца. Они имеют важнейшее значение при анализе изобарно-изотермических процессов, в частности в термохимии.

Рассмотренные свойства функций F и G дают возможность установить связь между максимальной работой процесса, проте-

кающего равновесно, и теплотой того же процесса, но протекающего неравновесно.

Рассмотрим обратимый изотермический переход из состояния 1 в состояние 2 ($dT=0$). Согласно уравнению (V.62) можно записать

$$F_1=U_1+T\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_{V_1} \quad \text{(V.67)} \qquad \text{и} \quad F_2=U_2+T\left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_{V_2}. \quad \text{(V.68)}$$

Вычитая одно выражение из другого, получим

$$-\Delta F_T=-\Delta U_T-T\frac{\partial}{\partial T}(\Delta F)_{\Delta V}. \quad \text{(V.69)}$$

В этом уравнении индекс ΔV означает, что объемы для F_1 и F_2 в общем случае могут быть различными (но при дифференцировании по T каждый из них, а поэтому и ΔV должны быть постоянными). Однако, как мы уже показали, при данных условиях убыль свободной энергии Гельмгольца определяется из (V.55), т. е. равна максимальной работе системы. Следовательно, на основании (V.69) и (V.55) будем иметь

$$A_{\text{макс}}=-\Delta U_T+T\left(\frac{\partial A_{\text{макс}}}{\partial T}\right)_{\Delta V}. \quad \text{(V.70)}$$

Более определенный смысл выражение (V.69) приобретает при постоянном объеме ($dV=0$). В этом случае, как мы уже знаем, изменение внутренней энергии соответствует поглощенному или выделенному теплу [см. уравнение (V.54)].

С учетом выражений (V.57) и (V.50) уравнение (V.69) примет вид

$$A'_{\text{макс}}=\overline{Q}_V+T\left(\frac{\partial A'_{\text{макс}}}{\partial T}\right)_V. \quad \text{(V.71)}$$

Из этого выражения следует, что, зная максимальную полезную работу (или изменение величины $(\Delta F)_{T,V}$) и ее зависимость от температуры, можно вычислить $\overline{Q}_V$ процесса.

Рассмотрим теперь обратимый изотермический переход системы из состояния 1 в состояние 2 при постоянном давлении ($dT=0$ и $dp=0$). Согласно уравнению Гиббса—Гельмгольца (V.65) имеем

$$G_1=H_1+T\left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_p \quad \text{(V.72)}$$

и

$$G_2=H_2+T\left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_p. \quad \text{(V.73)}$$

Вычитая одно выражение из другого, получим

$$-(\Delta G)_{T,p}=-(\Delta H)_{T,p}-T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p. \quad \text{(V.74)}$$

На основании (V.61) имеем

$$A'_{\text{макс}} = -(\Delta H)_{T,p} + T\left(\frac{\partial A'_{\text{макс}}}{\partial T}\right)_p. \qquad \text{(V.75)}$$

С другой стороны, убыль энтальпии системы при постоянном давлении равна количеству выделившейся теплоты $\bar{Q}_p$ [см. равенство (V.52)]. С учетом уравнения (V.52) уравнение (V.75) примет вид

$$A'_{\text{макс}} = \bar{Q}_p + T\left(\frac{\partial A'_{\text{макс}}}{\partial T}\right)_p. \qquad \text{(V.76)}$$

В результате мы получили вариант уравнения Гиббса — Гельмгольца при выражении через работу за счет внутренних сил, т. е. совершаемую без изменения объема и при постоянном внешнем давлении. Следует помнить, что $-(\Delta H)_{T,p} = \bar{Q}_p$ и $-(\Delta U)_{T,V} = \bar{Q}_V$ при условии, что в первом случае не совершается никакой работы, а во втором случае совершается только работа расширения ($A'_{\text{макс}} = 0$). Поэтому в уравнениях (V.71) и (V.76) теплоты $\bar{Q}_V$ и $\bar{Q}_p$ относятся не к процессам, которым соответствуют работы $A'_{\text{макс}}$, а к процессам, протекающим между теми же начальным и конечным состояниями, но без совершения работы ($A_{\text{макс}} = 0$ для $\bar{Q}_V$) или с совершением только работы расширения ($A'_{\text{макс}} = 0$ для $\bar{Q}_p$), т. е. в неравновесных условиях, которые обычно имеют место в калориметрическом опыте. Теплоты же равновесного процесса, равные $Q_{\text{обр}} = T\Delta S$, выражаются последними членами уравнений (V.71) и (V.76). Эти уравнения можно, исходя из изложенного, записать так:

$$-(\Delta F)_{T,V} = A'_{V,\text{макс}} = \bar{Q}_{V,\text{необр}} - \bar{Q}_{V,\text{обр}}, \qquad \text{(V.77)}$$

$$-(\Delta G)_{T,p} = A'_{p,\text{макс}} = \bar{Q}_{p,\text{необр}} - \bar{Q}_{p,\text{обр}}. \qquad \text{(V.78)}$$

Приведем уравнение (V.74) или (V.76) к виду, удобному для интегрирования. Для этого объединим в левой части члены уравнения (V.74), включающие ΔG и $\partial \Delta G/\partial T$, и разделим обе части уравнения на T^2. Тогда левая часть преобразованного уравнения будет равна производной от $\Delta G/T$ (т. е. T^2 является интегрирующим делителем):

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H_{T,p}}{T^2} \qquad \text{(V.79)}$$

или

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A'_{\text{макс}}}{T}\right) = -\frac{\bar{Q}_p}{T^2}. \qquad \text{(V.80)}$$

Интегрирование уравнения (V.80) приводит к уравнению

$$\frac{A'_{\text{макс}}}{T} = -\int \frac{\bar{Q}_p}{T^2}\, dT + \text{const}', \qquad \text{(V.81)}$$

которое позволяет вычислить максимальную полезную работу процесса, зная его теплоту, если возможно найти постоянную интегри-

рования. Из соотношения (V.79) получаем аналогичное выражение:

$$\frac{\Delta G_{T,p}}{T} = -\int \frac{\Delta H_{T,p}}{T^2} dT + \text{const}''. \qquad \text{(V.82)}$$

§ 4. Некоторые применения термодинамических потенциалов. Соотношения Максвелла. Теплоемкости как функции давления и объема. Внутреннее давление

Представляет интерес рассмотрение вторых производных термодинамических потенциалов по сопряженным независимым переменным. Таким способом могут быть получены различные соотношения между термодинамическими параметрами системы.

Из уравнений (V.4), (V.5), (V.14), (V.15), (V.22), (V.23), (V.30) и (V.31) имеем

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \qquad \text{(V.83)}$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \qquad \text{(V.84)}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \qquad \text{(V.85)}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad \text{(V.86)}$$

Соотношения (V.83)—(V.86) следуют из объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики и считаются основными дифференциальными уравнениями. Они впервые были получены Максвеллом в 1883 г. и носят его имя. С некоторыми из этих выражений, полученными другим путем, нам уже приходилось встречаться раньше [(IV.81), (IV.86)].

Продифференцируем уравнение (V.30) по T при постоянном p:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \qquad \text{(V.87)}$$

Из сравнения (V.87) и (IV.95) имеем

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{c_p}{T}. \qquad \text{(V.88)}$$

Дифференцируем (V.88) по p при постоянном T и затем, поменяв в левой части порядок дифференцирования, получим

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right]_p = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T. \qquad \text{(V.89)}$$

Приняв во внимание (V.31), на основании (V.89) приходим к выражению

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p. \qquad (V.90)$$

Полученное выражение тождественно уравнению (IV.100). Зная уравнение состояния и значение c_p при одном давлении, можно, пользуясь полученным выражением, вычислить значения c_p при других давлениях. Аналогичным образом можно решить ту же задачу для c_V и получить выражение, аналогичное (IV.101), которое было выведено другим путем.

Заменяя элементарную теплоту в уравнении (IV.36) ее выражениями через калорические коэффициенты с помощью уравнений (II.36) или (II.44), получаем для равновесных процессов

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \frac{l_T}{T}dV + \frac{c_V}{T}dT \qquad (V.91)$$

и

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \frac{h_T}{T}dp + \frac{c_p}{T}dT. \qquad (V.92)$$

Из уравнения (V.91) следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{l_T}{T}.$$

Отсюда, учтя уравнение (V.85), получим

$$l_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \qquad (V.93)$$

т. е. выражение, тождественное (IV.130). Согласно выводу полученное выражение является общим термодинамическим уравнением, справедливым во всех случаях, когда приложимы оба закона термодинамики.

На основании (I.26) и (IV.130) нетрудно убедиться, что для идеального газа $l_T = p$. Отсюда, используя выражение (II.35), приходим к выводу, что $(\partial U/\partial V)_T = 0$, т. е. внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема. Таким образом, этот результат, который ранее мы рассматривали как эмпирический факт, вытекает из второго закона термодинамики. Как уже говорилось выше, величину $(\partial U/\partial V)_T$ называют внутренним давлением.

Аналогичным путем можно получить выражение для величины h_T (скрытой теплоты изменения давления). Согласно (V.92)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{h_T}{T}. \qquad (V.94)$$

Подставив в уравнение (V.94) значение производной $(\partial S/\partial p)_T$ из (V.86) или (IV.86), получим

$$h_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad (V.95)$$

Выражение (V.95) также является общим термодинамическим уравнением.

Используя уравнения (I.10)—(I.12) при учете (V.93) либо (IV.130), получим

$$l_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = T\frac{\alpha V_0}{\beta V'_0}. \qquad \text{(V.96)}$$

Уравнение (V.96) позволяет вычислить скрытую теплоту расширения, а следовательно, и внутреннее давление из опытных данных по термическим коэффициентам для любых фаз. Отметим, что при небольших давлениях значения V_0 и V'_0 достаточно близки по величине.

В реальных газах при обычных давлениях величина V_0 слегка превышает величину p и внутреннее давление мало. Для жидкостей значение $(l_T—p)$ практически равно l_T при небольших внешних давлениях, поэтому теплоту изотермического расширения часто называют внутренним давлением жидкости. Следует подчеркнуть, что в отличие от давления в газах внутреннее давление в жидкостях огромно. Оно характеризует взаимное притяжение молекул жидкости. Внутреннее давление жидкости является важной термодинамической характеристикой и используется при построении теории жидких растворов.

§ 5. Интегральная форма характеристических функций

Поскольку характеристическим функциям принадлежит большая роль в термодинамике, необходимо уметь рассчитывать их значения при всех интересующих нас состояниях системы. При расчетах, конечно, получают не абсолютные значения характеристических функций, а их разности в любых двух состояниях системы. При этом одно из состояний системы фиксируют, принимая за стандартное, т. е. за начало отсчета. Этому стандартному состоянию приписывают произвольное, но удобное значение характеристической функции. В качестве примера выведем общую формулу для расчета характеристической функции $G(p, T)$ при различных давлениях и температурах.

Сначала найдем зависимость величины $G(p, T)$ от давления при постоянной температуре T. Эта задача математически легко решается путем интегрирования уравнения (V.31). Запишем получающееся при этом уравнение

$$G(p, T) - G(p^0, T) = \int_{p^0}^{p} V dp. \qquad \text{(V.97)}$$

Путем интегрирования выражения (V.88) находим зависимость функции $G(p, T)$ от температуры при постоянном давлении p^0. Первое интегрирование уравнения (V.88) по температуре дает

$$\left[\frac{\partial G(p^0, T)}{\partial T}\right]_p - \left[\frac{\partial G(p^0, T^0)}{\partial T}\right]_p = -\int_{T_0}^{T} \frac{c_p(p^0, T)}{T} dT. \qquad \text{(V.98)}$$

Согласно (V.30)

$$\left[\frac{\partial G(p^0, T^0)}{\partial T}\right]_p = -S(p^0, T^0), \qquad \text{(V.99)}$$

т. е. значению энтропии системы в стандартных условиях. Отсюда

$$\left[\frac{\partial G(p^0, T)}{\partial T}\right]_p = S(p^0, T^0) - \int_{T_0}^{T} \frac{c_p(p^0, T)}{T} dT. \qquad \text{(V.100)}$$

Интегрирование (V.100) по температуре дает

$$G(p^0, T) - G(p^0, T^0) = -S(p^0, T^0)(T - T^0) - \int_{T_0}^{T} dT \int_{T^0}^{T} \frac{c_p(p^0, T)}{T} dT. \qquad \text{(V.101)}$$

Подставляя (V.100) в (V.97), окончательно получим

$$G(p, T) = G(p^0, T^0) - S(p^0, T^0)(T - T^0) + \int_{p^0}^{p} V dp - \int_{T^0}^{T} dT \int_{T_0}^{T} \frac{c_p(p^0, T)}{T} dT. \qquad \text{(V.102)}$$

Уравнение (V.102) содержит две термодинамически неопределяемые константы $G(p^0, T^0)$ и $S(p^0, T^0)$. Поэтому значение характеристической функции $G(p, T)$ можно вычислить с точностью до этих двух констант.

Аналогичным образом можно получить уравнение для расчета характеристической функции F в зависимости от объема и температуры. Оно, как нетрудно убедиться, имеет вид

$$F(V, T) = F(V^0, T^0) - S(V^0, T^0)(T - T^0) - \int_{V^0}^{V} p dV - \int_{T^0}^{T} dT \int_{T_0}^{T} \frac{c_V(V^0, T)}{T} dT. \qquad \text{(V.103)}$$

Итак, значения характеристических функций $G(p, T)$ или $F(V, T)$ можно легко вычислить с точностью до некоторой произвольной постоянной, если располагать сведениями об уравнении состояния системы и о зависимости теплоемкости от температуры при одной какой-либо изобаре или изохоре.

В заключение рассчитаем некоторые характеристические функции идеального газа. Как уже не раз указывалось, внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры. Учитывая значения c_V согласно (II.61) для внутренней энергии идеального газа имеем

$$U = U_0 + \int_0^T c_V dT. \qquad \text{(V.104)}$$

Энтальпия идеального газа

$$H = U + pV = U + nRT = U_0 + \int_0^T (c_V + nR)\, dT = U_0 + \int_0^T c_p dT. \quad \text{(V.105)}$$

Согласно (V.97) для идеального газа

$$G(p, T) - G(p^0, T) = \int_{p_0}^{p} \frac{nRT}{p}\, dp = nRT \ln \frac{p}{p^0}, \quad \text{(V.106)}$$

На основании (V.23) имеем

$$F(V, T) - F(V^0, T) = -\int_{V_0}^{V} \frac{nRT}{V}\, dV = -nRT \ln \frac{V}{V^0}. \quad \text{(V.107)}$$

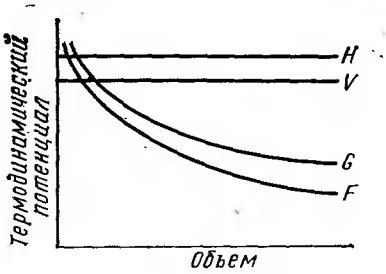

Рис. 38. Схематическая зависимость термодинамических потенциалов идеального газа от его объема

Уравнения для энтропии идеального газа обсуждались нами раньше (см. гл. IV).

На рис. 38 схематически изображены зависимости термодинамических потенциалов идеального газа от его объема.

ГЛАВА VI

ОСНОВЫ УЧЕНИЯ О ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛАХ

§ 1. Закрытые и открытые системы. Фундаментальные теоремы и уравнения

До сих пор мы ограничивались изучением закрытых систем, т. е. таких, которые не могут обмениваться со средой веществом, но могут обмениваться энергией.

Теперь рассмотрим открытые системы, т. е. такие системы, в которых массы m_1, m_2, m_3, ..., m_k, а следовательно, и количества молей n_1, n_2, ..., n_k составляющих их веществ могут изменяться любым способом, например при добавлении к системе или удалении из нее произвольных масс различных составов.

Напомним также, что первое и второе начала термодинамики установлены только для закрытых систем: первое устанавливает для закрытых систем существование функции состояния U, второе — существование функции состояния S.

Очевидно, эти функции существуют также и в том случае, когда количества молей веществ в системе изменяются произвольным образом. Ранее для описания состояния однородной закрытой системы было достаточно двух параметров, в связи с чем полученные

нами выражения для характеристических функций включают только две независимые переменные. Обобщим теперь эти уравнения на случай открытых систем. Поскольку в открытой системе может иметь место изменение количества молей составляющих ее веществ — компонентов, то в число основных параметров состояния должен быть включен также и состав системы. При любых превращениях независимых переменных справедливы следующие две теоремы.

Первая теорема. Пусть независимыми переменными являются энтропия, объем и числа молей веществ — компонентов. Тогда справедливо следующее уравнение:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i}^{k} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_1, \ldots, n_{i-1}, n_{i+1}, n_k} dn_i \qquad \text{(VI.1)}$$

Для доказательства этого рассмотрим внутреннюю энергию как функцию S, V, n_1, ..., n_k. Запишем полный дифференциал U:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n} dV + \sum_{i}^{k} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} dn_i. \qquad \text{(VI.2)}$$

Здесь индекс n означает постоянство чисел молей всех компонентов, т. е. состава системы, а индекс n_j — постоянство всех n, за исключением n_i.

Однако когда открытая система подвергается изменению, при котором ее состав остается неизменным, то в этом случае ее состояние изменяется точно так же, как это происходило бы в случае однородной закрытой системы.

Поэтому остаются справедливыми уравнения (V.4) и (V.5). После подстановки в (VI.2) значений производных $(\partial U/\partial S)_{V,n}$ и $(\partial U/\partial V)_{S,n}$ согласно (V.4) и (V.5) получим соотношение (VI.1), которое и требовалось доказать.

Величина производной $(\partial U/\partial n_i)_{S, V, n_j}$ получила наименование химического потенциала μ_i компонента i:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j}. \qquad \text{(VI.3)}$$

Понятие это было введено Гиббсом (1875) для описания равновесия в сложных системах.

В математическом отношении химический потенциал — вполне определенная величина: это мера изменения внутренней энергии как характеристической функции при соответствующих постоянных значениях S, V, n_j. Однако следует признать, что физический смысл введенного нового понятия не вполне очевиден. Происходит это по той простой причине, что характеристическое уравнение (VI.1) относится, конечно, к открытой системе, в то время как методами термодинамики можно изучать только закрытые системы. Тем не

менее в любой сложной закрытой системе в результате протекания различных процессов (например, химических реакций, агрегатных превращений и т. д.) возможно перераспределение масс, а следовательно, и чисел молей составляющих систему веществ —компонентов между различными ее частями. В связи с этим Гиббс сохранил числа молей компонентов в качестве независимых переменных для закрытой системы, представив ее как совокупность открытых систем.

Введение понятия химического потенциала является особенно ценным для химической термодинамики, потому что эти потенциалы играют основную роль в определении химических равновесий, подобно температуре в определении термического равновесия и давлению в определении механического равновесия.

Чтобы нагляднее представить смысл понятия химического потенциала, будем рассматривать каждый вид энергии в уравнении (VI.1) как произведение двух величин: обобщенной силы и обобщенной координаты. Все производные внутренней энергии по независимым параметрам (например, S, V, n_i) при условии постоянства остальных параметров играют роль обобщенных сил. В связи с этим производную $(\partial U/\partial n_i)_{S,V,n_j}$ также можно считать обобщенной силой или фактором интенсивности, определяющим процесс перераспределения числа молей компонентов в системе. Таким образом, химический потенциал при перераспределении масс компонентов играет ту же роль, что давление при изменении объема или температуры в процессе теплообмена. Можно говорить о химическом потенциале компонента в каждой точке системы точно так же, как говорят о его концентрации.

Как и в случае dU, аналогичным путем можно получить выражения для полных дифференциалов функций H, F и G. Полный дифференциал функции F в переменных T, V и n_i запишется таким образом:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} dV + \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} dn_i. \qquad \text{(VI.4)}$$

Отсюда, приняв во внимание соотношения (V.22) и (V.23), получим

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} dn_i. \qquad \text{(VI.5)}$$

Рассматривая H как функцию переменных S, p и n_i, имеем

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n} dp + \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j} dn_i \qquad \text{(VI.6)}$$

или с учетом (V.14) и (V.15)

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,\, p,\, n_j} dn_i. \qquad \text{(VI.7)}$$

Полный дифференциал G, как функции T, p и n_i, запишется следующим образом:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\, n} dp + \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,\, T,\, n_j} dn_i \qquad \text{(VI.8)}$$

или, приняв во внимание (V.30) и (V.31), будем иметь

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,\, p,\, n_j} dn_i. \qquad \text{(VI.9)}$$

Заметим, что постоянство энтропии при изменении массы i-го компонента возможно только при специально подобранном режиме температуры, и поэтому уравнение (VI.3) оказывается практически непригодным. В этой связи на практике химический потенциал всегда определяют в виде производных от других функций. Поэтому рассмотрим возможность выражения химического потенциала через другие характеристические функции.

Вторая теорема. Частные производные всех характеристических функций по концентрации при постоянстве соответствующих характеристических параметров состояния равны между собой. Докажем, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,\, V,\, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,\, p,\, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,\, V,\, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,\, p,\, n_j}. \qquad \text{(VI.10)}$$

Продифференцируем выражения для характеристических функций F, H, G (V.19), (II.16) и (V.27) соответственно и в получившиеся выражения подставим значения dU из (VI.1). В результате получим

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,\, V,\, n_j} dn_i, \qquad \text{(VI.11)}$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,\, V,\, n_j} dn_i, \qquad \text{(VI.12)}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,\, V,\, n_j} dn_i. \qquad \text{(VI.13)}$$

Сравнивая эти уравнения с (VI.5), (VI.7) и (VI.9), приходим к соотношению (IV.10), что и требовалось доказать.

Учитывая (VI.13), приходим к заключению, что химический потенциал μ_i компонента i связан с характеристическими функциями следующим образом:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, p, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j}. \quad \text{(VI.14)}$$

С учетом (VI.14) выражения (VI.1), (VI.5), (VI.7) и (VI.9) можно представить в следующем виде:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i^k \mu_i dn_i, \quad \text{(VI.15)}$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i^k \mu_i dn_i, \quad \text{(VI.16)}$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i^k \mu_i dn_i, \quad \text{(VI.17)}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i^k \mu_i dn_i. \quad \text{(VI.18)}$$

Наибольшее практическое распространение получило выражение химического потенциала через свободную энергию Гиббса:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j}, \quad \text{(VI.19)}$$

поскольку процессы, связанные с изменением состава системы, изучаются большей частью при постоянных T и p. Из уравнения (VI.19) видно, что химический потенциал i-го компонента является парциальной молярной величиной свободной энергии Гиббса.

Дифференциальные уравнения (VI.15)—(VI.18) Гиббс назвал фундаментальными уравнениями, чтобы подчеркнуть, что они выражают связь между характеристическими функциями и их переменными и, следовательно, дают исчерпывающую термодинамическую характеристику смеси, состоящей из k веществ-компонентов. Фундаментальные уравнения эквивалентны друг другу. Поэтому для полного описания термодинамических свойств системы сложного состава необходимо иметь только одно какое-то фундаментальное уравнение.

§ 2. Термодинамические потенциалы как функции химических потенциалов. Зависимость химических потенциалов от основных параметров состояния

Легко заметить, что термодинамические потенциалы (U, H, F и G) являются линейными однородными функциями соответствующих экстенсивных величин (S, V, n_1, ..., n_k). Применяя к ним теорему Эйлера об однородных функциях, получим интегральные вы-

ражения:

$$U = TS - pV + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \ldots + \mu_k n_k, \qquad \text{(VI.20)}$$

$$H = TS + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \ldots + \mu_k n_k, \qquad \text{(VI.21)}$$

$$F = -pV + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \ldots + \mu_k n_k, \qquad \text{(VI.22)}$$

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \ldots + \mu_k n_k = \sum_{i=1}^{k} \mu_i n_i. \qquad \text{(VI.23)}$$

Эти формулы могут быть также получены путем интегрирования уравнений (VI.15)—(VI.18) при условии постоянства всех интенсивных свойств T, p, μ_1, μ_2, ..., μ_k. Так как интенсивные величины характеризуют состояние системы, интегрирование при указанном условии имеет смысл увеличения массы смеси без изменения ее состояния.

Согласно изложенному термодинамические свойства системы полностью определены, если, например, известна функция $G(T, p; n_1, n_2, \ldots, n_k)$. Из (VI.23) следует, что термодинамические свойства системы однозначно определены, если химические потенциалы μ_i всех k компонентов системы известны как функции независимых переменных T, p, n_1, n_2, ..., n_k. Эти k химических потенциалов связаны между собой и с другими термодинамическими параметрами соотношениями, которые легко получить, пользуясь фундаментальными уравнениями (VI.15)—(VI.18). Так как G — функция состояния, а dG — полный дифференциал, то отсюда следует, что для любой пары компонентов справедливо так называемое соотношение взаимности:

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}\right)_{T,\, p,\, n_1, \ldots, n_{i-1}, n_{i+1}, \ldots, n_k} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,\, p,\, n_1, \ldots, n_{j-1}, n_{j+1}, \ldots, n_k}. \qquad \text{(VI.24)}$$

Используя теорему Коши, на основании (VI.19), (V.30) и (V.31) легко убедиться, что

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,\, n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,\, p,\, n_j} = -s_i, \qquad \text{(VI.25)}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,\, n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,\, p,\, n_j} = v_i, \qquad \text{(VI.26)}$$

где s_i и v_i — парциальные молярные энтропия и объем компонента i соответственно.

Характеристическая функция G определяется уравнением (V.68), дифференцирование которого по n_i при постоянных T, p, n_j дает

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,\, p,\, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,\, p,\, n_j} - T\left(\frac{dS}{\partial n_i}\right)_{T,\, p,\, n_j} \qquad \text{(VI.27)}$$

или в соответствии с (VI.19) и (VI.24)

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,\, p,\, n_j} + T\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,\, n}. \qquad \text{(VI.28)}$$

Отсюда

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i}{T}\right)\right]_{p,n_i} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_j} - \frac{\mu_i}{T^2} = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,\,p,\,n_j} = -\frac{h_i}{T^2}, \quad \text{(VI.29)}$$

где h_i — парциальная молярная энтальпия компонента i.

Аналогичное уравнение получаем, используя вместо термодинамического потенциала G характеристическую функцию F

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i}{T}\right)\right]_{V,\,n} = \frac{1}{T}\frac{\partial \mu_i}{\partial T} - \frac{\mu_i}{T^2} = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,\,V,\,n_j} = -\frac{u_i}{T^2}, \quad \text{(VI.30)}$$

где u_i — парциальная молярная внутренняя энергия компонента i.

Все уравнения (VI.24)—(VI.30) выведены для открытой системы. Поэтому термодинамическими методами нельзя вычислить значения s_i, h_i, u_i.

§ 3. Уравнение Гиббса — Дюгема

Если продифференцировать уравнение (VI.20) и учесть выражение (VI.15), то получим еще одно фундаментальное уравнение, впервые выведенное Гиббсом:

$$SdT - vdp + \sum_i^k n_i d\mu_i = 0. \quad \text{(VI.31)}$$

Это уравнение необычайно в том отношении, что независимыми переменными его являются интенсивные параметры: температура, давление, химические потенциалы μ_1, μ_2, ..., μ_k, а в качестве коэффициентов перед ними выступают экстенсивные величины S, V, n_i.

Для изменений, происходящих при постоянных температуре и давлении, на основании (VI.31) можно записать

$$\sum_i^k n_i d\mu_i = 0. \quad \text{(VI.32)}$$

Соотношение (VI.32) носит название *уравнения Гиббса — Дюгема.* Оно связывает друг с другом изменения химических потенциалов компонентов в изобарно-изотермическом процессе и имеет большое значение в термодинамике растворов.

Уравнение (VI.32) позволяет рассчитать для изобарно-изотермических процессов одно из $d\mu_i$, например $d\mu_1$, если известны остальные.

При постоянных T и p полный дифференциал $d\mu_i$ запишется таким образом:

$$d\mu_i = \sum_j \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,\,p,\,n_i} dn_j. \quad \text{(VI.33)}$$

Подставив (VI.33) в (VI.32), получим

$$\sum_i \sum_j n_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,\ p,\ n_{i \neq j}} dn_j = 0. \qquad \text{(VI.34)}$$

Так как последнее уравнение справедливо для любых значений dn_j, должно выполняться следующее условие:

$$\sum_i n_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,\ p,\ n_{i \neq j}} = 0, \qquad \text{(VI.35)}$$

что соответствует (I.64), если рассматривать μ_i как парциальную молярную величину.

Кроме того, соотношение взаимности (VI.24) позволяет вместо (VI.35) написать

$$\sum_i n_i \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}\right)_{T,\ p,\ n_{j \neq i}} = 0. \qquad \text{(VI.36)}$$

Свойства парциального молярного объема, рассмотренные в гл. I, полностью относятся и к химическим потенциалам.

Для двойной смеси, используя уравнение (VI.36), можно записать

$$n_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} = 0. \qquad \text{(VI.37)}$$

Здесь и до конца этого параграфа для удобства записи индексы у производных химических потенциалов опущены.

Выберем молярную долю второго компонента в качестве независимой переменной. Тогда

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} = \frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\frac{\partial x_2}{\partial n_2} = \frac{n_1}{n^2}\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} = \frac{x_1}{n}\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}. \qquad \text{(VI.38)}$$

Отсюда

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} = \frac{n}{x_1}\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2}. \qquad \text{(VI.39)}$$

После подстановки (VI.38) в (VI.37) будем иметь

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} = -\frac{n}{x_2}\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}. \qquad \text{(VI.40)}$$

Аналогично

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} = \frac{n}{x_1}\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}, \qquad \text{(VI.41)}$$

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} = -\frac{n}{x_2}\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1}. \qquad \text{(VI.42)}$$

На основании (VI.35), используя соотношения (VI.38) и (VI.41), легко убедиться, что

$$x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} = 0. \qquad \text{(VI.43)}$$

Очевидно, что для 1 моля смеси, приняв во внимание (VI.23), будем иметь следующее выражение для свободной энергии Гиббса:

$$g=\frac{G}{n}=\sum_{i}^{k} x_i\mu_i, \qquad \text{(VI.44)}$$

где g — свободная энергия Гиббса 1 моля смеси.

С помощью соотношений (VI.44) и (VI.43) легко убедиться, что для двойной системы справедливо также равенство

$$\frac{\partial g}{\partial x_2}=\mu_2-\mu_1. \qquad \text{(VI.45)}$$

В общем случае k-компонентной смеси

$$\frac{\partial G}{\partial x_i}=\mu_i-\mu_k, \qquad \text{(VI.46)}$$

где под k подразумевается компонент, молярная доля которого изменяется зависимо, т. е. находится из уравнения связи (I.2).

Дифференцируя (VI.45) по x_2, получим

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}=\frac{\partial\mu_2}{\partial x_2}-\frac{\partial\mu_1}{\partial x_2}.$$

Подставив в это выражение значение $\partial\mu_1/\partial x_2$ из (VI.43), найдем

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}=\frac{\partial\mu_2}{\partial x_2}\left(1+\frac{x_2}{x_1}\right) \qquad \text{(VI.47)}$$

или

$$\frac{\partial\mu_2}{\partial x_2}=x_1\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}. \qquad \text{(VI.48)}$$

Аналогичным образом

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial x_2}=-x_2\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}. \qquad \text{(VI.49)}$$

§ 4. Химический потенциал идеального газа и составляющей смеси идеальных газов

Уравнение (VI.26) для чистого вещества при условии постоянства температуры можно записать в следующем виде:

$$d\mu^0=Vdp, \qquad \text{(VI.50)}$$

где μ^0 — химический потенциал чистого вещества. Учитывая уравнение состояния идеального газа, на основании (VI.50) будем иметь

$$d\mu^0=RT\frac{dp}{p}=RTd\ln p. \qquad \text{(VI.51)}$$

Интегрируя при T=const, получим выражение для химического потенциала идеального газа

$$\mu^0=\mu^*(T)+RT\ln p, \qquad \text{(VI.52)}$$

где $\mu^*(T)$ — постоянная интегрирования, величина которой зависит от природы газа, а также от температуры. Из уравнения (VI.52) видно, что $\mu^*(T)$ представляет собой химический потенциал газа при данной температуре, когда давление его равно единице.

По определению, смесь газов в объеме V при температуре T называется идеальной, если ее свободная энергия Гельмгольца F равна сумме свободных энергий F_i, которые имели бы отдельные составляющие, при условии, что каждая из них занимает тот же самый объем при той же самой температуре:

$$F=\sum_i F(T,\ V,\ n_i)=\sum_i n_i f_i, \qquad \text{(VI.53)}$$

где f_i — молярная свободная энергия Гельмгольца; нижний индекс i относится к составляющей газовой смеси.

Приняв $V^0=1$, на основании (V.107) легко убедиться, что для 1 моля идеального газа

$$f=f^*(T)-RT\ln v, \qquad \text{(VI.54)}$$

где $f^*(T)$ — постоянная интегрирования, не зависящая от объема, но являющаяся функцией температуры.

После подстановки выражения (VI.54) в (VI.53) получим

$$F=\sum_i n_i f_i=\sum_i n_i\left[f^*_i(T)-RT\ln\frac{V}{n_i}\right]. \qquad \text{(VI.55)}$$

Дифференцирование (VI.55) по n_i приводит к следующему выражению для химического потенциала составляющей смеси идеальных газов:

$$\mu_i=\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,\ V,\ n_j}=f^*_i(T)+RT\left(1+\ln\frac{n_i}{V}\right). \qquad \text{(VI.56)}$$

Химический потенциал составляющей газовой смеси можно выразить также через парциальное давление. На основании (VI.55) при учете (V.23) убедимся, что смесь идеальных газов подчиняется тому же самому уравнению состояния, что и чистые газы.

Приняв во внимание (I.30), на основании (VI.56) можно записать

$$\mu_i=\mu^*_i(T)+RT\ln p_i. \qquad \text{(VI.57)}$$

В этом уравнении $\mu^*_i(T)$ определяется из выражения

$$\mu^*_i(T)=f^*_i(T)+RT(1-\ln RT), \qquad \text{(VI.58)}$$

зависит только от температуры и совпадает с определяемой (VI.52) функцией $\mu^*(T)$ для чистого компонента i.

Если вещество i является единственным компонентом системы, то p_i равно общему давлению и (VI.57) совпадает с (VI.52). Заменив p_i в (VI.57) на px_i, получим

$$\mu_i=\mu^0_i(T,\ p)+RT\ln x_i, \qquad \text{(IV.59)}$$

где

$$\mu^0_i(T,\ p)=\mu^*_i(T)+RT\ln p \qquad \text{(VI.60)}$$

есть химический потенциал чистого газа при температуре T и давлении p.

Формально вид уравнений (VI.52), (VI.57) и (VI.59) можно сохранить и в том случае, если свойства газа не позволяют рассматривать его как идеальный (обычно с этим приходится сталкиваться при повышенных давлениях и пониженных температурах).

Запишем для любого реального газа уравнение, аналогичное (VI.52):

$$\mu=\mu^*(T)+RT\ln\varphi(T,\ p), \qquad \text{(VI.61)}$$

где $\mu^*(T)$ — та же самая функция, что и для идеального газа. Функция φ, называемая *фугитивностью* (от англ. fugacity — летучесть), вследствие межмолекулярных взаимодействий в реальном газе зависит как от температуры T, так и от давления p. Заслуга введения фугитивности принадлежит Льюису (1901). Форма уравнения (VI.61) имеет то преимущество, что химический потенциал реального газа с помощью фугитивности записывается точно так же, как и для идеального газа, только p заменяется на φ. Отметим, что φ, подобно p, является интенсивной переменной. При достаточно низких давлениях все газы идеальны и фугитивность равна давлению.

По аналогии с (VI.57) запишем для смеси реальных газов

$$\mu_i=\mu^*_i(T)+RT\ln\varphi_i, \qquad \text{(VI.62)}$$

где $\mu^*_i(T)$ — та же функция, что и для идеальных газов, а все эффекты межмолекулярного взаимодействия включены в фугитивности φ_i, являющиеся, таким образом, функциями температуры T и парциальных давлений. Уравнение (VI.62) определяет функцию φ_i. Это уравнение, как и ранее, сохраняет общую форму уравнения для смеси идеальных газов, но парциальные давления в нем заменены на фугитивности.

Распространяя уравнение (VI.59) на реальные газы, запишем

$$\mu_i=\mu^0_i(T,\ p)+RT\ln a_i, \qquad \text{(VI.63)}$$

где $\mu^0_i(T,\ p)$ — та же функция, что и в уравнении (VI.59).

Все эффекты, связанные с межмолекулярным взаимодействием, включаются, таким образом, в функцию $a_i(T,\ p,\ n_1,\ \ldots,\ n_k)$, названную Льюисом активностью компонента i.

При уменьшении общего давления активность каждого компонента стремится к его молярной доле:

$$\lim_{p\to 0}\frac{a_i(T,\ p,\ n_1,\ \ldots,\ n_k)}{x_i}=1. \qquad \text{(VI.64)}$$

Следует отметить, что a_i, подобно x_i, является интенсивной величиной. Введем понятие коэффициента активности, определяя эту величину соотношением

$$\gamma_i=\frac{a_i}{x_i}. \qquad \text{(VI.65)}$$

Коэффициент активности γ_i обладает следующим свойством:

$$\lim_{p\to 0}\gamma_i = 1. \qquad \text{(VI.66)}$$

В смеси идеальных газов все коэффициенты активности равны единице. Значения $1-\gamma_i$ или $\ln\gamma_i$ можно, следовательно, использовать как меру отклонений от законов идеальных газов.

Связь между фугитивностью и коэффициентом активности устанавливается, очевидно, соотношением

$$\gamma_i = \varphi_i / p_i, \qquad \text{(VI.67)}$$

вытекающим из (VI.60) и (VI.63). Действительно, сочетание этих уравнений приводит к

$$\mu_i = \mu^*_i(T) + RT\ln p + RT\ln x_i\gamma_i, \qquad \text{(IV.68)}$$

откуда

$$\mu_i = \mu^*_i(T) + RT\ln p_i\gamma_i. \qquad \text{(VI.69)}$$

Сравнивая (VI.69) с (VI.62), приходим к (VI.67).

ГЛАВА VII

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО СРОДСТВА

§ 1. Степень завершенности физико-химического процесса

Рассмотрение сложных систем, в которых могут протекать различные химические превращения, сопровождающиеся изменением состава, требует введения новых переменных, характеризующих эти изменения. Учитывая, что химические превращения такого типа протекают во времени и, следовательно, в каждый данный момент система характеризуется определенным набором концентраций реагирующих веществ и продуктов реакции, целесообразно дать количественные критерии изменения состава в зависимости от времени течения процесса, характеризующие степень его завершенности.

Химическая переменная. В качестве меры, определяющей, какая доля исходных веществ прореагировала, де Донде был введен параметр ε, изменяющийся от 0 до 1. Его называют химической переменной, или просто координатой реакции, или числом пробегов реакции, или степенью продвижения реакции.

Из закона определенных соотношений следует, что изменения количеств реагирующих веществ (в молях) пропорциональны стехиометрическим коэффициентам реакции. Запишем уравнение реакции в общем виде:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_j A_j = \nu'_{j+1} A'_{j+1} + \nu'_{j+2} A'_{j+2} + \ldots + \nu'_k A'_k. \qquad \text{(VII.1)}$$

Согласно определению химической переменной

$$\left.\begin{aligned} n_1 - n^0_1 &= -\nu_1\varepsilon \\ &\cdots\cdots\cdots \\ n_j - n^0_j &= -\nu_j\varepsilon \\ n'_{j+1} - n'^0_{j+1} &= \nu'_{j+1}\varepsilon \\ &\cdots\cdots\cdots \\ n'_k - n'^0_k &= \nu'_k\varepsilon \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII.2)}$$

где n^0_i — число молей i-го вещества в нулевой момент времени, когда химическая переменная ε равна нулю.

Начальное состояние, таким образом, определяется соотношением $\varepsilon=0$. Состоянию с $\varepsilon=1$ соответствует превращение $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_j$ молей $A_1, A_2, \ldots, A_j$ в $\nu'_{j+1}, \nu'_{j+2}, \ldots, \nu'_k$ молей $A'_{j+1}, A'_{j+2}, \ldots, A'_k$. Если система перешла из состояния $\varepsilon=0$ в состояние $\varepsilon=1$, говорят, что прошел один пробег реакции.

Из (VII.2) следует, что в закрытой системе, в которой протекает только одна реакция, переменные $n_1, n_2, \ldots, n_k$ можно заменить переменными ε и $n^0_1, n^0_2, \ldots, n^0_k$. При заданных $n^0_1, n^0_2, \ldots, n^0_k$ термодинамическое состояние системы определяется, таким образом, двумя физическими переменными (например, T и p) и одной химической переменной ε.

Уравнение (VII.2) можно продифференцировать по времени. Помня, что исходные числа молей постоянны, получим

$$\left.\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -\nu_1\frac{d\varepsilon}{dt} \\ &\cdots\cdots\cdots \\ \frac{dn_j}{dt} &= -\nu_j\frac{d\varepsilon}{dt} \\ \frac{dn'_{j+1}}{dt} &= \nu'_{j+1}\frac{d\varepsilon}{dt} \\ &\cdots\cdots\cdots \\ \frac{dn'_k}{dt} &= \nu'_k\frac{d\varepsilon}{dt} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII.3)}$$

или

$$d\varepsilon = \frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{dn_1}{-\nu_1} = \ldots = \frac{dn_j}{-\nu_j} = \frac{dn'_{j+1}}{\nu'_{j+1}} = \ldots = \frac{dn'_k}{\nu'_k}, \qquad \text{(VII.4)}$$

Уравнение (VII.4) дает возможность рассчитать величину химической переменной. Из него же ясен и ее физический смысл.

Степень превращения. Полноту превращения термодинамического процесса, связанного с изменением состава, можно выразить также с помощью другой важной величины — степени превращения. Степень превращения представляет собой долю любого реагента, например A_1, находящегося в левой стороне уравнения реакции (VII.1), которая превращается к моменту достижения равновесия при данных условиях. Очевидно, чем больше эта величи-

на, тем полнее протекает реакция. Если степень превращения вещества A_1 обозначить через β_1, то можно записать

$$\beta_1 = \frac{n_1 - n^0_1}{n^0_1} = \frac{dn_1}{n^0_1}. \qquad \text{(VII.5)}$$

Из соотношений (VII.4) и (VII.5) имеем

$$dn_i = -dn_1 \frac{\nu_i}{\nu_1} = -n^0_1 \beta_1 \frac{\nu_i}{\nu_1}. \qquad \text{(VII.6)}$$

В уравнении (VII.6) стоит знак минус, так как число молей вещества A_1 уменьшается ($dn_1 < 0$). Если степень превращения рассматривать в отношении вещества, находящегося в правой части уравнения реакции (например, A'_{j+1}), то знак будет положительным, ибо для этого вещества $dn'_{j+1} > 0$.

Число молей вещества i в равновесной смеси равно $n_i = n^0_i + dn_i$. Отсюда, подставляя dn_i из уравнения (VII.6), запишем

$$n_i = n^0_i - n^0_1 \beta_1 \frac{\nu_i}{\nu_1} = n^0_1 \left(\frac{n^0_i}{n^0_1} - \beta_1 \frac{\nu_i}{\nu_1} \right). \qquad \text{(VII.7)}$$

Соотношение (VII.7) дает возможность легко рассчитать молярные доли всех участников рассматриваемого физико-химического процесса, связанного с изменением состава.

Степень диссоциации. Степень завершенности процесса может быть выражена также с помощью другой характеристики — степени диссоциации. Степень диссоциации α — это отношение числа продиссоциированных молей вещества к моменту равновесия к общему числу молей данного вещества перед диссоциацией, т. е. доля вещества, которая продиссоциировала к моменту равновесия,

$$\alpha_i = \frac{dn_i}{n^0_1}. \qquad \text{(VII.8)}$$

При записи реакции диссоциации в левой части уравнения реакции стоит только диссоциирующее вещество. Следовательно, степень диссоциации является степенью превращения диссоциирующего вещества в реакции диссоциации; т. е. $\alpha = \beta$. Поэтому по аналогии с уравнением (VII.7) число молей любого вещества в равновесной смеси

$$n_i = n^0_1 \left(\frac{n^0_i}{n^0_1} - \alpha \frac{\nu_i}{\nu_1} \right), \qquad \text{(VII.9)}$$

где индекс 1 относится к диссоциирующему веществу. Если в исходной смеси число молей продуктов диссоциации равнялось нулю, т. е. $n^0_i = 0$, то для образующихся веществ

$$n_i = -n^0_1 \alpha \frac{\nu'_k}{\nu_1} = n^0_1 \alpha \left| \frac{\nu'_k}{\nu_1} \right|.$$

Отсюда общее число молей в равновесной смеси

$$\Sigma n_i = n^0_1 (1 - \alpha) + \sum_k n^0_1 \alpha \left| \frac{\nu'_k}{\nu_1} \right| = n^0_1 \left(1 - \alpha + \sum_k \left| \frac{\nu'_k}{\nu_1} \right| \alpha \right).$$

Понятия «химическая переменная» и «степень превращения» применимы к рассмотрению любого физико-химического процесса, связанного с изменением состава; понятие «степень диссоциации» применимо только для реакции диссоциации. Понятие «химическая переменная» не связано с определенным веществом, участвующим в реакции, и может рассматриваться как более общее.

Величины ε, β и α, выражающие степень завершенности процессов, связаны между собой. Характер связи можно установить следующим образом. Относя уравнение (VII.4) к веществу A_1 и сравнивая с уравнением (VII.5), можно записать

$$\beta_1 = \left| d\varepsilon \frac{\nu_1}{n^0_1} \right|. \qquad \text{(VII.10)}$$

Относя уравнение (VII.4) к диссоциирующему веществу и сравнивая с уравнением (VII.8), получим

$$\alpha_i = \left| d\varepsilon \frac{\nu_i}{n^0_i} \right|. \qquad \text{(VII.11)}$$

Наконец, выражая $d\varepsilon$ из уравнений (VII.10) и (VII.11) и приравнивая полученные результаты, можно получить

$$\alpha_i = \left| \beta_1 \frac{n^0_1 \nu_i}{n^0_i \nu_1} \right|. \qquad \text{(VII.12)}$$

Так как $\alpha_i = \beta_i$, то последняя зависимость выражает также связь степени превращения одного из реагирующих веществ со степенью превращения другого. Иногда при анализе реакций диссоциации оперируют величиной $(1-\alpha)$, которую называют *степенью выхода.*

§ 2. Понятие термодинамического сродства. Мера сродства по Гиббсу и Гельмгольцу

Способность различных веществ вступать в химическое взаимодействие с образованием новых, отличающихся по своим качествам веществ была замечена очень давно и получила наименование *химического сродства.* Этот термин неудачен, так как не отражает действительного смысла обозначаемого им понятия, но он сохранился до наших дней. В настоящее время под химическим сродством понимают совокупность химических и физических условий, которая в данной системе создает возможность протекания физико-химического процесса, связанного с изменением состава.

Чтобы связать понятие сродства с какой-либо конкретной количественной характеристикой, определяющей интенсивность данного процесса, а также направление, в котором этот процесс должен протекать, нужен критерий, который мог бы служить мерой сродства. Он был найден далеко не сразу.

Еще Венцель (1777) предположил, что скорость реакции пропорциональна сродству. Исследование химического сродства с точки зрения энергетики было впервые произведено в середине прошлого века Томсоном (1853), а вслед

за ним Бертло (1867), который связал сродство с принципом максимальной работы. Однако Бертло ошибочно отождествил максимальную работу с теплотой реакции и свое основное положение сформулировал так: «Всякое химическое изменение, совершающееся без вмешательства посторонней энергии, направлено к получению тела или системы тел, которая выделяет наибольшее количество тепла».

Этот принцип Бертло, названный им *принципом максимальной работы* и высказанный как общий закон, выполняется не во всех случаях. Во-первых, существуют реакции, которые действительно протекают сами собой с выделением теплоты (экзотермические реакции), но вместе с тем известны и реакции, которые также протекают сами собой, но сопровождаются поглощением теплоты (эндотермические реакции). Во-вторых, следуя этому принципу, мы должны были бы ожидать, что всякая экзотермическая реакция всегда должна осуществляться до конца; между тем, как известно, все химические реакции обратимы и идут до наступления химического равновесия между исходными веществами и продуктами реакции.

Существенная роль в выяснении ограниченности принципа Бертло принадлежит Д. И. Менделееву (1875) и особенно Л. А. Потылицыну (1874). Однако нельзя отрицать, что принцип Бертло является весьма полезным правилом, которое выполняется при сравнительно низких и самых низких температурах, для которых, как мы увидим дальше, величины A^* и Q совпадают в большей или меньшей степени.

Окончательное выяснение проблемы сродства было осуществлено с помощью термодинамики. Итак, опыт свидетельствует о бесспорном существовании каких-то сил, вызывающих взаимодействие, каким бы образом мы ни объясняли их природу. Современная теория не делает попыток ответить на вопрос о природе сродства, а ограничивается указанием способа его измерения, т. е. определяет методы его количественной оценки. Начало современной теории термодинамического сродства положили Гиббс (1876) и Гельмгольц (1884). Голландский физико-химик Вант-Гофф (1885) развил вопрос о термодинамической мере сродства и облек его в математическую форму.

Заметим прежде всего, что во многих случах мы можем заставить реакцию идти в том или другом направлении в зависимости от температуры; отсюда следует что химическое сродство есть функция температуры, и, если мы желаем говорить об определенном значении химического сродства, мы должны рассматривать изотермическую систему, т. е. должны представить себе, что данная система находится в термостате при определенной температуре. Но мы видели, что в замкнутой системе ($dU=0$) всякий реальный самопроизвольно протекающий изотермический процесс сопровождается ростом энтропии и соответственно уменьшением свободной энергии: $dU=dF+TdS=0$ или $TdS=-dF$. Только по достижении состояния, отвечающего максимуму энтропии или же минимуму свободной энергии, прекращается течение самопроизвольного процесса. Следовательно, химическая реакция сопровождается ростом энтропии, или же, что то же самое, уменьшением работоспособности, уменьшением свободной энергии системы. Когда энтропия достигает максимума, а свободная энергия системы — минимума, прекращается и химический процесс, исчерпывается химическое сродство.

Таким образом, с точки зрения второго начала термодинамики и рост энтропии, и убыль свободной энергии представляют собой меру сродства химической реакции. Отсюда и вытекает принцип, установленный Вант-Гоффом, что за меру химического сродства следует принять величину свободной энергии, точнее говоря, разность свободных энергий системы до и после реакции, рассчитанную на определенную массу (грамм, моль) реагирующих веществ. При наступлении равновесия эта разность доходит до минимума, а именно, принимает значение, равное нулю: в этот момент свободные энергии одинаковых масс веществ до и после реакции равны между собой.

В тех случаях, когда реакция происходит не в замкнутом сосуде, т. е. не при постоянном объеме, а при постоянном давлении, в качестве меры химического сродства пользуются убылью свободной энергии Гиббса ($-dG$).

Таким образом, термодинамические потенциалы F и G удовлетворяют всем требованиям, которые могут быть предъявлены к величине, характеризующей химическое сродство:

1) ΔF и ΔG не зависят от пути, по которому протекает реакция, а зависит от свойств реагентов и от их состояния;

2) знак ΔF или ΔG определяет направление процесса;

3) при равновесии ΔF или ΔG минимальны, т. е. самопроизвольные изменения в системе исключаются.

Поскольку мерой химического сродства отдельных реагентов друг к другу является уменьшением их свободной энергии в результате химического взаимодействия, постольку задача сводится прежде всего к изысканию возможности измерения убыли свободной энергии.

Соотношение (V.55) при T=const и V=const говорит о том, что убыль свободной энергии равна максимальной работе обратимо идущего при постоянной температуре процесса. Значит, для нахождения работы сил сродства необходимо провести процесс обратимым путем, изотермически, чтобы при этом могла совершиться максимальная работа.

На основании (V.61) приходим к выводу, что при T=const и p=const мерой сродства будет служить максимальная полезная работа.

Решение проблемы об истинной мере сродства создает возможность дать верную оценку принципа Бертло. Последнее имеет большое практическое значение, так как гораздо легче определить ΔH реакции, чем ΔG. Из уравнения (V.64), связывающего ΔG и ΔH, следует, что принцип Бертло строго справедлив в двух частных случаях:

1) при $\Delta S=0$, т. е. когда в соответствии с уравнением $(\partial \Delta G/\partial T)_p=-\Delta S$, вытекающим из (V.30), максимальная полезная работа не зависит от температуры;

2) при $T=0$; чем ближе T к абсолютному нулю, тем точнее величина ΔH соответствует величине ΔG и тем вероятнее такое направление процесса, при котором теплота будет выделяться.

В сущности, достаточно, чтобы величина ΔS и T были невелики, но не равны нулю, т. е. если $T\Delta S$ будет мало, знаки ΔH и ΔG совпадут. Действительно, при очень низких температурах самопроизвольно протекают обычно экзотермические процессы. Поэтому при низких температурах принцип Бертло может

служить простым и достаточно надежным, хотя бы в первом приближении, критерием возможности протекания процесса, причем он особенно надежен для реакций в конденсированных системах, где значение ΔS невелико. Таким образом, при низких температурах принцип Бертло действительно оправдывает название прииципа максимальной работы. Опытные даиные указывают также на справедливость этого принципа при умеренных температурах (особенно для веществ с высокой температурой разложения). Это не является неожиданным, так как обычно применяемые температуры следует отнести, в сущности, к низким. Кроме того, для химических реакций часто и при умеренных температурах изменеиие эитропии невелико, и поэтому $\Delta H \gg T\Delta S$.

Для самопроизвольно протекающих эндотермических реакций и для неосуществимых (в данных условиях) экзотермическнх реакций ΔH и ΔG, однако, уже отличаются не только по порядку величины, но и по знаку. В первом случае $\Delta H > 0$, а $\Delta G < 0$, в последнем наоборот, т. е. наблюдается явное противоречие с принципом Бертло.

Выражение термодинамического сродства через свободную энергию позволяет нам обобщить химические реакции, подводя под категорию реакций и многие физические процессы, и, в частности, изменения агрегатных состояний вещества. С химическими реакциями эти процессы имеют следующие общие черты: во-первых, в результате изменений агрегатных состояний получается вещество с другими физическими свойствами; во-вторых, эти процессы связаны с поглощением или выделением теплоты; в-третьих, как, например, при кристаллизации переохлажденной жидкости, мы имеем процесс, ведущий к устойчивому равновесию, причем в адиабатных условиях этот процесс, как показано, ведет к возрастанию энтропии, а в изотермических условиях, подобно химическим реакциям, сопровождается уменьшением свободной энергии. Мы можем, таким образом, изменение агрегатных состояний рассматривать как некоторый предельный случай химических реакций, когда количество другого реагирующего вещества равно нулю.

§ 3. Основы теории термодинамического сродства по де Донде—Пригожину

Методы анализа химического равновесия Гиббса и Вант-Гоффа — Нернста ограничены. Так, метод Гиббса, хотя он и дает принципиальную возможность рассмотрения любой проблемы, связанной с термодинамическим равновесием, но в применении к химическим реакциям ограничен, поскольку используемые в нем величины являются функциями состояния, относящимися либо к системе в целом (например, внутренняя энергия), либо к ее отдельным компонентам (химические потенциалы).

Ограниченность метода Вант-Гоффа — Нернста заключается в том, что применение величин, относящихся непосредственно к химической реакции (максимальная работа), приводит к неудобствам, связанным с тем, что указанные величины не являются функциями состояния системы в каждый данный момент времени, но зависят от условий течения реакции ($p = \text{const}$ или $V = \text{const}$), что приводит к неопределенностям. Методу Вант-Гоффа — Нернста, таким образом, недостает функции состояния, связанной непо-

средственно с химическою реакцией. Кроме того, в этом методе, по существу, рассматриваются только равновесные состояния и обратимые изменения, хотя такие величины, как теплота реакции, имеют ясный смысл лишь в том случае, когда химическая реакция в рассматриваемой системе протекает на определенную глубину за конечное время. Следовательно, реакцию в этом случае необходимо рассматривать как необратимое явление.

В серии работ, первая из которых появилась в 1920 г., де Донде развил новые представления в химической термодинамике, детально разработанные в дальнейшем И. Пригожиным, в которых сочетаются основные принципы методов Гиббса и Вант-Гоффа — Нернста. Рассматривая химическую реакцию как необратимый процесс, де Донде предложил подсчитывать компенсированную (по Клаузиусу) теплоту реакции (или, лучше сказать, обусловленное протеканием химической реакции возрастание энтропии) непосредственно в ходе течения реакции. Для этого он ввел химическое сродство A^* как новую функцию состояния. Получим здесь фундаментальное соотношение де Донде, которым он ввел эту функцию. Общее возрастание энтропии будем рассматривать в виде суммы двух членов, первый из которых dS_E связан с переносом тепла извне за некоторый интервал времени, а второй — dS_I, обусловлен необратимыми изменениями, происходящими внутри системы за счет протекания химической реакции. В результате

$$dS=dS_E+dS_I. \qquad \text{(VII.13)}$$

Учитывая, что при теплообмене с внешней средой в элементарном процессе переносится количество тепла dQ, имеем $dS_E=dQ/T$. Подставляя данное выражение в (VII.13), получим

$$dS=dQ/T+dS_I. \qquad \text{(VII.14)}$$

Сравнивая уравнения (VII.14), (IV.49) и (IV.50), можно записать

$$dS_I=dQ^*/T. \qquad \text{(VII.15)}$$

Для обратимых изменений внутри системы согласно второму закону термодинамики

$$dS_I=0. \qquad \text{(VII.16)}$$

Очевидно, для неизолированной системы поток энтропии dS_E может быть как положительным, так и отрицательным, и энтропия в целом может как возрастать, так и убывать. Однако обязательно положительным согласно второму началу термодинамики должно быть изменение энтропии dS_I, обусловленное протеканием необратимого процесса внутри системы:

$$dS_I>0. \qquad \text{(VII.17)}$$

Главная идея подхода де Донде заключается в том, что при рассмотрении химического процесса можно пойти дальше неравенств второго начала термодинамики и дать количественное определение возрастания энтропии непосредственно в ходе его течения.

Перейдем непосредственно к вычислению возрастания энтропии.

Рассмотрим однородную закрытую систему, в которой протекает одна химическая реакция. На основании (VII.2) все состояния этой системы могут быть описаны посредством трех переменных: T, p и ε. Ограничимся рассмотрением случая частичного равновесия. Примем, например, что тепловое и механическое равновесие системы с окружающей средой и между различными частями системы уже установилось, но в то же время равновесие еще не достигнуто по отношению к распределению вещества между компонентами, способными к химическому взаимодействию, или по отношению к распределению вещества между различными частями системы. Для описания этих процессов в качестве независимого параметра служит химическая переменная ε.

Возрастание энтропии в системах такого рода связано лишь с химическими реакциями, с переносом вещества из одной части системы в другую или вообще с любым процессом, который может быть описан посредством химической переменной ε.

Согласно принятому условию рассмотрения в системе возможно лишь одно изменение, характеризуемое в любой момент времени величиной ε. Пусть за время dt значение ε изменилось на величину $d\varepsilon$. Так как рассматриваемое изменение является единственным необратимым процессом в системе, то возрастание энтропии должно определяться только величиной $d\varepsilon$. Поэтому можно записать

$$TdS_I = dQ^* = A^* d\varepsilon \geqslant 0, \qquad \text{(VII.18)}$$

где, как и прежде, знак равенства соответствует равновесию, знак «больше» — самопроизвольному, т. е. неравновесному протеканию реакции. Отсюда

$$A^* = \frac{dQ^*}{d\varepsilon} = \frac{dS_I}{d\varepsilon} \geqslant 0. \qquad \text{(VII.19)}$$

Это и есть фундаментальное соотношение де Донде (1922), где функция состояния A^*, называется сродством реакции.

Как видно из (VII.19), при данной температуре величина сродства является мерой необратимости химической реакции, т. е. прироста энтропии на один акт превращения, выражаемый уравнением реакции. К неравенству де Донде (VII.18) можно также прийти другим путем. Рассмотрим систему, состояние которой полностью определяется переменными T, p и ε. В такой системе температура и давление должны быть однородными, в противном случае в число переменных, определяющих состояние системы, необходимо было бы включить не только величины T и p для какой-либо точки системы, но и их градиенты по всей системе.

Покажем, что в рассматриваемой системе некомпенсированная теплота необходимо имеет форму (VII.18). Согласно (VII.2) для закрытой системы имеем

$$H = H(T, p, \varepsilon\, n^0_1, \ldots, n^0_k) = H(T, p, \varepsilon), \qquad \text{(VII.20)}$$

так как $n^0_1, \ldots, n^0_k$ — заранее заданные параметры. Отсюда полный дифференциал энтальпии запишется следующим образом:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\varepsilon} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\varepsilon} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p} d\varepsilon. \qquad \text{(VII.21)}$$

Подставляя (VII.21) в уравнение первого начала термодинамики (II.40), получим

$$dQ = c_{p,\varepsilon} dT + h_{T,\varepsilon} dp + h_{p,T} d\varepsilon, \qquad \text{(VII.22)}$$

где

$$c_{p,\varepsilon} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\varepsilon} \qquad \text{(VII.23)}$$

есть теплоемкость системы при постоянных давлении и составе;

$$h_{T,\varepsilon} = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\varepsilon} - V \qquad \text{(VII.24)}$$

есть скрытая теплота изменения давления при постоянных температуре и составе;

$$h_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p} \qquad \text{(VII.25)}$$

есть теплота реакции при постоянных T и p.

По аналогии с (VII.22) для некомпенсированной теплоты можно записать выражение

$$dQ^* = c^*_{p,\varepsilon} dT + h^*_{T,\varepsilon} dp + h^*_{T,p} d\varepsilon. \qquad \text{(VII.26)}$$

Сделаем следующее замечание. Переменные T, p и ε обладают совершенно различными свойствами. Температуру и давление в системе можно изменять во времени в соответствии с заданным законом. Вместе с тем контроль над переменной ε ограничен соотношением

$$\frac{d\varepsilon(t)}{dt} = w, \qquad \text{(VII.27)}$$

где w — скорость реакции. Это определение скорости реакции также принадлежит де Донде.

На основании (VII.26)

$$A^* = \frac{dQ^*}{d\varepsilon} = c^*_{p,\varepsilon} \frac{dT}{d\varepsilon} + h^*_{T,\varepsilon} \frac{dp}{d\varepsilon} + h^*_{T,p}, \qquad \text{(VII.28)}$$

где $c^*_{p,\varepsilon}$, $h^*_{T,\varepsilon}$ и $h^*_{T,p}$ — калорические коэффициенты при переменных T, p и ε в выражении для некомпенсированной теплоты соответственно.

Сформулируем следующее положение. *Функция A^* имеет одно и то же значение независимо от характера изменения температуры и давления в ходе реакции, т. е. является функцией состояния.*

Рассмотрим следующие возможные случаи.

1. При T=const и p=const имеем

$$\frac{dQ^*}{d\varepsilon}=h^*_{T,\,p}. \qquad \text{(VII.29)}$$

2. Если p=const, а T меняется произвольно, то величине dQ^* можно придать любое значение. В частности, величину dQ^* можно получить отрицательной, что противоречит второму закону. Следовательно, коэффициент при dT должен быть равен нулю, т. е.

$$c^*_{p,\,\varepsilon}=0. \qquad \text{(VII.30)}$$

3. Рассуждая аналогичным образом, приходим к выводу, что если в ходе реакции температура постоянна, а давление меняется произвольным образом, то необходимо, чтобы коэффициент при dp был равен нулю, т. е.

$$h^*_{T,\,\varepsilon}=0. \qquad \text{(VII.31)}$$

Таким образом, мы получили необходимые условия (VII.30) и (VII.31). Покажем теперь, что эти условия являются и достаточными. Введем в рассмотрение новые физические переменные x и y:

$$\left.\begin{aligned} x&=x(p,\,T,\,\varepsilon)\\ y&=y(p,\,T,\,\varepsilon)\end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII.32)}$$

таким образом, чтобы их частные производные по давлению и температуре не равнялись нулю:

$$\frac{\partial(x,\,y)}{\partial(p,\,T)}\neq 0.$$

Тогда выражение (VII.28) преобразуется к виду

$$\frac{dQ^*}{d\varepsilon}=\left[c^*_{p,\,\varepsilon}\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{y,\,\varepsilon}+h^*_{T,\,\varepsilon}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{y,\,\varepsilon}\right]\frac{dx}{d\varepsilon}+\left[c^*_{p,\,\varepsilon}\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_{x,\,\varepsilon}+\right.$$

$$\left.+h^*_{T,\,\varepsilon}\left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_{x,\,\varepsilon}\right]\frac{dy}{d\varepsilon}+\left[h^*_{T,\,p}+c^*_{p,\,\varepsilon}\left(\frac{\partial T}{\partial \varepsilon}\right)_{x,\,y}+h^*_{T,\,\varepsilon}\left(\frac{\partial p}{\partial \varepsilon}\right)_{x,\,y}\right] \qquad \text{(VII.33)}$$

или

$$\frac{dQ^*}{d\varepsilon}=q^*_{y,\,\varepsilon}\frac{dx}{d\varepsilon}+q^*_{x,\,\varepsilon}\frac{dy}{d\varepsilon}+h^*_{x,\,y}, \qquad \text{(VII.34)}$$

где $q^*_{y,\,\varepsilon}$, $q^*_{x,\,\varepsilon}$ и $h^*_{x,\,y}$ обозначают выражения в квадратных скобках уравнения (VII.33) соответственно.

Приняв во внимание (VII.30) и (VII.31), на основании (VII.34) легко убедиться, что

$$\left.\begin{aligned} q^*_{y,\,\varepsilon}&=0\\ q^*_{x,\,\varepsilon}&=0\end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII.35)}$$

и

$$A^*=\frac{dQ^*}{d\varepsilon}=h^*_{x,\,y}=h^*_{i,\,j}. \qquad \text{(VII.36)}$$

Согласно (VII.36) вводимая соотношением (VII.18) функция A^* не зависит от условий протекания рассматриваемого процесса и определяется только состоянием закрытой системы в данный момент времени. В общем случае

$$A=A(x, y, \varepsilon). \qquad \text{(VII.37)}$$

Из соотношений (VII.35) следует, что необходимые условия (VII.30), (VII.31) являются одновременно и достаточными.

Таким образом, для того, чтобы функция A^* являлась функцией состояния системы в данный момент времени и не зависела от характера происходящих в системе изменений, необходимо и достаточно, чтобы соблюдались равенства (VII.30), (VII.31). Необходимые и достаточные условия существования функции состояния A^* можно представить также в другой формулировке. Используя уравнение первого начала термодинамики (II.25) и соотношение (VII.17), для произвольного бесконечно малого изменения в закрытой системе получаем

$$dU=TdS-pdV-dQ^*. \qquad \text{(VII.38)}$$

Продифференцировав уравнение (V.27) и подставив в полученное выражение значение dU из (VII.38), получим

$$dG=-SdT+Vdp-dQ^*. \qquad \text{(VII.39)}$$

С помощью выражений (VII.39) и (VII.26) при учете (VII.30) и (VII.31), получим

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\,\varepsilon}=-S, \qquad \text{(VII.40)}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\,\varepsilon}=V. \qquad \text{(VII.41)}$$

Далее, приняв во внимание, что для закрытой системы

$$G=G(p, T, n_1, \ldots, n_k)=G(p, T, \varepsilon, n^0_1, \ldots, n^0_k)=G(p, T, \varepsilon), \qquad \text{(VII.42)}$$

легко убедиться, что соотношения (VII.40) и (VII.41) тождественны выражениям (V.30) и (V.31):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\varepsilon}=\left[\frac{\partial G(p, T, n_1, \ldots, n_k)}{\partial T}\right]_{p,\,n_1,\ldots,n_k}=-S(T, p, n_1, \ldots, n_k), \qquad \text{(VII.43)}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\varepsilon}=\left[\frac{\partial G(p, T, n_1, \ldots, n_k)}{\partial p}\right]_{T,\,n_1,\ldots,n_k}=V(T, p, n_1, \ldots, n_k). \qquad \text{(VII.44)}$$

Следовательно, при учете (VII.40) и (VII.41) необходимые и достаточные условия существования функции состояния A^* можно сформулировать следующим образом: если выполняются равенства (VII.43) и (VII.44), т. е. если существуют функции состояния S

и V в переменных T, p и $n_1, \ldots, n_k$, то это является необходимым и достаточным условием существования функции состояния A^*.

Отметим, что неравенство (VII.18) применимо также и к открытым системам. Для открытых систем поток энтропии dS_E наряду с членом dQ/T включает члены, связанные с переносом вещества. Выражение же для прироста энтропии за счет химических реакций внутри системы остается без изменений.

Согласно неравенству де Донде (VII.19) и определению скорости химической реакции (VII.27)

$$T\frac{dS_I}{dt}=\frac{dQ^*}{dt}=A^*\frac{d\varepsilon}{dt}=A^*w\geqslant 0, \qquad \text{(VII.45)}$$

где $dt>0$.

1. Если реакция необратима, то $dQ^*>0$. В этом случае

$$A^*w>0. \qquad \text{(VII.46)}$$

Отсюда можно вывести такие общие заключения о соотношении сродства и скорости реакции:

а) если $A^*>0$, $w>0$, то реакция протекает слева направо;

б) если $A^*<0$, $w<0$, то реакция протекает справа налево.

И наоборот, если реакция протекает слева направо, то сродство положительно; если реакция протекает справа налево — сродство отрицательно.

2. Если реакция обратима, $dQ^*=0$. Тогда

$$A^*w=0, \qquad \text{(VII.47)}$$

а) если $A^*=0$ и $w=0$, то говорят, что система находится в состоянии истинного равновесия;

б) если $A^*\neq 0$, а $w=0$, то система находится в состоянии ложного или метастабильного равновесия. В этом случае реакция в системе не протекает, хотя сродство реакции и отлично от нуля. Например, водород не взаимодействует с кислородом при обычной температуре, хотя сродство реакции велико, что можно показать, введя в смесь катализатор или инициируя реакцию с помощью искры.

Очевидно, что равенство (VII.47) не может включать случай, когда $A^*=0$, а $w\neq 0$, который соответствует обратимому протеканию химической реакции с конечной скоростью, что невозможно.

Таким образом, сродство имеет тот же знак, что и скорость реакции, и при сродстве, равном нулю, скорость реакции также равна нулю. Обратное утверждение, однако, несправедливо.

Отвлекаясь от случая ложного равновесия, мы видим, что равенство

$$A^*=0 \qquad \text{(VII.48)}$$

является необходимым и достаточным условием равновесия химической реакции.

В координатах T, p, ε условие равновесия $A^*(T, p, \varepsilon)=0$ определяет для каждой пары значений T и p равновесное значение ε.

Используя (VII.38) аналогично тому, как было получено выражение (VII.39), будем иметь

$$dH = TdS + Vdp - dQ^*, \qquad \text{(VII.49)}$$

$$dF = -SdT - pdV - dQ^*. \qquad \text{(VII.50)}$$

На основании (VII.38), (VII.39), (VII.49), (VII.50) и формулы (VII.18) для некомпенсированной теплоты приходим к следующим уравнениям:

$$dU = TdS - pdV - A^*d\varepsilon, \qquad \text{(VII.51)}$$

$$dH = TdS + Vdp - A^*d\varepsilon, \qquad \text{(VII.52)}$$

$$dF = -SdT - pdV - A^*d\varepsilon, \qquad \text{(VII.53)}$$

$$dG = -SdT + Vdp - A^*d\varepsilon. \qquad \text{(VII.54)}$$

Из этих соотношений особо выделим следующие уравнения, связывающие сродство с термодинамическими потенциалами:

$$A^* = -\left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{S,p} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p}. \qquad \text{(VII.55)}$$

Термодинамические потенциалы U, H, F и G — функции состояния системы, свойства системы. Функцией состояния системы, свойством системы является и степень превращения ε. Поэтому все производные в уравнении (VII.55) суть функции состояния и определяют свойства системы, независимо от того, каким путем протекала химическая реакция — обратимым или необратимым.

На основании (VII.55) условие равновесия (VII.48) можно представить через термодинамические потенциалы следующим образом:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p} = 0. \qquad \text{(VII.56)}$$

Как было показано, для реакции, протекающей самопроизвольно слева направо, $A^* > 0$ и $d\varepsilon$ положительно (в этом случае ε увеличивается). Тогда из (VII.51)—(VII.54) приходим к следующим неравенствам:

$$(dU)_{S,V} = -A^*d\varepsilon < 0; \quad (dF)_{T,V} = -A^*d\varepsilon < 0;$$
$$(dH)_{S,p} = -A^*d\varepsilon < 0; \quad (dG)_{T,p} = -A^*d\varepsilon < 0. \qquad \text{(VII.57)}$$

Условия равновесия (VII.56) и самопроизвольного протекания процесса (VII.57) справедливы лишь при строгом постоянстве определенных параметров состояния. Равенство (VII.48) и неравенство (VII.18) в этом смысле являются более общими, так как они выполняются при любых условиях протекания химического процесса. В этом заключается основная характерная особенность новой функции состояния A^*, оправдывающая ее введение в химическую термодинамику.

Из уравнения (VII.55) следует, что при равновесии ($A^* = 0$) значения термодинамических потенциалов U, H, F и G, как функ-

ции при постоянных параметрах S и V, S и p, T и V, p и T, соответственно проходят через минимум.

Слева от минимума производные $(\partial U/\partial\varepsilon)_{S,V}$, $(\partial H/\partial\varepsilon)_{S,p}$, $(\partial F/\partial\varepsilon)_{T,V}$ и $(\partial G/\partial\varepsilon)_{T,p}$ отрицательны, а величина A^* положительна и прямая реакция протекает самопроизвольно ($d\varepsilon>0$), в то время как вправо от минимума величина A^* отрицательна и самопроизвольно протекает уже обратная реакция.

Учитывая значения первых производных термодинамических потенциалов согласно (V.4), (V.5), (V.14), (V.15), (V.22), (V.23), (V.30), (V.31), записанных в форме, аналогичной (VII.40) и (VII.41) при учете (VII.55), и беря вторые производные по соответствующим параметрам состояния аналогично тому, как это делалось при выводе соотношений Максвелла, получим группу уравнений, определяющих частные производные термодинамического сродства:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial\varepsilon}\right)_{S,V}&=-\left(\frac{\partial A^*}{\partial S}\right)_{V,\varepsilon}\\ \left(\frac{\partial p}{\partial\varepsilon}\right)_{S,V}&=\left(\frac{\partial A^*}{\partial V}\right)_{S,\varepsilon}\end{aligned}\right\}\quad\text{(VII.58)}\qquad \left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial\varepsilon}\right)_{T,V}&=\left(\frac{\partial A^*}{\partial T}\right)_{V,\varepsilon}\\ \left(\frac{\partial p}{\partial\varepsilon}\right)_{T,V}&=\left(\frac{\partial A^*}{\partial V}\right)_{T,\varepsilon}\end{aligned}\right\}\quad\text{(VII.59)}$$

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial\varepsilon}\right)_{S,p}&=\left(\frac{\partial A^*}{\partial S}\right)_{p,\varepsilon}\\ \left(\frac{\partial V}{\partial\varepsilon}\right)_{S,p}&=-\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{S,\varepsilon}\end{aligned}\right\}\quad\text{(VII.60)}\qquad \left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial\varepsilon}\right)_{T,p}&=\left(\frac{\partial A^*}{\partial T}\right)_{p,\varepsilon}\\ \left(\frac{\partial V}{\partial\varepsilon}\right)_{T,p}&=-\left(\frac{\partial A^*}{\partial p}\right)_{T,\varepsilon}\end{aligned}\right\}\quad\text{(VII.61)}$$

Последние соотношения весьма часто используются. Выражение (VII.61) можно также переписать в виде

$$\left(\frac{\partial A^*}{\partial T}\right)_{p,\varepsilon}=\left(\frac{\partial S}{\partial\varepsilon}\right)_{T,p}=\sum_i\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p}\frac{\partial n_i}{\partial\varepsilon}=\sum_i\nu_i s_i,\qquad\text{(VII.62)}$$

$$\left(\frac{\partial A^*}{\partial p}\right)_{T,\varepsilon}=-\left(\frac{\partial V}{\partial\varepsilon}\right)_{T,p}=-\sum_i\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T}\frac{\partial n_i}{\partial\varepsilon}=-\sum_i\nu_i v_i,\qquad\text{(VII.63)}$$

где $(\partial S/\partial\varepsilon)_{T,p}$ и $(\partial V/\partial\varepsilon)_{T,p}$ — изменение энтропии и объема системы соответственно в результате протекания реакции при постоянных T и p.

Как видно, если в результате протекания реакции при постоянных температуре и давлении объем системы увеличивается, то повышение давления приводит к уменьшению термодинамического сродства. Уравнение (VII.55) позволяет выразить сродство в виде функции химических потенциалов. Из (VII.55) имеем

$$A^*=-\left(\frac{\partial G}{\partial\varepsilon}\right)_{p,T}=-\sum_i\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T}\frac{\partial n_i}{\partial\varepsilon}=-\sum_i\nu_i\mu_i.\qquad\text{(VII.64)}$$

Ранее мы постулировали, что химическое сродство A^* не зависит от условий протекания рассматриваемого процесса. Например, если через (x, y), (x', y') обозначить различные физические пере-

менные, то справедлива следующая связь:

$$A^* \equiv A^*(x, y, n_1, \ldots, n_k) = A^{*\prime}(x', y', n_1, \ldots, n_k). \quad \text{(VII.65)}$$

С другой стороны, в соответствии с определением химического потенциала имеем

$$\mu_i \equiv \mu_i(x, y, n_1, \ldots, n_k) = \mu'_i(x', y', n_1, \ldots, n_k). \quad \text{(VII.66)}$$

Учитывая соотношение (VII.64), следует отметить, что равенство (VII.65) вытекает непосредственно из (VII.66).

Сродство — однородная функция нулевого порядка по переменным $n_1, \ldots, n_k$. Следовательно, согласно теореме Эйлера

$$\sum_i n_i \left(\frac{\partial A^*}{\partial n_i}\right)_{p,T} = 0.$$

Парциальное молярное сродство $\bar{A}_i$ компонента i определяется выражением

$$\bar{A}_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}. \quad \text{(VII.67)}$$

Таким образом, можно записать

$$\mu_i = -\bar{A}_i \quad \text{(VII.68)}$$

и

$$A^* = \sum_i \nu_i \bar{A}_i = -\sum_i \nu_i \mu_i. \quad \text{(VII.69)}$$

На основании (VII.64), (VI.25), (VI.26) и (VI.29) получим следующие выражения:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial A^*}{\partial T}\right)_{p,n} &= -\sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n} = \sum_i \nu_i s_i \\ \left(\frac{\partial A^*}{\partial p}\right)_{T,n} &= -\sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n} = -\sum_i \nu_i v_i \\ \left[\frac{\partial (A^*/T)}{\partial T}\right]_{p,n} &= -\sum_i \nu_i \left[\frac{\partial (\mu_i/T)}{\partial T}\right]_{p,n} = \frac{1}{T^2}\sum_i \nu_i h_i \end{aligned}\right\} \quad \text{(VII.70)}$$

Первые два уравнения из (VII.70) аналогичны выражения (VII.62) и (VII.63). Используя соотношения (V.19) и (V.68) с учетом (VII.55), легко получить следующие формулы:

$$-A^* = \left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V} \quad \text{(VII.71)}$$

и

$$-A^* = \left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{p,T} - T\left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon}\right)_{p,T}, \quad \text{(VII.72)}$$

которые связывают сродство с тепловым эффектом процесса. Из приведенных уравнений видно, что при достаточно низких темпе-

ратурах тепловой эффект процесса становится равным сродству. Это имеет место при условии, если

$$\left|\left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V}\right| \gg T\left|\left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V}\right| \qquad \text{(VII.73)}$$

или

$$\left|\left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{p,T}\right| \gg T\left|\left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon}\right)_{p,T}\right|. \qquad \text{(VII.74)}$$

В этом случае сродство и тепловой эффект реакции имеют противоположный знак и экзотермические реакции $(\partial U/\partial \varepsilon)_{T,V}<0$ или $(\partial H/\partial \varepsilon)_{p,T}<0$ протекают самопроизвольно.

Исключим производную $(\partial S/\partial \varepsilon)$ из уравнений (VII.71) и (VII.72). Подставляя первое уравнение из (VII.59) в (VII.71), получим

$$-A^* = \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial A^*}{\partial T}\right)_{V,\varepsilon}. \qquad \text{(VII.75)}$$

После несложных преобразований выражение (VII.75) приобретает вид

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A^*}{T}\right)\right]_{V,\varepsilon} = \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V}. \qquad \text{(VII.76)}$$

Подобным же образом с помощью первого уравнения из (VII.61) будем иметь

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A^*}{T}\right)\right]_{p,\varepsilon} = \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{p,T}. \qquad \text{(VII.77)}$$

Уравнения (VII.76) и (VII.77) принадлежат к общему типу уравнений Гиббса—Гельмгольца.

Значимость уравнения (VII.77) определяется тем, что оно позволяет рассчитать величину сродства при температуре T, если известно его значение при некоторой температуре T_0. Проинтегрировав (VII.77) при постоянных p и ε от T_0 до T, получим

$$\frac{A^*(T,\ p,\ \varepsilon)}{T} - \frac{A^*(T_0,\ p,\ \varepsilon)}{T_0} = \int_{T_0}^{T} \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p} dT. \qquad \text{(VII.78)}$$

Вычислим интеграл в (VII.68) в общем случае. Поскольку $c_{p,\varepsilon}$ есть функция состояния системы, то

$$\left(\frac{\partial C_{p,\varepsilon}}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p} = \sum_i \left(\frac{\partial C_{p,\varepsilon}}{\partial n_i}\right)_{T,p} \frac{\partial n_i}{\partial \varepsilon} = \sum_i \nu_i c_{p,i}, \qquad \text{(VII.79)}$$

где $c_{p,i}$ — парциальная мольная теплоемкость. Поэтому справедливо равенство

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i c_{p,i}. \qquad \text{(VII.80)}$$

Интегрируя (VII.80) от T_0 до T, получим

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p}=\left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{T_0,p}+\int_{T_0}^{T}\sum_i \nu_i c_{p,i}dT, \qquad \text{(VII.81)}$$

что при подстановке в (VII.78) и проведении дополнительных преобразований дает

$$\frac{A^*}{T}=\frac{A^*_0}{T_0}-\frac{(\partial H/\partial\varepsilon)_{T_0,p}}{T}+\frac{(\partial H/\partial\varepsilon)_{T_0,p}}{T_0}+\sum_i \nu_i\int_{T_0}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{T_0}^{T}c_{p,i}dT. \qquad \text{(VII.82)}$$

Как видно, для расчета величины A^* при заданных T, p и ε необходимо знать: а) сродство A^*_0 при какой-либо одной температуре и заданных значениях p и ε; б) теплоту реакции при температуре T_0; в) парциальные молярные теплоемкости компонентов как функции температуры в интервале температур от T_0 до T.

Таким образом, имея значение сродства при какой-либо одной температуре, можно найти значение этой величины при любой другой температуре, используя результаты только калориметрических измерений.

Как уже отмечалось, сродство реакции не зависит от условий протекания процесса и определяется только состоянием системы в данный момент времени. Состояние закрытой системы в момент времени t можно характеризовать переменными T, p и ε или T, V, ε. В общем случае справедливо уравнение (VII.37).

Найдем полный дифференциал химического сродства в переменных T, p и ε. В соответствии с (VII.77), (VII.63) и (VII.37) справедливо равенство

$$d\left(\frac{A^*}{T}\right)=\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p}dT-\frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p}dp+\frac{1}{T}\left(\frac{\partial A^*}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p}d\varepsilon. \qquad \text{(VII.83)}$$

Из (VII.55) следует, что

$$\left(\frac{\partial A^*}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p}=-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2}\right)_{T,p}. \qquad \text{(VII.84)}$$

Раскрыв дифференциал в левой части (VII.83) и учтя (VII.84), будем иметь

$$dA^*=\frac{A^*+(\partial H/\partial\varepsilon)_{T,p}}{T}dT-\left(\frac{\partial V}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p}dp-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2}\right)_{T,p}d\varepsilon. \qquad \text{(VII.85)}$$

Покажем, как можно рассчитать функцию $\left(\frac{\partial A^*}{\partial \varepsilon}\right)$. Дифференцируя (VII.64) по ε, получим

$$-\left(\frac{\partial A^*}{\partial \varepsilon}\right)_{p,T}=\sum_i \nu_i\frac{\partial \mu_i}{\partial \varepsilon}. \qquad \text{(VII.86)}$$

Приняв во внимание соотношение (VI.33), уравнение (VII.86) можно представить в виде

$$-\left(\frac{\partial A^*}{\partial \varepsilon}\right)_{p,T}=\sum_i\sum_j \nu_i\nu_j\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{p,T,n_1,\ldots,n_{j-1},n_{j+1},\ldots,n_k}. \quad \text{(VII.87)}$$

Для удобства обозначим

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}=\bar{\mu}_{ij}. \quad \text{(VII.88)}$$

Используя обозначение (VII.88), на основании (I.64) или (VI.35) можем записать

$$\sum_i n_i\bar{\mu}_{ij}=0, \quad \text{(VII.89)}$$

откуда

$$\bar{\mu}_{ii}=-\frac{1}{n_i}\sum_j{}^{(i)}\bar{\mu}_{ij}n_j, \quad \text{(VII.90)}$$

где суммирование при вычислении суммы $\sum_j^{(i)}$ производится по всем индексам $j=1, 2, \ldots$, за исключением $j=i$. Используя (VII.90), можно переписать (VII.87) в виде

$$-\left(\frac{\partial A^*}{\partial \varepsilon}\right)_{p,T}=\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2}\right)_{p,T}=\sum_i \nu_i^2\bar{\mu}_{ii}+\sum_i\sum_j{}^{(i)}\nu_i\nu_j\bar{\mu}_{ij}=$$

$$=-\sum_i\sum_j{}^{(i)}\frac{\nu_i^2}{n_i}\bar{\mu}_{ij}n_j+\sum_i\sum_j{}^{(i)}\nu_i\nu_j\bar{\mu}_{ij}=\sum_i\nu_i\sum_j{}^{(i)}\bar{\mu}_{ij}\left(\frac{\nu_j n_i-\nu_i n_j}{n_i}\right). \quad \text{(VII.91)}$$

В сумму можно включить и член с $i=j$, равный нулю. Поэтому

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2}\right)_{p,T}=\sum_i\sum_j\frac{\nu_i}{n_i}\bar{\mu}_{ij}(\nu_j n_i-\nu_i n_j). \quad \text{(VII.92)}$$

Кроме того, сумма не изменится, если индексы i и j поменять местами, так что

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2}\right)_{p,T}=\sum_j\sum_i\frac{\nu_j}{n_j}\bar{\mu}_{ji}(n_j\nu_i-n_i\nu_j). \quad \text{(VII.93)}$$

Взяв полусумму (VII.92) и (VII.93) и приняв во внимание, что $\bar{\mu}_{ij}=\bar{\mu}_{ji}$, после некоторого упрощения получим

$$-\left(\frac{\partial A^*}{\partial \varepsilon}\right)_{p,T}=\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2}\right)_{p,T}=-\frac{1}{2}\sum_i\sum_j\bar{\mu}_{ij}n_i n_j\left(\frac{\nu_i}{n_i}-\frac{\nu_j}{n_j}\right)^2. \quad \text{(VII.94)}$$

Это уравнение, выведенное де Донде, позволяет рассчитать величину $\left(\frac{\partial A^*}{\partial \varepsilon}\right)_{p,T}$ или $\left(-\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2}\right)_{p,T}$ по значениям $\bar{\mu}_{ij}$.

Соотношение (VII.94) может быть подставлено в уравнение (VII.83).

Выражению (VII.94) можно придать несколько иную форму. Согласно (VII.4) имеем

$$\frac{\nu_i}{n_i} = \frac{1}{n_i}\frac{dn_i}{d\varepsilon} = \frac{d\ln n_i}{d\varepsilon}. \qquad \text{(VII.95)}$$

Следовательно,

$$\frac{\nu_i}{n_i} - \frac{\nu_j}{n_j} = \frac{d\ln(n_i/n_j)}{d\varepsilon} = \frac{d\ln\tau_{ij}}{d\varepsilon}, \qquad \text{(VII.96)}$$

где $\tau_{ij} = n_i/n_j$. Подставляя (VII.96) в (VII.94), получим

$$-\left(\frac{\partial A^*}{d\varepsilon}\right)_{p,T} = -\frac{1}{2}\sum_i\sum_j \bar{\mu}_{ij} n_i n_j \left(\frac{d\ln\tau_{ij}}{d\varepsilon}\right)^2 \qquad \text{(VII.97)}$$

или

$$-\left(\frac{\partial A^*}{\partial \varepsilon}\right)_{p,T} = -\frac{1}{2}\sum_i\sum_j \bar{\mu}_{ij} n_i n_j \left(\frac{\nu_i}{n_i} - \frac{\nu_j}{n_j}\right)\frac{d\ln\tau_{ij}}{d\varepsilon}. \qquad \text{(VII.98)}$$

Поскольку выражение (VII.83) есть полный дифференциал функции A^*/T в переменных T, p, ε, то справедливы следующие соотношения взаимности:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p} - T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial \varepsilon}\right)_{p,\varepsilon} = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial \varepsilon}\right)_{T,\varepsilon}, \qquad \text{(VII.99)}$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \varepsilon^2}\right)_{p,T} = -\left(\frac{\partial^2 A^*}{\partial p \partial \varepsilon}\right)_{T,\varepsilon}, \qquad \text{(VII.100)}$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \varepsilon^2}\right)_{p,T} = T\left(\frac{\partial^2 A^*}{\partial T \partial \varepsilon}\right)_{p,\varepsilon} + \left(\frac{\partial A^*}{\partial \varepsilon}\right)_{p,T}. \qquad \text{(VII.101)}$$

Аналогичные формулы можно получить, используя в качестве переменной V вместо p.

Используя (VII.76) и последнее из уравнений (VII.59), на основании (VII.37) получим

$$d\left(\frac{A^*}{T}\right) = \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V} dT + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V} dV + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial A^*}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V} d\varepsilon. \qquad \text{(VII.102)}$$

Из (VII.55) следует, что

$$\left(\frac{\partial A^*}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon^2}\right)_{T,V}, \qquad \text{(VII.103)}$$

отсюда

$$dA^* = \frac{A^* + (\partial U/\partial \varepsilon)_{T,V}}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V} dV - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon^2}\right)_{T,V} d\varepsilon. \qquad \text{(VII.104)}$$

Соотношения взаимности между частными производными в уравнении (VII.102) запишутся следующим образом:

$$T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T \partial \varepsilon}\right)_{V,\varepsilon} - \left(\frac{\partial p}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial \varepsilon}\right)_{T,\varepsilon}, \qquad \text{(VII.105)}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \varepsilon^2}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial^2 A^*}{\partial V \partial \varepsilon}\right)_{T,\varepsilon}, \qquad \text{(VII.106)}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon^2}\right)_{V,T} = T\left(\frac{\partial^2 A^*}{\partial T \partial \varepsilon}\right)_{V,\varepsilon} + \left(\frac{\partial A^*}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V}. \qquad \text{(VII.107)}$$

Во многих применениях формул (VII.83) и (VII.102) полезно рассматривать A^* как независимую переменную, а ε как функцию от T, p и A^* или от T, V и A^*. Предположив, что

$$-\left(\frac{\partial A^*}{\partial \varepsilon}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2}\right)_{p,T} \neq 0, \qquad \text{(VII.108)}$$

соотношение (VII.83) можно записать в виде

$$d\varepsilon = \frac{A^* + (\partial H/\partial \varepsilon)_{T,p}}{T\,(\partial^2 G/\partial \varepsilon^2)_{T,p}}\,dT - \frac{(\partial V/\partial \varepsilon)_{T,p}}{(\partial^2 G/\partial \varepsilon^2)_{T,p}}\,dp - \frac{1}{(\partial^2 G/\partial \varepsilon^2)_{T,p}}\,dA^*. \qquad \text{(VII.109)}$$

Это уравнение определяет полный дифференциал ε в переменных T, p, A^* и сразу же приводит к выражениям:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{p,A^*} = \frac{A^* + (\partial H/\partial \varepsilon)_{T,p}}{T\,(\partial^2 G/\partial \varepsilon^2)_{T,p}}; \quad \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_{T,A^*} = -\frac{(\partial V/\partial \varepsilon)_{T,p}}{(\partial^2 G/\partial \varepsilon^2)_{T,p}}; \qquad \text{(VII.110)}$$

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A^*}\right)_{T,p} = -\frac{1}{(\partial^2 G/\partial \varepsilon^2)_{T,p}}.$$

На основании (VII.102) полный дифференциал ε как функции T, V и A^* имеет вид

$$d\varepsilon = \frac{A^* + (\partial U/\partial \varepsilon)_{T,V}}{T\,(\partial^2 F/\partial \varepsilon^2)_{T,V}}\,dT + \frac{(\partial p/\partial \varepsilon)_{T,V}}{(\partial^2 F/\partial \varepsilon^2)_{T,V}}\,dV - \frac{1}{(\partial^2 F/\partial \varepsilon)_{T,V}}\,dA^*. \qquad \text{(VII.111)}$$

Установим теперь связь между $(\partial A^*/\partial \varepsilon)_{T,p}$ и $(\partial A^*/\partial \varepsilon)_{T,V}$. Запишем выражение для dp в переменных T, V и ε:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\varepsilon} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,\varepsilon} dV + \left(\frac{\partial p}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V} d\varepsilon. \qquad \text{(VII.112)}$$

Подставив соотношение (VII.112) в уравнение (VII.83), получим

$$d\left(\frac{A^*}{T}\right) = \frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p} - T\left(\frac{\partial V}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p}\left(\frac{\partial p}{\partial \varepsilon}\right)_{V,\varepsilon}\right] dT - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p} \times$$

$$\times \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,\varepsilon} dV + \left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial A^*}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p}\left(\frac{\partial p}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V}\right] d\varepsilon. \qquad \text{(VII.113)}$$

Сравнивая уравнения (VII.102) и (VII.113), легко убедиться, что

$$\left(\frac{\partial A^*}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p} - \left(\frac{\partial A^*}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial V}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p}\left(\frac{\partial p}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V}. \qquad \text{(VII.114)}$$

Все полученные уравнения легко распространяются на случай нескольких процессов.

Как было показано, термодинамическое сродство в любой момент времени является функцией состояния системы и не зависит от условий, при которых протекает процесс изменения состояния.

Однако если рассматривать не мгновенное значение сродства, а его среднее значение в ходе протекания реакции, то это среднее значение уже будет зависеть от условий проведения реакции, т. е., например, от того, протекает ли реакция при постоянных T и p или при постоянных T и V.

Выразим средние значения сродства реакции через термодинамические функции F, G, U и H. Рассмотрим некоторый процесс перехода закрытой системы из состояния a в состояние b. Все переменные, определяющие состояние этой системы, являются функциями степени превращения ε, которую с полным основанием можно выбрать в качестве независимой переменной. В соответствии с основным неравенством (VII.18) для процесса ab можно записать

$$Q^*_{ab} = \int_{\varepsilon_a}^{\varepsilon_b} A^*(\varepsilon)\, d\varepsilon > 0. \qquad \text{(VII.115)}$$

Среднее сродство на пути ab определяется соотношением

$$\tilde{A}^*_{ab} = \frac{1}{\varepsilon_a - \varepsilon_b} \int_{\varepsilon_a}^{\varepsilon_b} A^*(\varepsilon)\, d\varepsilon. \qquad \text{(VII.116)}$$

Объединяя (VII.115) и (VII.116), находим

$$Q^*_{ab} = \tilde{A}^*_{ab}(\varepsilon_b - \varepsilon_a) > 0. \qquad \text{(VII.117)}$$

Если процесс ab соответствует протеканию одного пробега реакции ($\varepsilon_b - \varepsilon_a = 1$), то

$$Q^*_{ab} = \tilde{A}^*_{ab} > 0. \qquad \text{(VII.118)}$$

Таким образом, среднее сродство процесса ab, соответствующего протеканию одного пробега реакции, равно некомпенсированной теплоте этой реакции.

Для процесса, протекающего при постоянных T и V,

$$(dQ^*)_{T,V} = A^* d\varepsilon > 0$$

и в соответствии с (VII.55)

$$(dQ^*)_{T,V} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V} d\varepsilon > 0. \qquad \text{(VII.119)}$$

Интегрируя от $\varepsilon = 0$ до $\varepsilon = 1$, получим

$$Q^*_{T,V} = -\int_0^1 \left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V} d\varepsilon = -(F_1 - F_0) = -(\Delta F)_{T,V} > 0$$

и, следовательно,

$$\bar{A}^*_{T,V} = -(\Delta F)_{T,V} > 0. \qquad \text{(VII.120)}$$

Среднее значение сродства для процесса, протекающего при постоянных T и V, равно уменьшению свободной энергии в этом процессе.

Аналогично для процесса, протекающего при постоянных T и p:

$$\bar{A}^*_{T,p} = -(\Delta G)_{T,p} > 0. \qquad \text{(VII.121)}$$

Таким образом, средняя величина сродства по де Донде—Пригожину адекватна мере термодинамического сродства по Гиббсу—Гельмгольцу.

ГЛАВА VIII

ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО СЛЕДСТВИЯ

§ 1. Тепловая теорема Нернста (третье начало термодинамики). Постулат Планка

Как отмечалось ранее (гл. IV), в выражение для энтропии входит неопределенная постоянная интегрирования S_0, поэтому нельзя непосредственно определить абсолютную величину энтропии. Однако для анализа различных процессов это затруднение не существенно, поскольку требуется знать лишь изменение энтропии, т. е. разность энтропий конечного и начального состояний, и в итоге постоянная интегрирования уничтожается. Тем не менее определение абсолютного значения энтропии важно для вычисления других термодинамических функций вещества, в выражения которых она входит, например термодинамического сродства. Для иллюстрации этого положения вернемся к уравнению Гиббса—Гельмгольца (V.71), записанному в следующем виде:

$$-(\Delta F)_T = -(\Delta U)_T - T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V,$$

или с учетом (III.2) и соотношения $A_{\text{макс}} = A^*_V$

$$A^*_V = Q_V + T\left(\frac{\partial A^*_V}{\partial T}\right)_V, \qquad \text{(VIII.1)}$$

где A^*_V — химическое сродство при $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$. Решение этих уравнений формально можно выполнить следующим образом. В соответствии с уравнением (V.19) изменение изохорно-изотермического потенциала ΔF можно рассчитать по уравнению

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \qquad \text{(VIII.2)}$$

Согласно (III.26)

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V, \qquad \text{(VIII.3)}$$

а на основании (IV.97)

$$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)=\frac{\Delta C_V}{T}. \qquad \text{(VIII.4)}$$

Поэтому формально

$$\Delta F=\Delta U_0-T\Delta S_0+\int_0^T \Delta C_V dT-T\int_0^T \frac{\Delta C_V}{T}dT, \qquad \text{(VIII.5)}$$

где ΔU_0 и ΔS_0 — изменения внутренней энергии и энтропии системы при абсолютном нуле.

Изменение внутренней энергии согласно (III.2) равно тепловому эффекту реакции при постоянном объеме, и поэтому ΔU можно измерить непосредственно. Принципиально ΔU_0 можно рассчитать из калорических данных, однако в правой части уравнения (VIII.5) остается тогда в качестве неизвестной величины константа интегрирования ΔS_0. В этом случае неопределенность ее значения приводит к затруднению в проведении соответствующего расчета, и это затруднение не может быть разрешено с помощью первых двух начал термодинамики.

Вполне очевидно, что знание абсолютной энтропии чрезвычайно расширило бы применимость многих термодинамических формул. Разумеется, достаточно определить абсолютное значение энтропии вещества хотя бы в одном частном случае, чтобы найти ее в других условиях. Постоянную интегрирования можно было бы рассчитать, зная зависимость энтропии от параметров состояния. Решение этой задачи оказалось возможным с помощью третьего начала термодинамики, которое, как и первые два, выведено путем обобщения опытных данных и соответствующих умозаключений.

Анализируя поведение различных термодинамических систем при низких температурах вблизи абсолютного нуля. В. Нернст в 1906 г. сформулировал свою знаменитую тепловую теорему, которая и стала основой третьего начала термодинамики. В форме, первоначально предложенной Нернстом, теорема применялась только к конденсированным системам. Однако, несмотря на имеющиеся отступления (CO, стекла, аморфные твердые тела), можно считать, что теорема Нернста является законом, имеющим общее значение, а не только частное применение к некоторым системам или к отдельным химическим реакциям. К выводу тепловой теоремы Нернст пришел в связи с обсуждением вопроса о химическом сродстве при низких температурах. Как уже отмечалось (гл. VII), Томсоном и Бертло был установлен принцип, согласно которому возможность протекания реакции между конденсированными фазами определяется тепловым эффектом. Поскольку истинной мерой химического сродства в зависимости от условия протекания химической реакции является убыль либо свободной энергии Гиббса, либо свободной энергии Гельмгольца, то для изохорно-изо-

термического процесса должно иметь место равенство

$$A^*_V \simeq \bar{Q}_V \qquad \text{(VIII.6)}$$

или

$$\Delta F \simeq \Delta U. \qquad \text{(VIII.7)}$$

Однако из уравнений (V.71) и (VIII.1) следует, что этот закон не выполняется как общий термодинамический принцип. Тем не менее приближение, выражаемое принципом Томсона и Бертло и уравнениями (VIII.6) и (VIII.7), реализуется даже при комнатной температуре для конденсированных систем, когда сродство реакции не слишком мало. Ричардсом (1903) были проведены обширные измерения по определению сродства для реакций в конденсированных системах. Оказалось, что разность $A^*_V - \bar{Q}_V$ действительно очень мала.

Поэтому Нернст предположил, что принцип Томсона и Бертло является граничным законом для низких температур, так что при температуре абсолютного нуля

$$\lim_{T=0} (\Delta F - \Delta U)_{T,V} = 0, \qquad \text{(VIII.8)}$$

что также следует из формулы (V.71), если допустить, что частная производная $(\partial F/\partial T)_V$ не обращается в бесконечность. Далее Нернст обратил внимание на тот факт, что разность

$$(\Delta F - \Delta U)_{T,V} = T \frac{\partial}{\partial T} (\Delta F)_V \qquad \text{(VIII.9)}$$

при понижении температуры убывает существенно быстрее по сравнению с линейным законом. На основании этого было сделано допущение, согласно которому производная $\frac{\partial}{\partial T} (\Delta F)_V$ стремится к нулю по мере понижения температуры до $T=0$. Следовательно, при переходе к нулю разность $\Delta F - \Delta U$ обращается в нуль за счет обращения в нуль обоих сомножителей в правой части уравнения (VIII.9). Таким образом,

$$\lim_{T \to 0} \frac{\partial}{\partial T} (\Delta F)_V = 0. \qquad \text{(VIII.10)}$$

Тогда при $T=0$

$$\Delta F = \Delta U \qquad \text{(VIII.11)}$$

и, следовательно, при $T=0$

$$-\frac{\partial}{\partial T} (\Delta F)_V = \frac{\partial}{\partial T} (\Delta U)_V \qquad \text{(VIII.12)}$$

или с учетом (VIII.10) и (V.59)

$$\lim_{T \to 0} \frac{\partial}{\partial T} (\Delta F)_V = \lim_{T \to 0} \frac{\partial}{\partial T} (\Delta U)_V = \lim_{T \to 0} \left(-\frac{\partial A^*}{\partial T} \right)_V = 0. \qquad \text{(VIII.13)}$$

Выражение (VIII.13) представляет собой математическую формулировку тепловой теоремы Нернста. Естественность и убедительность утверждения, выражаемого формулой (VIII.13), лучше всего выявляется из уравнения (V.71), если допустить, что производ-

ная $\frac{\partial}{\partial T}(\Delta F)_V$ при достижении абсолютного нуля не обращается в бесконечность.

Уравнение (V.71) может быть переписано в следующем виде:

$$\frac{(\Delta F-\Delta U)_{T,V}}{T}=\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V. \qquad \text{(VIII.14)}$$

Возьмем теперь предельные значения обеих частей уравнения (VIII.14) при $T\to 0$, поддерживая объем постоянным. Левая часть уравнения в этом случае оказывается неопределенной, так как равна 0/0, однако неопределенность в данном случае легко раскрывается с помощью правила Лопиталя:

$$\lim_{T\to 0}\frac{(\Delta F-\Delta V)_{T,V}}{T}=\lim_{T\to 0}\left[\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V-\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V\right]. \qquad \text{(VIII.15)}$$

Отсюда при $T\to 0$

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V=0, \qquad \text{(VIII.16)}$$

т. е. в итоге получаем уравнение (VIII.13).

Рассматривая процессы, протекающие при постоянном давлении, мы аналогичным путем приходим к тому, что при $T\to 0$

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p=\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p=\lim_{T\to 0}\left(-\frac{\partial A^*}{\partial T}\right)_p=0. \qquad \text{(VIII.17)}$$

Из уравнений (VIII.13) и (VIII.17) следует, что касательные к кривым $\Delta F\sim f(T)$ и $\Delta U=f(T)$, а также $\Delta G\sim f(T)$ и $\Delta H\sim f(T)$ и, наконец $\bar{Q}_V\sim f(T)$ и $A^*_V\sim f(T)$ сливаются в общую касательную, параллельную оси абсцисс. Эта картина схематически показана на рис. 39(*а*, *б*, *в*).

Таким образом, согласно тепловой теореме Нернста указанные кривые встречаются и имеют общую горизонтальную касательную в точке абсолютного нуля. Из рис. 39 также видно, что эти кривые весьма близки друг к другу на некотором участке.

Проведем из некоторой произвольной точки A (рис. 39,*а*), лежащей на кривой теплового эффекта ΔU, прямую AM, параллельную оси абсцисс, до ее пересечения с осью ординат и прямую AB, параллельную оси ординат, до ее пересечения, с кривой уменьшения свободной энергии Гельмгольца ΔF. Тогда из прямоугольного треугольника ABM $\operatorname{tg}\alpha=AB/AM=(\Delta U-\Delta F)/T$ и, принимая во внимание уравнение (V.71), находим

$$\operatorname{tg}\alpha=-\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V.$$

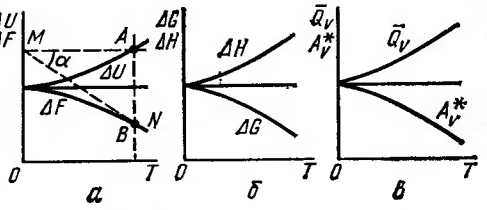

Рис. 39. Характер температурной зависимости ΔF и ΔU (*а*); ΔG и ΔH (*б*); $\bar{Q}_V$ и A^*_V (*в*) вблизи абсолютного нуля

Следовательно, наклон прямой MN по отношению к оси абсцисс тот же самый, что и кривой ΔF в точке B, соответствующей данной температуре T, т. е. прямая MN будет касательной к кривой ΔF в точке B. На этом геометрическом свойстве кривых ΔU и ΔF построены термодинамические интеграторы для графического интегрирования уравнения Гиббса—Гельмгольца, т. е. для графического определения химического сродства на основании калорических данных.

Из тепловой теоремы Нернста вытекает следствие о свойстве энтропии вблизи абсолютного нуля. Продифференцировав выражение (VIII.2) по температуре, получим

$$\frac{d\Delta F}{dT} = \frac{d\Delta U}{dT} - T\frac{d\Delta S}{dT} - \Delta S. \qquad \text{(VIII.18)}$$

Отсюда, переходя к пределу при $T \to 0$ и учитывая уравнение (VIII.13), получаем

$$\lim_{T\to 0} \Delta S = 0. \qquad \text{(VIII.19)}$$

Следовательно, энтропия остается неизменной в любом изотермическом процессе, происходящем в конденсированной системе вблизи абсолютного нуля и при $T \to 0$:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 0 \qquad \text{(VIII.20)}$$

или вообще:

$$S_1 = S_2 = S_0 = \text{const}. \qquad \text{(VIII.21)}$$

М. Планк (1912) постулировал, что энтропия в уравнении (VIII.21) при достижении абсолютного нуля обращается в нуль независимо от физико-химической природы, свойств и агрегатного состояния простого вещества, т. е.

$$\lim_{T=0} S = 0. \qquad \text{(VIII.22)}$$

Это положение получило название постулата Планка. Из постулата Планка следует важный вывод. Согласно (V.22)

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

Тогда при $T=0$ в соответствии с постулатом Планка

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = 0. \qquad \text{(VIII.23)}$$

Поэтому из общего выражения (V.19) при $S_0=0$ получаем

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 0. \qquad \text{(VIII.24)}$$

Отсюда очевидно, что функции свободной и внутренней энергии системы при абсолютном нуле сливаются, а связанная энергия TS обращается в нуль. Эти соображения показывают, что с уменьшением температуры энтропия асимптотически стремится к пре-

делу: $S_0=0$. Это дает практическую возможность вычислять абсолютные значения энтропии.

В заключение отметим, что при учете квантовой природы энергии постулат Планка легко доказывается методами квантовой статистики.

§ 2. Следствия третьего начала термодинамики

Свойства вещества вблизи абсолютного нуля. Из третьего начала термодинамики может быть получен ряд следствий, касающихся свойств веществ вблизи абсолютного нуля.

1. При абсолютном нуле температуры обращаются в нуль удельные (молярные) теплоемкости c_p и c_V веществ.

Согласно уравнениям (II.34) и (II.43) $c_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ и $c_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$.

Из постулата Планка в соответствии с (VIII.24) следует, что

$$\lim_{T\to 0} c_V = 0. \qquad \text{(VIII.25)}$$

Аналогично в соответствии с постулатом Планка из (V.30) следует, что

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = 0 \qquad \text{(VIII.26)}$$

и, следовательно,

$$\lim_{T\to 0} c_p = 0. \qquad \text{(VIII.27)}$$

Оба результата могут быть также получены при рассмотрении общих выражений для энтропии.

Если при $T=\text{const}$ вблизи абсолютного нуля изменим давление от p до $p+dp$ или объем от V до $V+dV$, то изменение энтропии определится из уравнений

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \text{ или } \Delta S = S_2 - S_1 = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV.$$

Переходя к пределу при $T\to 0$ в соответствии с формулой (VIII.20), имеем

$$\lim_{T\to 0}(S_2 - S_1) = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = 0,$$

откуда

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T=0} = 0;\ \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T=0} = 0. \qquad \text{(VIII.28)}$$

Отсюда в этом случае для практического вычисления энтропии можно воспользоваться уравнениями (IV.109) и (IV.110) и положить в них, учитывая постулат Планка, постоянную интегрирования равной нулю, а интегрирование провести от 0 до T. Тогда будем иметь

$$S=\int_0^T \frac{c_V dT}{T}=\int_0^T \frac{c_p dT}{T}, \qquad \text{(VIII.29)}$$

откуда находим

$$\lim_{T=0}(S)=\lim_{T=0}\int c_V d\ln T=\lim_{T=0}\int c_p d\ln T. \qquad \text{(VIII.30)}$$

Поэтому мы можем заключить, что при абсолютном нуле температуры теплоемкости c_V и c_p равны нулю, т. е. справедливы равенства (VIII.25) и (VIII.27), так как, действительно, если бы по мере приближения к абсолютному нулю теплоемкости стремились к некоторым постоянным конечным значениям, то при достижении абсолютного нуля энтропия сделалась бы равной минус бесконечности (логарифмически расходящиеся интегралы), что противоречит принятому постулату Планка.

Идеальные газы не удовлетворяют третьему закону термодинамики. Для идеального газа справедливо уравнение Майера $c_p-c_V=R$. Но так как $c_p\neq c_V$ и $R\neq 0$, то можно заключить, что уравнение состояния идеального газа ($pV=RT$), с помощью которого и получено уравнение Майера, не позволяет теплоемкостям c_p и c_V ни при каких условиях быть равными нулю. Это указывает на то, что идеальный газ при низких температурах должен вести себя не в соответствии с уравнением Клапейрона. Это положение было названо *вырождением идеального газа.*

Следовательно, третий закон термодинамики показывает несправедливость уравнения состояния идеального газа при низких температурах и вырождение идеального газа вблизи абсолютного нуля.

2. При достижении абсолютного нуля коэффициент термического расширения тела при постоянном объеме обращается в нуль.

Согласно соотношению Максвелла (V.85)

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

Вводя сюда второе из условий (VIII.28) и учтя (I.11), находим

$$V_0\lim_{T=0}-(\alpha)=\lim_{T=0}-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\,T=0}=0. \qquad \text{(VIII.31)}$$

3. Термический коэффициент давления при постоянном объеме γ также обращается в нуль при абсолютном нуле температуры.

Согласно уравнению Максвелла (V.84)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Вводя сюда первое из условий (VIII.28) и учтя (I.13), получаем

$$p_0 \lim_{T=0}(\gamma) = \lim_{T=0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\,T=0} = 0. \qquad \text{(VIII.32)}$$

Можно показать, кроме того, что ряд других свойств вещества претерпевает изменение при абсолютном нуле, например, скрытые теплоты агрегатных превращений при температуре абсолютного нуля равны нулю, коэффициент поверхностного натяжения перестает зависеть от температуры и т. д.

Принцип недостижимости абсолютного нуля. Важнейшим следствием третьего начала термодинамики является недостижимость абсолютного нуля. Принцип недостижимости абсолютного нуля был сформулирован Нернстом в 1912 г. Попытаемся воспроизвести ход рассуждений Нернста. Проведем цикл Карно в интервале между, скажем, комнатной и более низкой температурой. При этих условиях можно получить некоторое количество работы, но так как для нашей цели необходимо отбирать теплоту от источника теплоты с более низкой температурой, то цикл непригоден для производства работы. Однако если мы можем достигнуть абсолютного нуля и использовать его как наинизшую температуру цикла, то тогда согласно второму началу источник теплоты с этой температурой совсем не получит теплоты. Мы имеем, таким образом, систему, которая получает теплоту при более высокой температуре и превращает все количество теплоты в работу. Но тогда подобная машина окажется вечным двигателем второго рода. Чтобы избежать этого следствия, Нернст постулировал невозможность достижения абсолютного нуля. Нернст полагал, что доказал эту теорему на основании исчезновения теплоемкостей при абсолютном нуле и второго начала.

Недостижимость абсолютного нуля легко доказывается с помощью следующих рассуждений.

Рассмотрим процесс охлаждения некоторой системы. Прежде всего ясно, что достижение абсолютного нуля было бы возможным только при адиабатическом процессе, когда система охлаждается, совершая внешнюю работу. Согласно второму закону термодинамики в неравновесном (нестатическом) адиабатическом процессе энтропия увеличивается. Вполне очевидно, что для достижения абсолютного нуля равновесный адиабатический процесс всегда был бы предпочтительней по сравнению с неравновесным. Поэтому сразу же предположим, что процесс охлаждения системы является равновесным и адиабатическим, т. е. обратимым.

Допустим, что энтропия является функцией объема и температуры. Если изменяется только температура от T_1 до T_2, то в со-

ответствии с (IV.111) изменение энтропии будет равно:

$$\Delta S = S(T_2, V) - S(T_1, V) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_V dT}{T}. \qquad \text{(VIII.33)}$$

Произведем адиабатическое расширение от объема V до $V+\Delta V$, причем $T_2<T_1$. Учитывая изоэнтропичность адиабатического равновесного процесса, можем записать

$$S(T_1, V) = S(T_2, V+\Delta V). \qquad \text{(VIII.34)}$$

Подставляя сюда значение $S(T_1, V)$ из (VIII.33), находим

$$S(T_2, V+\Delta V) = S(T_2, V) + \int_{T_2}^{T_1} \frac{c_V dT}{T}. \qquad \text{(VIII.35)}$$

Так как $C_V>0$, то здесь должно быть $S(T_2, V+\Delta V)>S(T_2, V)$. Если принять $T_2=0$, то написанное выше равенство (VIII.35) примет вид

$$S(0, V+\Delta V) = S(0, V) + \int_{0}^{T_1} \frac{c_V dT}{T}. \qquad \text{(VIII.36)}$$

Отсюда следует, что должно быть $S(0, V+\Delta V)>S(0, V)$, т. е. при абсолютном нуле $\Delta S_{T=0}>0$, но этот результат противоречит третьему началу термодинамики, следовательно, абсолютный нуль недостижим.

Заключение о недостижимости абсолютного нуля привело Нернста к окончательной формулировке третьего начала термодинамики: *никаким конечным процессом нельзя охладить тело до абсолютного нуля.* Отсюда и вывод о невозможности «перпетуум мобиле» III рода, т. е. вечного двигателя с температурой холодильника, равной нулю.

§ 3. Расчет абсолютных значений энтропии на основе калорических данных

Третий закон термодинамики определяет начало отсчета энтропии и тем самым позволяет вычислить абсолютное значение этой функции на основе калорических данных.

Абсолютную величину энтропии различных веществ при любых температурах можно определить на основе третьего закона термодинамики, если известны теплоемкости этих веществ при всех температурах от абсолютного нуля до рассматриваемой температуры, а также тепловые эффекты и температуры всех полиморфных и агрегатных превращений, происходящих внутри этого интервала температур.

Допустим, что энтропия является функцией давления и температуры:

$$S = S_0 + f(p, T), \qquad \text{(VIII.37)}$$

где S_0 — энтропия при абсолютном нуле. Следовательно, в соответствии с постулатом Планка, учитывая равенство этой константы нулю, имеем

$$S=f(p, T). \qquad \text{(VIII.38)}$$

Если вид функции (VIII.38) известен, зная p и T, можно вычислить абсолютное значение S.

Если повышать температуру 1 моля рассматриваемого вещества от 0 до T при постоянном давлении, то при отсутствии полиморфных и агрегатных превращений энтропия вещества определится равенством

$$S=\int_0^T \frac{c_p dT}{T}. \qquad \text{(VIII.39)}$$

Изменение энтропии при полиморфных и агрегатных превращениях, как мы уже знаем (см. гл. IV, § 10), определяется отношением теплового эффекта соответствующего превращения к температуре, при которой оно происходит: $\Delta S=\Delta H/T$. С учетом таких переходов выражение для определения абсолютной величины энтропии газа можно записать в виде

$$S^{(G)}=\int_0^{T_{tr}} \frac{c_p^{(\alpha)}dT}{T}+\frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}}+\int_{T_{tr}}^{T_m} \frac{c_p^{(\beta)}dT}{T}+\frac{\Delta H_m}{T_m}+$$

$$+\int_{T_m}^{T_b} \frac{c_p^{(L)}dT}{T}+\frac{\Delta H_V}{T_b}+\int_{T_b}^{T} \frac{c_p^{(G)}dT}{T}, \qquad \text{(VIII.40)}$$

где α и β — индексы, означающие принадлежность к различным кристаллическим модификациям; остальные обозначения общепринятые.

Рассмотрим теперь, каким образом можно рассчитать различные члены, входящие в (VIII.40). Теплоты полиморфных и агрегатных превращений можно непосредственно измерить в калориметре. Интегралы от c_p/T можно вычислить несколькими способами, выбор которых зависит до некоторой степени от рассматриваемого вещества.

Графическое интегрирование. Если c_p известна как функция температуры, то $\int \frac{c_p dT}{T}$ можно найти графически, определяя площадь под кривой, построенной в координатах (c_p/T)—T, между точками $T=0$ и $T=T$. Так как нижним пределом интегрирования является абсолютный нуль, часто применяют небольшое видоизменение расчета. При $T\to 0$ c_p быстро падает до нуля, что позво-

ляет вычислить интеграл:

$$\int_0^T \frac{c_p dT}{T} = \int_{-\infty}^{\ln T} c_p d\ln T. \qquad \text{(VIII.41)}$$

Последний интеграл удобнее тем, что T в знаменателе отсутствует; это делает графическое интегрирование при малых значениях T точнее.

Численный метод. Рассматриваемый интеграл легко вычислить, если молярную теплоемкость c_p можно определить в виде ряда по возрастающим степеням T. Если, например, $c_p = a + bT + cT^2 + \ldots$, то

$$\int_{T_0}^{T} \frac{c_p dT}{T} = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{1}{2} c(T^2 - T^2_0).$$

Этот метод применим, однако, только при достаточно высоких T и T_0. Его часто используют в той области температур, в которой вещество газообразно.

Экстраполяция. Обычно удается относительно легко измерить теплоемкости при температурах выше 90 К, но получение точных данных при более низких температурах сопряжено с существенными трудностями. Поэтому для вычисления той части интеграла, которая соответствует очень низким температурам, часто приходится прибегать к экстраполяции. При экстраполировании c_p или c_V к абсолютному нулю обычно применяют формулу Дебая (III.98), поскольку кубичная зависимость теплоемкости от T при достаточно низких температурах сохраняется также для твердых тел, состоящих из многоатомных молекул или ионов.

РАЗДЕЛ ВТОРОЙ

ОСНОВЫ УЧЕНИЯ О ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЯХ И ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

ГЛАВА IX

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАВНОВЕСИЯ

§ 1. Основные понятия и определения

Составляющая и компонент. Каждая данная система складывается из составляющих, которые представляют собой химически индивидуальные вещества, способные к самостоятельному существованию, будучи изолированными от других частей системы.

Понятие компонента родственно, но не тождественно понятию составляющих системы или вещества.

Компонентами Гиббс назвал индивидуальные вещества (как простые вещества, так и химические соединения), приращения концентраций которых независимы и отражают все возможные изменения в составе рассматриваемой системы.

По Гиббсу, все компоненты делятся на так называемые действительные и возможные. Под действительными компонентами следует понимать такие вещества, которые присутствуют хотя бы в исчезающе малых количествах во всех гомогенных частях или фазах гетерогенной системы. Под возможными компонентами подразумеваются вещества, которые входят в состав некоторых фаз, но в данной фазе отсутствуют.

Если в системе не протекают обратимые химические реакции, то все вещества, образующие систему, являются компонентами, поскольку их концентрации могут изменяться независимо, т. е. в этом случае понятие компонента совпадает с понятием вещества и число компонентов равно числу веществ, содержащихся в системе.

Если в системе протекают обратимые химические реакции, то концентрации лишь части веществ, входящих в состав системы, могут изменяться независимо. Это объясняется тем, что благодаря протеканию обратимых химических реакций существуют количественные связи между концентрациями веществ. Такие связи описываются термодинамическими уравнениями, число которых равно

числу независимо протекающих обратимых реакций. Поэтому в случае систем с химическими превращениями число независимых компонентов всегда меньше числа веществ, входящих в состав системы, и равно разности между числом сортов частиц, самостоятельно существующих в системе, и числом независимо протекающих обратимых реакций. Например, в системе

$$2H_2+O_2 \rightleftarrows 2H_2O$$

три составные части: H_2O, O_2 и H_2, но между водородом и кислородом имеет место одна химическая реакция. Следовательно, число независимых компонентов равно двум.

Не следует также смешивать число компонентов с числом исходных веществ, путем смешения которых была получена рассматриваемая система. Число компонентов может быть и больше и меньше числа исходных веществ в зависимости от химических особенностей системы.

Из изложенного следует, что выбор компонентов, вообще говоря, произволен и неоднозначен. На вопрос, из каких компонентов состоит система, в которой протекают обратимые химические реакции, невозможно дать однозначный ответ. Число же компонентов имеет совершенно определенное значение. Однако подчеркнем, что ответ на вопрос о числе компонентов зависит от точности экспериментального исследования, которая в отдельных случаях либо позволяет не учитывать, либо требует учитывать концентрации веществ, присутствующих в очень незначительных количествах.

Необходимо также отметить, что число компонентов зависит и от условий, при которых существует изучаемая система. Путем изменения условий можно возбуждать или подавлять химические реакции в системе и таким образом уменьшать или увеличивать число связей, накладываемых на изменение концентраций веществ.

Фаза. Понятие фазы в скрытой форме было введено в науку Гиббсом в связи с выводом правила фаз. Последнее же выражает количественный термодинамический закон, всегда подтверждаемый опытом. Поэтому строгое определение понятия фазы может быть дано только при глубоком анализе тех физических предпосылок, которые лежат в основе вывода правила фаз. Большая заслуга в уточнении этого важнейшего понятия теории гетерогенных равновесий принадлежит Ван-дер-Ваальсу и А. В. Сторонкину. Обычно фазу определяют как однородную часть (имеется в виду однородность по составу и по физическому состоянию) гетерогенной системы, отделенную от других частей поверхностью раздела. Такое определение фазы, основанное лишь на внешнем, хотя и обязательном, признаке сосуществующих фаз, следует признать недостаточным. Недостаточность данного определения особенно очевидна, когда фаза находится в сложной системе в раздробленном состоянии. В этом случае вышеприведенное определение понятия фазы не позволяет дать ответ на вопрос, принадлежат ли дан-

ные телесные комплексы одной и той же фазе или различным фазам.

Таким образом, обычно используемое определение фазы не учитывает термодинамическую сторону этого понятия, т. е. «внутренний» признак фазы, который может быть легко раскрыт при анализе физического смысла предпосылок, лежащих в основе гиббсовского вывода правила фаз.

Как увидим далее, вывод правила фаз Гиббса основан на предположении, что каждой фазе отвечает свое фундаментальное уравнение вида (VI.31) и что, следовательно, существует столько независимых уравнений этого вида, сколько имеется фаз в гетерогенной системе.

Физический смысл данного положения заключается в том, что: а) каждой фазе свойствен определенный вид зависимости термодинамических свойств от параметров состояния, и этим она отличается от других фаз; б) фаза гомогенна, однородна и в) фаза имеет макроскопические размеры.

Пункты б) и в) вытекают из того обстоятельства, что уравнение (VI.31) справедливо при условиях: фаза находится в равновесии внутри себя, внешнее поле отсутствует или постоянно; можно пренебречь поверхностными явлениями.

Итак, каждая фаза отличается от других фаз видом зависимости термодинамических свойств от параметров состояния, а следовательно, и самими термодинамическими свойствами. В этом заключается основная суть понятия фазы, находящая свое отражение в уравнении вида (VI.31). Поверхность раздела между фазами является лишь внешним признаком фазы.

Уравнение, которое выражает свойственную данной фазе зависимость термодинамических свойств от параметров состояния, Вандер-Ваальс назвал *уравнением фазы*. В силу эквивалентности фундаментальных уравнений в качестве уравнения фазы может служить не только уравнение (VI.31), но и любое другое фундаментальное уравнение (VI.15)—(VI.18).

Таким образом, в соответствии с современными представлениями, основанными на идеях Гиббса, под фазой следует понимать *совокупность телесных комплексов, термодинамические свойства которых одинаково зависят от параметров состояния или, иначе говоря, описываются одним и тем же уравнением фазы, в качестве которого можно взять любое из фундаментальных уравнений Гиббса.*

Индивидуальность фаз связана в конечном итоге с различием в их химической природе.

Гетерогенными называются системы, состоящие из нескольких фаз.

Состояние данной системы в общем виде характеризуется уравнением состояния. Если уравнение состояния системы неизвестно, то система может быть охарактеризована так называемой термодинамической *степенью свободы*. Это один или несколько произвольно меняемых параметров системы.

§ 2. Принцип равновесия Гиббса

Одной из главных проблем термодинамики является конкретная формулировка условий термодинамического равновесия для различных специальных случаев (например, химического равновесия, равновесия гетерогенных систем и т. д.). Все эти условия для каждого особого случая можно вывести чисто математическим путем, опираясь на метод Гиббса, который дал две совершенно эквивалентные формы общей формулировки принципа равновесия материальной системы, изолированной от всех внешних влияний.

Хотя Гиббс не остановился на обосновании условий равновесия, они являются следствием первого и второго начал термодинамики.

Первая формулировка. Пусть рассматриваемая k-компонентная система полностью изолирована от внешней среды, т. е. подчинена следующим условиям:

$$\left.\begin{aligned} U &= \text{const} \\ V &= \text{const} \\ n_1 &= \text{const} \\ n_2 &= \text{const} \\ &\cdots\cdots \\ n_k &= \text{const} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IX.1)}$$

Тогда из неравенства (IV.45) следует: $TdS \geqslant 0$.

Если изолированная система находится в неравновесном состоянии, то согласно второму началу термодинамики при подходе к равновесию ее энтропия будет самопроизвольно возрастать, т. е. $dS>0$ (так как $T>0$); это результат, нам уже ранее известный. Возрастание энтропии изолированной неравновесной системы возможно лишь благодаря необратимому перераспределению энергии и веществ между ее различными частями. Когда обмен теплом и веществами между частями изолированной системы станет обратимым, энтропия системы примет постоянное значение в строгом соответствии с заданными значениями энергии, объема системы и чисел молей веществ: $dS=0$.

На основании изложенного можно сформулировать следующим образом фундаментальное положение, называемое принципом равновесия Гиббса: *изолированная система находится в состоянии равновесия, если ее энтропия при всех возможных изменениях, совместимых с условиями изоляции, остается постоянной или уменьшается.*

Сформулированное положение можно записать следующим образом:

$$(\widetilde{\delta S})_{U, V, n_1, \ldots, n_k} \leqslant 0. \qquad \text{(IX.2)}^*$$

---

* В выражении (IX.2) буквой δ обозначена бесконечно малая вариация системы, которая отличается от знака дифференциала, означающего действительно бесконечно малое изменение системы в реальном процессе. Любое реальное изменение системы содержится среди вариаций ее, но не наоборот.

Выражение (IX.2) нужно понимать в соответствии с общепринятым пониманием дифференциальных выражений. Знак равенства в (IX.2) имеет место при протекании в системе обратимых процессов, а знак неравенства — при протекании в системе необратимых процессов. В случае изолированных систем последние могут иметь только флуктуационный характер.

Соотношение (IX.2) выражает тот факт, что для состояния равновесия изолированной системы имеется условный максимум энтропии. Максимальное значение энтропии изолированной системы определяется заданными значениями энергии и объема системы, а также масс, а следовательно, и числа молей компонентов.

Более удобной для применения Гиббс считал формулировку принципа равновесия, которую можно дать с помощью внутренней энергии.

Вторая формулировка. Из объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики при условии постоянства объема и масс компонентов получим

$$(dU \leqslant TdS)_{V,\, n_1, \ldots . n_k}. \qquad \text{(IX.3)}$$

Поскольку T — величина положительная, то согласно (IX.3) внутренняя энергия и энтропия в случае равновесных процессов всегда изменяются симбатно (знак равенства). Неравновесным процессам в соотношении (IX.3) соответствует знак неравенства, так как в этом случае уже не будет количественной связи между внутренней энергией и энтропией, хотя путем сообщения или отнятия теплоты можно добиться одновременного возрастания или уменьшения внутренней энергии и энтропии.

Рассмотрим неравновесную систему при заданных значениях объема и общего числа молей компонентов. Энтропия такой системы самопроизвольно возрастает и, чтобы воспрепятствовать этому, необходимо соответствующим образом отнимать от системы теплоту и поддерживать таким путем энтропию постоянной. При этом внутренняя энергия системы уменьшается до тех пор, пока не будет достигнуто состояние равновесия. Следовательно, при приближении системы к состоянию равновесия внутренняя энергия системы уменьшается, если энтропия и объем системы, а также числа молей компонентов поддерживаются постоянными. Таким образом, для состояния равновесия внутренняя энергия системы имеет условный минимум.

Следовательно, можно сформулировать принцип равновесия с помощью внутренней энергии: *система находится в состоянии равновесия, если ее внутренняя энергия при всех процессах, не нарушающих условия постоянства энтропии, объема и общих количеств компонентов, остается постоянной или возрастает.*

Таким образом,

$$(\delta U)_{S,\, V,\, n_1, \ldots, n_k} \geqslant 0. \qquad \text{(IX.4)}$$

Необходимо подчеркнуть, что первая формулировка принципа равновесия требует полной изоляции системы, включая и условие адиабатичности. Вторая формулировка предполагает, что между системой и окружающей средой происходит теплообмен.

Другие формулировки принципа равновесия. В связи с различными внешними условиями следует рассмотреть и другие частные случаи. Покажем, что энтальпия для состояния равновесия имеет условный минимум.

Приняв во внимание (IX.4), при учете соотношения (II.16) для состояния равновесия будем иметь

$$(\widetilde{\delta}H - V\widetilde{\delta}p)_{S,\,V,\,n_1,\,\ldots\,,\,n_k} \geqslant 0. \qquad \text{(IX.5)}$$

Условие постоянства объема при отсутствии внешнего поля или при существовании системы в постоянном внешнем поле выполняется тогда, когда давление во всех частях системы одинаково. Поэтому из выражения (IX.5) при указанных условиях следует:

$$(\widetilde{\delta}H)_{S,\,p,\,n_1,\,\ldots\,,\,n_k} \geqslant 0. \qquad \text{(IX.6)}$$

Таким образом, система находится в состоянии равновесия, если ее энтальпия при всех процессах, не нарушающих условия постоянства энтропии, давления и общих количеств всех компонентов, остается постоянной или возрастает.

Покажем теперь, что свободная энергия Гельмгольца также имеет условный минимум для состояния равновесия. Согласно (IX.4) при учете соотношения (V.19) для состояния равновесия должно выполняться условие

$$(\widetilde{\delta}F + S\widetilde{\delta}T)_{S,\,V,\,n_1,\,\ldots\,,\,n_k} \geqslant 0. \qquad \text{(IX.7)}$$

Условие постоянства энтропии соблюдается, если между отдельными частями системы не будет происходить необратимый процесс теплообмена. А это, очевидно, возможно при постоянстве температуры во всех частях системы.

Поэтому из выражения (IX.7) следует:

$$(\widetilde{\delta}F)_{T,\,V,\,n_1,\,\ldots\,,\,n_k} \geqslant 0. \qquad \text{(IX.8)}$$

Таким образом, система находится в состоянии равновесия, если свободная энергия Гельмгольца при всех процессах, не нарушающих условия постоянства температуры, объема и масс (чисел молей) компонентов, остается постоянной или возрастает.

Наконец, нетрудно убедиться, что свободная энергия Гиббса также имеет условный минимум для состояния равновесия. Если учесть выражения (V.19) и (V.27), то согласно (IX.8) должно выполняться условие

$$(\widetilde{\delta}G - V\widetilde{\delta}p)_{T,\,V,\,n_1,\,\ldots\,,\,n_k} \geqslant 0. \qquad \text{(IX.9)}$$

Путем рассуждений, использованных при выводе условия (IX.6), можно показать, что

$$(\tilde{\delta}G)_{T,\ p,\ n_1,\ \ldots,\ n_k} \geqslant 0. \qquad \text{(IX.10)}$$

Следовательно, система находится в состоянии равновесия, если свободная энергия Гиббса при всех процессах, не нарушающих условия постоянства температуры, давления и числа молей компонентов, остается постоянной или возрастает.

Рассмотренные формулировки принципа равновесия Гиббса являются эквивалентными, но не тождественными. Они эквивалентны в том смысле, что из одной формулировки при известных допущениях следуют все остальные. Однако они не тождественны, поскольку их содержание и применимость подчинены различным условиям существования системы. Поэтому при применении принципа равновесия Гиббса в какой-либо конкретной системе надо выбирать ту формулировку принципа, которая отвечает условиям существования системы. Условие применимости той или иной формулировки принципа выражается в закреплении определенного набора термодинамических параметров.

§ 3. Различные виды состояний равновесия термодинамической системы

Опыт показывает, что существуют различные типы равновесных состояний — стабильные, метастабильные, нейтральные (иногда сюда относят и лабильные) — и что, следовательно, энтропия и энергия могут принимать несколько постоянных значений при заданных значениях соответствующих параметров. Возникает вопрос: каковы критерии, позволяющие различать вышеназванные равновесия между собой? Ранее при анализе различных формулировок принципа равновесия мы ограничились рассмотрением только вариации первого порядка малости. Математически это означало, что, разлагая приращение функции (Δf) в ряд Тейлора

$$\Delta f = \tilde{\delta} f + \frac{\tilde{\delta}^2 f}{2!} + \frac{\tilde{\delta}^3 f}{3!},$$

мы фактически обрывали это разложение на линейном члене. Чтобы использовать все следствия второго закона термодинамики для формулировки условий равновесия, необходимо рассмотреть вариации более высокого порядка.

Известно, что тип экстремума характеризуется знаком и величиной полного приращения функции Δf. Поэтому, для того чтобы установить критерии различных типов равновесий, ниже будут рассмотрены полные приращения внутренней энергии и энтропии.

Устойчивое (стабильное) состояние равновесия. Состояние равновесия системы является стабильным, если значение ее энтропии наибольшее из всех возможных при заданных значениях внутрен-

ней энергии и объема системы, а также количеств всех компонентов. Иначе говоря, энтропия системы, находящейся в состоянии стабильного равновесия, имеет абсолютный условный максимум.

Аналогичное определение стабильного состояния можно дать и с помощью внутренней энергии. Значение последней для стабильного состояния равновесия имеет абсолютный условный минимум.

В системе, находящейся в стабильном состоянии, невозможны какие-либо изменения, сопровождающиеся возрастанием энтропии или уменьшением энергии. Стабильное состояние единственно и является пределом самопроизвольно протекающих процессов. Оно устойчиво как относительно бесконечно малых воздействий, так и относительно конечных воздействий. Поэтому критерии стабильного состояния равновесия могут быть записаны следующим образом:

$$\Delta S_{U,\,V,\,n_1,\,\ldots\,,\,n_k} < 0 \text{ при } (\widetilde{\delta S})_{U,\,V,\,n_1,\,\ldots\,,\,n_k} = 0, \qquad \text{(IX.11)}$$

$$\Delta U_{S,\,V,\,n_1,\,\ldots\,,\,n_k} > 0 \text{ при } (\widetilde{\delta U})_{S,\,V,\,n_1,\,\ldots\,,\,n}{}^{k} = 0, \qquad \text{(IX.12)}$$

где ΔS и ΔU — полные приращения энтропии и энергии и могут принимать как бесконечно малые значения, так и конечные.

Метастабильное состояние равновесия. Состояние равновесия называется метастабильным, если, кроме данного состояния, возможны такие состояния равновесия, которым при заданных значениях энергии и объема системы, а также числа молей компонентов отвечают большие значения энтропии.

Энтропия и внутренняя энергия системы, находящейся в метастабильном состоянии равновесия, имеют относительные условные экстремумы (энтропия — относительный условный максимум, внутренняя энергия — относительный условный минимум).

Метастабильное состояние устойчиво относительно малых воздействий, так как оно при соблюдении мер предосторожности может сохраняться сколь угодно долго. Однако относительно конечных воздействий оно неустойчиво. Известными примерами этого состояния служат переохлажденные жидкость и пар, пересыщенный раствор и т. д. В результате конечных воздействий система, находящаяся в метастабильном состоянии, может перейти в стабильное состояние через ряд метастабильных состояний или непосредственно. При этом энтропия возрастает на конечную величину и достигает наибольшего значения из всех возможных при заданных значениях U, V, n_1, ..., n_k. Если стабильное состояние единственно, то метастабильных состояний может быть несколько.

Из изложенного следует, что критерий (признак) метастабильности состояний дается также неравенствами (IX.11) и (IX.12). Однако если в случае стабильных состояний указанные неравенства справедливы как и для бесконечно малых, так и для конечных изменений состояния, то в случае метастабильных равновесий они справедливы лишь для бесконечно малых изменений состояния.

Нейтральное состояние равновесия. Состояние равновесия называется нейтральным (или безразличным), если возможны изменения состояния, при которых энтропия системы приблизительно не изменяется (с точностью до второго порядка малости).

Таким образом, энтропия системы, находящейся в состоянии нейтрального равновесия, имеет нестрогий максимум (максимум, которому соответствует не единственная точка на кривой, а некоторый участок), а внутренняя энергия — нестрогий минимум. Такого рода равновесия имеют место на границе устойчивости относительно бесконечно малых изменений (т. е. на границе устойчивости, разделяющей физически возможные реализуемые состояния от нереализуемых). Нейтральное равновесие реализуется не в одном состоянии, а в целой серии состояний. При переходе из одного состояния в другое энтропия и энергия системы в первом приближении не изменяются и, следовательно, характеризуются выражениями

$$(\delta S)_{U,\ V,\ n_1,\ \ldots\ ,\ n_k} = 0, \tag{IX.13}$$

$$(\delta U)_{S,\ V,\ n_1,\ \ldots\ ,\ n_k} = 0. \tag{IX.14}$$

Лабильное состояние. Состояние системы называется лабильным, если его любые бесконечно малые изменения приводят к возрастанию энтропии. Лабильные состояния — это абсолютно неустойчивые и поэтому физически нереализуемые состояния.

Критерии лабильных состояний записываются таким образом:

$$(\Delta S)_{U,\ V,\ n_1,\ \ldots\ ,\ n_k} > 0, \tag{IX.15}$$

$$(\Delta U)_{S,\ V,\ n_1,\ \ldots\ ,\ n_k} < 0. \tag{IX.16}$$

Фазовое и химическое равновесия. По характеру возможностей изменения состава отдельных фаз, составляющих термодинамические системы, последние можно подразделить на две большие группы. К первой группе относятся системы, в которых не протекают обратимые химические реакции, а ко второй — системы, в которых эти реакции имеют место. В первом случае равновесие (в дальнейшем будем называть его *фазовым*) помимо прочих условий устанавливается в изолированной системе за счет перераспределения масс компонентов между отдельными фазами. Во втором случае достижение равновесия (в дальнейшем будем называть его *химическим*) помимо отмеченного процесса в первую очередь связано с течением химической реакции. Разумеется, понятие химического равновесия включает в себя также понятия фазового равновесия, однако наличие химической реакции накладывает дополнительные конкретные условия на изменение состава материальной системы. Ниже подробно рассмотрим условия фазового и химического равновесий.

§ 4. Условия термодинамического равновесия в гетерогенных системах

Фазовые равновесия. Рассмотрим вначале условия фазового равновесия, следуя методу Гиббса. Гиббс характеризует химическое состояние системы числом граммов $m_1, m_2, \ldots, m_k$ различных химических веществ компонентов $A_1, A_2, \ldots, A_k$, из которых состоит система. В настоящее время при обсуждении вопросов химической термодинамики принято в качестве единицы массы вещества брать не грамм, а моль. Поэтому условимся химическое состояние системы характеризовать числом молей $n_1, n_2, \ldots, n_k$ компонентов, составляющих систему.

Чтобы вывести условия фазового равновесия в общем виде, нужно в объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики (IV.45) ввести в качестве независимых переменных числа молей веществ, характеризующих химическое состояние системы.

По Гиббсу, «вещества $A_1, A_2, \ldots, A_k$, которые мы рассматриваем как составные части данной массы, конечно, должны быть таковы, чтобы значения дифференциалов $dm_1, dm_2, \ldots, dm_k$ были независимыми и выражали каждое возможное изменение в составе рассматриваемой гомогенной массы ...». Вещества, удовлетворяющие этому условию, как раз и являются компонентами системы.

В соответствии с данным положением Гиббса дифференциалы от числа молей компонентов $dn_1, dn_2, \ldots, dn_k$ должны быть независимы друг от друга. Это требование означает, что в закрытой системе число молей каждого компонента постоянно, т. е. один компонент не может образоваться из другого или других компонентов. Отсюда следует, что числа молей компонентов, вообще говоря, не являются независимыми химическими переменными закрытой системы. Однако их можно сохранить в этой роли и включить в уравнение (IV.45), если закрытую систему сложного состава представить как совокупность открытых систем.

Поскольку собственно химические реакции между компонентами в рассматриваемом случае исключены, то, очевидно, все химические превращения сводятся к перемещению компонентов из одной фазы системы в другую. Таким образом, условия равновесия относятся только к распределению компонентов по отдельным фазам гетерогенной системы.

Согласно принципу равновесия Гиббса в форме (IX.4) задача установления условий фазового равновесия сводится к отысканию условий существования минимума внутренней энергии системы. Для нахождения этих условий допустим, что система состоит из r фаз, содержащих k компонентов. Рассмотрим все возможные изменения этих фаз с теми ограничениями, при которых записано выражение критерия (IX.4), т. е. при постоянстве общей энтропии системы, общего объема системы и общего числа молей.

Запишем в развернутом виде эти условия следующим образом:

$$\left.\begin{aligned}
\Phi_S &= S^{(1)} + S^{(2)} + \ldots + S^{(r)} - C_S = 0 \\
\Phi_V &= V^{(1)} + V^{(2)} + \ldots + V^{(r)} - C_V = 0 \\
\Phi_1 &= n_1^{(1)} + n_1^{(2)} + \ldots + n_1^{(r)} - C_1 = 0 \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
\Phi_k &= n_k^{(1)} + n_k^{(2)} + \ldots + n_k^{(r)} - C_k = 0
\end{aligned}\right\} \qquad \text{(IX.17)}$$

где C_S, C_V, C_1, ..., C_k — постоянные величины. Уравнения (IX.17) накладывают ограничения на изменения параметров рассматриваемой гетерогенной системы. Фундаментальное уравнение (VI.15) для каждой фазы системы запишется следующим образом:

$$\delta U^{(j)} = T\delta S^{(j)} - p\delta V^{(j)} + \sum_{i=1}^{k} \mu_i \delta n_i^{(j)}. \qquad \text{(IX.18)}$$

Согласно общему условию (IX.4) принцип равновесия Гиббса для k-компонентной r-фазной системы запишется в виде

$$\left[\sum_{j=1}^{r} \delta U^{(j)}\right]_{S,\, V,\, n_1,\, n_2,\, \ldots,\, n_k} \geqslant 0. \qquad \text{(IX.19)}$$

Для нахождения условий, при которых внутренняя энергия системы принимает условный минимум, можно применить метод Лагранжа, связанный в данном случае с использованием функции

$$\Phi \equiv U + \lambda_S \Phi_S + \lambda_V \Phi_V + \lambda_1 \Phi_1 + \ldots + \lambda_k \Phi_k, \qquad \text{(IX.20)}$$

где λ_S, λ_V, λ_1, ..., λ_k — постоянные множители.

Как известно, составленная таким образом функция Φ имеет безусловный минимум, когда внутренняя энергия системы достигает условного минимума. Следовательно, частные производные функции Φ по параметрам состояния системы, указанным в (IX.17), для состояния равновесия равны нулю.

Согласно уравнениям (IX.17) и (IX.20) при учете (V.4), (V.5) и (VI.3) находим

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial \Phi}{\partial S^{(j)}} &= T^{(j)} + \lambda_S = 0 \\
\frac{\partial \Phi}{\partial V^{(j)}} &= -p^{(j)} + \lambda_V = 0 \\
\frac{\partial \Phi}{\partial n_i^{(j)}} &= \mu_i^{(j)} + \lambda_i = 0
\end{aligned}\right\} \qquad \text{(IX.21)}$$

На основании результата (IX.21) для рассматриваемого случая условия равновесия k-компонентной r-фазной системы можно за-

писать

$$\left.\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \ldots = T^{(r)} \\ p^{(1)} &= p^{(2)} = \ldots = p^{(r)} \\ \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \ldots = \mu_1^{(r)} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \mu_k^{(1)} &= \mu_k^{(2)} = \ldots = \mu_k^{(r)} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IX.22)}$$

Первые два соотношения в условиях (IX.22) являются уравнениями термического и механического равновесия системы, а остальные характеризуют условия равновесного распределения каждого компонента по всей системе. Таким образом, при равновесном распределении компонента в закрытой системе его химический потенциал имеет одинаковое значение во всех фазах, составляющих данную систему.

Уравнения равновесия (IX.22) выведены при условии отсутствия или постоянства внешнего поля, а также при условии пренебрежения влиянием поверхностей раздела между частями системы на ее термодинамические свойства. При выводе также предполагалось, что все компоненты содержатся во всех фазах. Покажем, что это предположение не вносит никаких ограничений в условия равновесия (IX.22). Надо только учесть, что если данный компонент содержится не во всех фазах системы, то в условиях равновесия будут отсутствовать уравнения, относящиеся к данному компоненту и фазам, в которых этот компонент отсутствует.

Представим себе систему с произвольным числом фаз при некоторых заданных значениях температуры и давления. Согласно принципу равновесия Гиббса условием равновесия в данном случае является выполнение условия (IX.10), т. е. для всякого возможного в этой системе процесса, совместимого с постоянством температуры, давления и числа молей компонентов, изменение изобарно-изотермического потенциала должно быть либо больше нуля, либо равно нулю. Рассмотрим процесс перехода некоторого числа молей dn_1 действительного компонента из первой фазы во вторую. При этом количество данного компонента в первой фазе уменьшится, а во второй — увеличится на одну и ту же величину dn_1. Суммарное изменение изобарно-изотермического потенциала, которое согласно принципу равновесия (IX.10) должно быть больше или равно нулю, запишется таким образом:

$$\delta G = \left(\frac{\delta G}{\partial n_1^{(1)}}\right)_{p,\ T,\ n_2, \ldots, n_k} dn_1^{(1)} + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1^{(2)}}\right)_{p,\ T,\ n_2, \ldots, n_k} dn_1^{(2)} \geqslant 0. \qquad \text{(IX.23)}$$

Однако согласно (VI.19) частные производные в (IX.23) суть химические потенциалы первого компонента в первой и второй фазах, т. е. $\mu_1^{(1)}$ и $\mu_1^{(2)}$, а изменения чисел молей $dn_1^{(1)}$ и $dn_1^{(2)}$ численно равны, но противоположны по знаку. Поэтому неравенство (IX.23)

можно переписать в виде

$$(\mu_1^{(2)} - \mu_1^{(1)})\, dn_1 \geqslant 0 \qquad \text{(IX.24)}$$

или, учитывая, что dn_1 по определению есть величина положительная, из (IX.24) имеем

$$\mu_1^{(2)} - \mu_1^{(1)} \geqslant 0. \qquad \text{(IX.25)}$$

Поскольку первый компонент для системы в целом и, в частности, для второй фазы является действительным компонентом, т. е. хотя бы и в малом количестве, но заведомо имеется во второй фазе, то наряду с только что проанализированным процессом мы вправе рассмотреть и обратный процесс, а именно — перенос dn_1 молей из второй фазы в первую. В соответствии с этим теперь условие равновесия (IX.23) приводит к соотношению

$$\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)} \geqslant 0. \qquad \text{(IX.26)}$$

Итак, если рассматриваемый компонент присутствует в обеих фазах, то условие равновесия приводит к зависимостям (IX.25) и (IX.26); эти последние не противоречат друг другу при знаке равенства, тогда как при знаке неравенства взаимно исключают друг друга. На этом основании отбрасываем знак неравенства и убеждаемся, что при термодинамическом равновесии химический потенциал любого компонента одинаков во всех фазах, для которых этот компонент является действительным компонентом, т. е. мы пришли таким образом к условию равновесия в форме (IX.22).

Изложенные соображения приводят к существенно иному выводу относительно возможных компонентов. Если, например, компонент присутствует только в первой фазе, то можно представить процесс его перехода из этой фазы в любую другую, что приведет к соотношению (IX.25). Однако невозможно противопоставить этому процессу обратный процесс — перемещение этого компонента из какой-либо фазы, где нет даже следов его, в первую фазу. В этом случае соотношение (IX.26) отпадает, как и основания для игнорирования знака неравенства. Следовательно, единственное, что на основании термодинамики можно утверждать относительно возможного компонента, это то, что его химический потенциал в той фазе, где этот компонент присутствует, меньше или, в крайнем случае, равен химическому потенциалу того же компонента в других фазах, где при равновесии нет даже следов этого компонента. Иначе говоря, если для какого-либо компонента отсутствует равенство химических потенциалов в разных фазах, то при термодинамическом равновесии такой компонент сосредоточивается в той фазе (или в тех фазах), где его химический потенциал минимален.

Таким образом, вопрос об игнорировании существования возможных компонентов выходит за рамки термодинамики и будет решен нами с привлечением молекулярно-кинетических представлений.

Химическое равновесие. При анализе химических реакций давно уже было отмечено, что не все реакции идут до конца. В 1799 г. французский химик Клод Луи Бертолле на основании наблюдения реакций между солями в растворах показал, что реакции, идущие до конца, составляют исключение, и если ни одно из реагирующих веществ не уходит из сферы действия реакции, то в результате устанавливается некоторое равновесие, когда ни один из реагентов не подвергается уже более изменениям.

Опытным путем было установлено, что состояние равновесия (при p=const или T=const) зависит от действующих масс реагирующих веществ, или иначе, — от концентраций реагентов. При этом важно подчеркнуть, что к состоянию равновесия можно прийти с двух сторон, т. е. проведя прямую или обратную реакции. В равновесном состоянии интенсивность обоих противоположно направленных процессов одинакова.

Химическое равновесие является динамичным и подвижным: с изменением внешних условий оно сдвигается в ту или другую сторону и возвращается к исходному состоянию, если внешние условия достигают первоначальных значений.

Многие реакции при соответствующих условиях протекают до фактического завершения, т. е. после реакции практически получаются только продукты реакции. Поэтому нередко употребляют выражения: реакция «химически мало обратима», «трудно обратима» или «почти необратима». Однако даже в этих реакциях достигается состояние равновесия и обратные реакции имеют место, хотя и с весьма малой степенью превращения.

Химические процессы, подобно всем остальным процессам в природе, происходят термодинамически необратимо, но тем не менее любую химическую реакцию в принципе можно осуществить термодинамически обратимо.

Для систем с наличием химических реакций между компонентами общее состояние термодинамического равновесия следует конкретизировать следующим образом. *Химическое равновесие — это изменяющееся во времени состояние системы, в состав которой входят компоненты, способные реагировать друг с другом химически, и продукты реакции.* Термодинамическим путем можно установить условия равновесия в такой системе и показать, как на нее влияют изменения параметров состояния — температуры и давления.

Пользуясь методом Габбса, рассмотрим систему, в которой имеет место реакция

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftarrows \nu'_k A'_k + \nu'_{k+1} A_{k+1}. \qquad \text{(IX.27)}$$

Стехиометрическое уравнение такой реакции в общем виде запишется так:

$$\sum_i \nu_k A_k = 0. \qquad \text{(IX.28)}$$

Условимся, что продукты реакции входят в уравнение с положительным знаком, а исходные вещества — с отрицательным. В дан-

ном случае рассматриваемую k-компонентную r-фазовую систему мы можем получить смешением $(k-1)$ вещества A_1, A_2, ..., A_{k-1}, поскольку по предположению первые два вступают в обратимую реакцию (IX.27) и образуют два других вещества.

Пусть n'_1, n'_2, ..., n'_{k-1} — значения числа молей смешиваемых веществ. Эти величины постоянны, так как изучаемая система является закрытой. После установления химического равновесия система состоит из $(k+1)$ веществ A_1, A_2, ..., A'_{k+1}, числа молей которых равны соответственно n_1, n_2, ..., n_{k+1}. Очевидно, что для веществ, не принимающих участия в реакции (A_3, A_4, ..., A_{k-1}), величины n'_i и n_i одинаковы.

Запишем теперь уравнения связи для рассматриваемой системы. Очевидно, что первые два уравнения в (IX.17) справедливы и в данном случае. Остаются также в силе и уравнения связи для чисел молей тех веществ, которые не принимают участия в химической реакции. При составлении же уравнений связи для чисел молей веществ A_1 и A_2 надо иметь в виду, что равновесные значения чисел молей этих веществ (n_1 и n_2) не равны их значениям в момент смешения (n'_1 и n'_2), так как часть веществ A_1 и A_2 расходуется на образование веществ A'_k и A'_{k+1} в соответствии с наличием химической реакции (IX.27). С учетом этого уравнения связи для рассматриваемой системы будут иметь вид

$$\left.\begin{aligned}
&\Phi_S = \sum_{j=1}^{r} S^{(j)} - C_S = 0\\
&\Phi_V = \sum_{j=1}^{r} V^{(j)} - C_V = 0\\
&\Phi_1 = \sum_{j=1}^{r} n_1^{(j)} + \frac{\nu_1}{\nu'_k}\sum_{j=1}^{r} n_k^{(j)} - n'_1 = 0\\
&\Phi_2 = \sum_{j=1}^{r} n_2^{(j)} + \frac{\nu_2}{\nu'_k}\sum_{j=1}^{r} n_k^{(j)} - n'_2 = 0\\
&\Phi_3 = \sum_{j=1}^{r} n_3^{(j)} - n'_3 = 0\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\Phi_{k-1} = \sum_{j=1}^{r} n_{k-1}^{(j)} - n'_{k-1} = 0
\end{aligned}\right\} \qquad \text{(IX.29)}$$

Первые слагаемые в выражениях для Φ_1 и Φ_2 суть общие числа молей веществ A_1 и A_2, существующих в свободном состоянии, а вторые слагаемые — количества веществ A_1 и A_2, израсходованные на образование веществ A'_k и A'_{k+1}.

Легко заметить, что уравнения связи (IX.17), справедливые для систем, в которых вещества не вступают в химические реак-

ции, являются частным случаем уравнений связи типа (IX.29), справедливых для систем с химическими превращениями. Действительно, если химические реакции не протекают, то уравнения (IX.29) переходят в (IX.17). Отсюда следует, что условия равновесия (IX.22), выведенные для систем без химических превращений, справедливы и для систем с химическими превращениями. Однако если в первом случае они необходимы и достаточны, то во втором они лишь необходимы.

При выводе дополнительных условий равновесия закрытых систем, в которых протекают химические реакции, следует учесть, что изменения чисел молей веществ, принимающих участие в обратимой реакции, взаимно связаны согласно уравнению реакции. Так, для рассматриваемого случая справедливо равенство

$$|\delta n_1^{(j)}|:|\delta n_2^{(j)}|:|\delta n_k^{(j)}|:|\delta n_{k+1}^{(j)}| = \nu_1:\nu_2:\nu'_k:\nu'_{k+1}, \qquad \text{(IX.30)}$$

где прямые скобки указывают на то, что берутся абсолютные значения превращений чисел молей. Как уже отмечалось, знаки приращений в левой и правой частях уравнений различны.

Дифференцируя функцию Ф, составленную согласно (IX.20) с помощью уравнений (IX.29), по числу молей, например вещества A_1 в j-й фазе, получим

$$\partial\Phi/\partial n_1^{(j)} = \partial U/\partial n_1^{(j)} + (\partial U/\partial n_2^{(j)})\,(dn_2/dn_1)^{(j)} +$$
$$+ (\partial U/\partial n_k^{(j)})\,(dn_k/dn_1)^{(j)} + (\partial U/\partial n_{k+1}^{(j)})\,(dn_{k+1}/dn_1)^{(j)} +$$
$$+ \lambda_1[1 + (\nu_1/\nu'_k)\,(dn_k/dn_1)^{(j)}] + \lambda_2[(dn_2/dn_1)^{(j)} +$$
$$+ (\nu_2/\nu'_k)\,(dn_k/dn_1)^{(j)}].$$

Приравнивая результат дифференцирования нулю с учетом (IX.30) будем иметь: $\mu_1^{(j)} + (\nu_2/\nu_1)\,\mu_2^{(j)} - (\nu'_k/\nu_1)\,\mu_k^{(j)} - (\nu'_{k+1}/\nu_1)\,\mu_{k+1}^{(j)} = 0$ или в окончательном виде:

$$\nu_1\mu_1^{(j)} + \nu_2\mu_2^{(j)} = \nu'_k\mu_k^{(j)} + \nu'_{k+1}\mu_{k+1}^{(j)}. \qquad \text{(IX.31)}$$

Уравнение (IX.30) выражает условие химического равновесия в j-й фазе. Во всех других фазах, в которых протекает данная реакция, условие химического равновесия выражается аналогично, поскольку согласно (IX.22) химические потенциалы веществ имеют одинаковые значения во всех фазах.

В общем случае условие равновесия для собственно химической реакции вида (IX.28) запишется следующим образом:

$$\sum_i \nu_i\mu_i = 0, \qquad \text{(IX.32)}$$

где суммирование проводится по всем участникам реакции. Таким образом, в общем виде условие гетерогенного равновесия, согласно Габбсу, определяется уравнениями (IX.22) и (IX.32).

§ 5. Правило фаз Гиббса

При подходе к термодинамическому анализу гетерогенных равновесий возникает проблема, связанная с оценкой возможного числа равновесно сосуществующих фаз и числа параметров данной системы, которые можно изменять произвольно, не нарушая равновесия. *Число параметров состояния, способных произвольно меняться без нарушения фазового равновесия, называется числом степеней свободы или вариантностью системы.*

Гиббс рассмотрел общие закономерности, которым подчиняются равновесные системы, состоящие из любого числа компонентов, и вывел в 1876 г. закон, определяющий вариантность равновесной гетерогенной системы. Этот закон вошел в учение о гетерогенных равновесиях под названием *правила фаз.*

Пусть система состоит из k компонентов и содержит r фаз при температуре T и давлении p. Первоначально рассмотрим случай, когда в гетерогенной системе химические превращения отсутствуют, а возможны лишь простые переходы компонентов из одной фазы в другую.

Состояние системы будет полностью определено, если известны температура, давление и состав каждой фазы. Согласно условиям фазового равновесия переменные T и p имеют одинаковое значение во всех сосуществующих фазах, следовательно, этих параметров два. Учитывая, что свойства фаз зависят не от масс компонентов, а от концентраций, для k-компонентной r-фазной системы будем иметь всего kr концентраций. Однако не все переменные состава, т. е. концентрации компонентов, являются независимыми, так как в каждой фазе сумма молярных долей всегда равна единице:

$$\sum_i x_i^{(j)} = 1 \qquad (j = 1, 2. \ldots, r), \tag{IX.33}$$

где $x_i^{(j)}$ — молярная доля i-го компонента в j-й фазе. Всего имеется r соотношений такого типа. Условием равновесного распределения k компонентов между фазами является равенство значений их химических потенциалов во всех сосуществующих фазах, в которых они присутствуют. Если i-й компонент находится во всех r фазах, то для него имеется $r-1$ уравнений вида

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \ldots = \mu_i^{(r)}.$$

Для системы в целом число таких уравнений, связывающих $2+kr$ интенсивных параметра, равно $r+(r-1)k$. Следовательно, в случае k-компонентной r-фазной системы число независимых интенсивных переменных (т. е. вариантность системы или число ее степеней свободы) f равно: $f=2+kr-[r+(r-1)k]$, или

$$f = k - r + 2. \tag{IX.34}$$

В зависимости от числа степеней свободы (вариантности) принято различать системы нонвариантные ($f=0$), моновариантные ($f=1$), дивариантные ($f=2$) и поливариантные ($f\geqslant 3$). Согласно равенству (IX.34) максимальное число сосуществующих фаз наблюдается в нонвариантных системах и равно $k+2$. Так, в случае однокомпонентных систем максимальное число сосуществующих фаз равно трем, а в случае бинарных систем — четырем. В нонвариантных системах невозможны никакие изменения состояния системы без уменьшения числа фаз.

Если в системе протекают обратимые химические реакции, то появляются дополнительные условия равновесия, определяемые условием химического равновесия (IX.32).

Число дополнительных условий равно числу независимых реакций, протекающих в гетерогенной системе. Укажем, что химические реакции называются независимо протекающими в том случае, если ни одно из их уравнений вида (IX.32) не может быть выведено из остальных. Если одна и та же реакция протекает в нескольких сосуществующих фазах, то ее, тем не менее, следует рассматривать как одну независимую реакцию в силу равенства значений химических потенциалов компонентов во всех сосуществующих фазах.

Таким образом, если в системе, состоящей из m веществ и r фаз, протекает l независимых реакций, то независимо изменяется

$$f=(m-l)-r+2 \qquad \text{(IX.35)}$$

интенсивных параметров состояния. В соответствии с данным ранее определением числа компонентов полученный результат по существу совпадает с правилом (IX.34), которое было выведено в предположении, что в системе отсутствуют обратимые химические реакции.

Формулы (IX.34) и (IX.35) являются математическим выражением правила фаз: *число степеней свободы гетерогенной системы равно числу компонентов минус число фаз плюс два.*

Записывая (IX.34) или (IX.35), мы приняли, что каждый компонент присутствует в каждой фазе, т. е. является действительным. Однако если допустить, что один из компонентов (например, i) является возможным, т. е. отсутствует в одной из фаз (например, α), то это не отразится на числе степеней свободы. Действительно, при этом исчезает одно из уравнений, например

$$\mu_i^{(1)}=\mu_i^{(\alpha)}, \qquad \text{(IX.36)}$$

но одновременно мы должны ввести условие отсутствия i в фазе α, т. е.

$$x_i^{(\alpha)}=0. \qquad \text{(IX.37)}$$

При введении каждого из условий отсутствия компонента, подобных (IX.37), мы теряем одно из условий (IX.36). Общее число условий при этом остается неизменным, и правило фаз (IX.34) или (IX.35) сохраняет свою форму.

Из уравнения Гиббса следует, что цифра два появилась вследствие принятого допущения о том, что на состояние системы оказывают влияние только два параметра: температура и давление. Однако бывают случаи, когда влияют и другие параметры. В этом случае правило фаз в общем виде записывают так:

$$f=k-r+N, \qquad \text{(IX.38)}$$

где N — соответствующее число параметров.

Для многих конденсированных систем давление меняется столь незначительно, что не оказывает влияния на процессы и превращения в данной системе. В этом случае правило фаз записывается следующим образом:

$$f=k-r+1. \qquad \text{(IX.39)}$$

В некоторых случаях (например, при равенстве концентраций какого-либо компонента в двух фазах) возникают условия, позволяющие составить дополнительные уравнения для характеристики системы. Появление этих дополнительных уравнений, связывающих параметры системы, вызывает уменьшение вариантности системы на столько единиц, на сколько увеличилось число уравнений, характеризующих систему.

Как следует из изложенного, вариантность f определяет число степеней свободы системы без учета масс фаз. Если же в число переменных включают и массы фаз, то общее число независимых переменных определяет полную вариантность системы: $F=f+r$. Использование этой величины позволяет полнее описать объемные, поверхностные и объемно-поверхностные фазовые процессы.

§ 6. Критерии устойчивости фаз и гетерогенных систем

Общие условия равновесия термодинамических систем заключаются в том, что в состоянии равновесия энтропия и термодинамические потенциалы имеют экстремальное значение. Так, в случае систем с постоянными значениями энтропии, объема и чисел молей компонентов условием равновесия является минимум внутренней энергии, что выражается неравенством $\Delta U>0$ или двумя соотношениями: $\delta U=0$ и $\delta^2 U>0$. При выводе конкретных условий равновесия достаточно лишь первого соотношения ($\delta U=0$). Однако равенство нулю первой вариации является лишь необходимым условием экстремума и не обеспечивает того, чтобы внутренняя энергия была минимальной. Достаточным условием минимума внутренней энергии является положительное значение ее второй вариации, которое и обеспечивает устойчивость равновесия.

Термодинамические неравенства, выражающие условия устойчивости, наряду с принципом равновесия составляют основу химической термодинамики и, в частности, термодинамики гетерогенных систем. В настоящем параграфе приводится гиббсовский вывод критериев.

Критерии устойчивости данной фазы относительно образования внутри нее новых фаз. Внутренняя энергия гетерогенной системы, в которой наряду со старыми фазами имеется j новых фаз, очевидно,

$$U=\sum_{i=1}^{r} U^{(i)}+\sum_{j=1}^{s} U^{(j)}. \qquad \text{(IX.40)}$$

Здесь и в дальнейшем верхний индекс i означает старые фазы, а индекс j — новые.

Предположим, что система получена смешением $C_1, C_2, \ldots, C_{k-1}$ молей веществ $A_1, A_2, \ldots, A_{k-1}$ и что в ней имеет место обратимая реакция вида (IX.27). Принцип равновесия для рассматриваемой системы запишется так:

$$\left[\sum_{j=1}^{r} \delta U^{(i)}+\sum_{j=1}^{s} \delta U^{(j)}\right]_{S,\, V,\, C_1,\, \ldots\, ,\, C_{k-1}} \geqslant 0. \qquad \text{(IX.41)}$$

Запишем уравнения связи, выражающие условия, при которых внутренняя энергия системы имеют условный мичимум:

$$\left.\begin{aligned}
&\Phi_S=\sum_{i=1}^{r} S^{(i)}+\sum_{j=1}^{s} S^{(j)}-C_S=0\\
&\Phi_V=\sum_{i=1}^{r} V^{(i)}+\sum_{j=1}^{s} V^{(j)}-C_V=0\\
&\Phi_1=\sum_{i=1}^{r} n_1^{(i)}+\sum_{j=1}^{s} n_1^{(j)}+\frac{\nu_1}{\nu'_k}\left(\sum_{i=1}^{r} n_k^{(i)}+\sum_{j=1}^{s} n_k^{(j)}\right)-C_1=0\\
&\Phi_2=\sum_{i=1}^{r} n_2^{(i)}+\sum_{j=1}^{s} n_2^{(j)}+\frac{\nu_2}{\nu'_k}\left(\sum_{i=1}^{r} n_k^{(i)}+\sum_{j=1}^{s} n_k^{(j)}\right)-C_2=0\\
&\Phi_3=\sum_{i=1}^{r} n_3^{(i)}+\sum_{j=1}^{s} n_3^{(j)}-C_3=0\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\Phi_{k-1}=\sum_{i=1}^{r} n_{k-1}^{(i)}+\sum_{j=1}^{s} n_{k-1}^{(j)}-C_{k-1}=0
\end{aligned}\right\} \qquad \text{(IX.42)}$$

Здесь $n_1, n_2, \ldots, n_k$ — истинные числа молей.

Сравнивая уравнения связи (IX.42) с рассмотренными ранее уравнениями связи (IX.17) и (IX.29), можно заключить, что первые отличаются от последних наличием слагаемых, относящихся к новым фазам. Поэтому условия равновесия для старых фаз останутся прежними и будут выражаться уравнениями (IX.22) и (IX.32). На основании (IX.15) при учете (IX.22) можно выраже-

ние (IX.41) представить в следующем виде:

$$\left[\sum_{j=1}^{s}\delta U^{(j)}+T\sum_{i=1}^{r}\delta S^{(i)}-p\sum_{i=1}^{r}\delta V^{(i)}+\mu_1\sum_{i=1}^{r}\delta n_1^{(i)}+\ldots+\right.$$

$$\left.+\mu_{k+1}\sum_{i=1}^{r}\delta n_{k+1}^{(i)}\right]_{S,\,V,\,c_1,\,\ldots,\,c_{k-1}}\geqslant 0. \qquad \text{(IX.43)}$$

Согласно системе уравнений (IX.42) справедливо

$$\left.\begin{aligned}
&\sum_{i=1}^{r}\delta S^{(i)}=-\sum_{j=1}^{s}\delta S^{(j)}\\
&\sum_{i=1}^{r}\delta V^{(i)}=-\sum_{j=1}^{s}\delta V^{(j)}\\
&\sum_{i=1}^{r}\delta n_1^{(i)}=-\sum_{j=1}^{s}\delta n_1^{(j)}-\frac{\nu_1}{\nu'_k}\left(\sum_{i=1}^{r}\delta n_k^{(i)}+\sum_{j=1}^{s}\delta n_k^{(j)}\right)\\
&\sum_{i=1}^{r}\delta n_2^{(i)}=-\sum_{j=1}^{s}\delta n_2^{(j)}-\frac{\nu_2}{\nu'_k}\left(\sum_{i=1}^{r}\delta n_k^{(i)}+\sum_{j=1}^{s}\delta n_k^{(j)}\right)\\
&\sum_{i=1}^{r}\delta n_3^{(i)}=-\sum_{j=1}^{s}\delta n_3^{(j)}\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\sum_{i=1}^{r}\delta n_{k-1}^{(i)}=-\sum_{j=1}^{s}\delta n_{k-1}^{(j)}
\end{aligned}\right\} \qquad \text{(IX.44)}$$

На основании (IX.30), (IX.31) и (IX.44) выражение (IX.43) сводится к виду

$$\sum_{j=1}^{s}\left(\delta U^{(j)}-T\delta S^{(j)}+p\delta V^{(j)}-\mu_1\delta n_1^{(j)}-\ldots-\mu_{k+1}\delta n_{k+1}^{(j)}\right)_{S,\,V,\,c_1,\,\ldots,\,c_{k-1}}\geqslant 0. \qquad \text{(IX.45)}$$

Учитывая независимость изменения экстенсивных величин $U^{(j)}$, $S^{(j)}$, $V^{(j)}$, $n_1^{(j)}$, ..., $n_{k+1}^{(j)}$, относящихся к данной новой фазе, от изменения таких же величин, относящихся к другим новым фазам, на основании (IX.45) имеем

$$\delta U^{(j)}-T\delta S^{(j)}+p\delta V^{(j)}-\mu_1\delta n_1^{(j)}-\ldots-\mu_{k+1}\delta n_{k+1}^{(j)}\geqslant 0. \qquad \text{(IX.46)}$$

Выражение (IX.46) со знаком равенства дает дополнительное условие равновесия относительно образования новых фаз. Если новые фазы в начальный момент их образования рассматривать как гомогенные, то в результате суммирования левой части выра-

жения (IX.46) для новых фаз макроскопического размера будет

$$U^{(j)} - TS^{(j)} + pV^{(j)} - \mu_1 n_1^{(j)} - \ldots - \mu_{k+1} n_{k+1}^{(j)} \geqslant 0. \qquad \text{(IX.47)}$$

Это выражение имеет большую практическую ценность и является критерием устойчивости фаз относительно образования внутри них новых фаз. Уравнение (IX.47) нетрудно преобразовать к виду

$$(U^{(j)} + U^{(i)}) - U_0^{(i)} \geqslant 0. \qquad \text{(IX.48)}$$

Выражение, стоящее в левой части условия (IX.48), является приращением внутренней энергии, связанным с образованием новой макроскопической фазы в состоянии $U^{(j)}$ и изменением состояния старой от $U_0^{(i)}$ до $U^{(i)}$.

Из вывода условия (IX.47) следует, что оно не учитывает работу образования поверхности раздела между старой и новой фазами. Поэтому условие (IX.47) является лишь достаточным критерием устойчивости фаз относительно конечных изменений состояний. Если поверхностное натяжение на границе раздела между старой и новой фазами положительно, то для диспергирования новой фазы необходимо затратить работу, не учитываемую условием (IX.47). В этом случае работа образования макроскопической новой фазы будет меньше работы образования того же количества новой фазы, находящейся в диспергированном состоянии. Поэтому если для рассматриваемого случая выполняется условие (IX.47), то тем более строго выполняется условие (IX.46), учитывающее неоднородность телесных комплексов новой фазы.

Следовательно, если условие (IX.47) выполняется и если поверхностное натяжение на границе раздела между старой и новой фазами положительно, то рассматриваемая фаза устойчива относительно образования новых фаз (как диспергированных, так и недиспергированных).

Критерий устойчивости фаз относительно образования новых фаз, записанный в форме (IX.47), для некоторых конечных изменений не выполняется, поэтому он не является необходимым. Известно, что метастабильные фазы (например, пересыщенный раствор или переохлажденный расплав и т. д.) неустойчивы по отношению к образованию из них других макроскопических фаз, т. е. фаз больших размеров, когда поверхностные явления можно не учитывать. Если в метастабильную фазу внести зародыши новой, более устойчивой фазы, то процесс ее роста до макроскопических размеров происходит самопроизвольно, а работа ее образования будет отрицательна. Следовательно, для метастабильных фаз условие (IX.47) не выполняется.

При наличии метастабильных фаз система в определенных условиях может неопределенно долго оставаться в равновесии, и новые фазы в ней не образуются, что объясняется необходимостью определенных затрат работы для формирования зародышей новых фаз. Последующий же рост новых фаз внутри метастабильных фаз

протекает самопроизвольно. Следовательно, достаточный критерий устойчивости фаз относительно образования в них новых фаз можно сформулировать следующим образом: *фаза устойчива относительно конечных (прерывных) изменений состояния, если работа образования новой фазы макроскопических размеров положительна* (А. В. Сторонкин).

Достаточный критерий устойчивости выполняется для всех стабильных фаз и не выполняется для метастабильных фаз. Следовательно, он позволяет отличать стабильные состояния от метастабильных.

Стабильные и метастабильные состояния устойчивы относительно образования диспергированных фаз. Поэтому условие (IX.46) справедливо как для стабильных, так и для метастабильных состояний и является необходимым и достаточным условием устойчивости фаз относительно прерывных (конечных) изменений состояния.

Критерии устойчивости фазы относительно бесконечно малых изменений состояния. Фазы, неустойчивые по отношению к бесконечно малым изменениям, являются абсолютно неустойчивыми и, следовательно, не могут существовать. Поэтому критерий устойчивости фаз по отношению к бесконечно малым изменениям позволяет отличать реализуемые состояния подвижного равновесия от нереализуемых.

Выберем в качестве параметров фазы S, V и числа молей компонентов. Все величины, относящиеся к исследуемому на устойчивость состоянию фазы, обозначим одним штрихом, а величины, относящиеся к примыкающему состоянию, — двумя штрихами.

Применяя интегральное условие устойчивости (IX.47) к двум бесконечно мало различающимся состояниям фазы, можем записать

$$U''-T'S''+p'V''-\mu'_1 n''_1-\ldots-\mu'_k n''_k>0. \qquad \text{(IX.49)}$$

На основании (IX.49) можно заключить, что если состояние фазы устойчиво относительно любого примыкающего состояния, то при образовании фазы, находящейся в том или ином примыкающем состоянии, необходимо затратить работу. В этом случае фаза устойчива относительно бесконечно малых изменений. Следовательно, неравенство (IX.49) может рассматриваться как необходимый и достаточный критерий устойчивости фаз относительно бесконечно малых изменений состояния.

Если исследуемое состояние фазы и примыкающие состояния равновесны, то можно записать для рассматриваемых фаз фундаментальное уравнение Гиббса (VI.20) в форме

$$U'-T'S'+p'V'-\mu'_1 n'_1-\ldots-\mu'_k n'_k=0, \qquad \text{(IX.50)}$$

$$U''-T''S''+p''V''-\mu''_1 n''_1-\ldots-\mu''_k n''_k=0. \qquad \text{(IX.51)}$$

Если из левой части неравенства (IX.49) вычесть левую часть равенства (IX.51), то получим неравенство, совершенно эквивалентное первому:

$$(T''-T')S''-(p''-p')V''+(\mu''_1-\mu'_1)n''_1+\ldots$$
$$\ldots+(\mu''_k-\mu'_k)n''_k>0. \qquad \text{(IX.52)}$$

При обратной постановке задачи будем иметь

$$-(T''-T')S'+(p''-p')V'-(\mu''_1-\mu'_1)n'_1-\ldots$$
$$\ldots-(\mu''_k-\mu'_k)n_k>0. \qquad \text{(IX.53)}$$

Неравенства (IX.52) и (IX.53) характеризуют условия устойчивости двух бесконечно близких состояний друг относительно друга. Складывая неравенства (IX.52) и (IX.53), получим окончательно

$$\Delta T\Delta S-\Delta p\Delta V+\Delta\mu_1\Delta n_1+\ldots+\Delta\mu_k\Delta n_k>0. \qquad \text{(IX.54)}$$

Символ Δ означает точное приращение соответствующей величины при переходе из исследуемого состояния в примыкающее. Полученное Гиббсом неравенство (IX.54) является необходимым и достаточным критерием устойчивости двух бесконечно близких состояний фазы относительно друг друга.

Левая часть неравенства (IX.54) содержит в качестве слагаемых произведения точных приращений сопряженных термодинамических параметров (T и S, p и V, μ_i и n_i), всего $(k+2)$ слагаемых. Согласно правилу фаз, k-компонентная фаза имеет $(k+1)$ степеней свободы. Однако в рассматриваемом случае в число переменных входят не только концентрации, но и масса фазы, т. е. учитывается полная вариантность системы. Следовательно, в рассматриваемом неравенстве (IX.54) можно полагать равными нулю приращения не более чем $(k+1)$ параметров.

С помощью неравенства (IX.54) возможно установить качественную связь между изменениями сопряженных термодинамических параметров. Для этого необходимо закрепить значения $(k+1)$ параметров, чтобы из двух сопряженных параметров был закреплен только один и из числа $(k+2)$ интенсивных параметров (T, p, μ_1, ..., μ_k) было закреплено не более k параметров.

Выполнение первого условия закрепления необходимо для того, чтобы при постоянстве $(k+1)$ параметров в неравенстве (IX.54) имелось бы только одно отличное от нуля слагаемое, а второе условие исключает из рассмотрения такие случаи, когда при постоянстве $(k+1)$ параметров невозможны изменения состояния фазы и когда, следовательно, неравенство (IX.54) теряет смысл.

Закрепив в соответствии с изложенными условиями значения $(k+1)$ параметров, из неравенства (IX.54) получаем

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta S}\right)_a>0, \qquad \text{(IX.55)}$$

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta V_i}\right)_a<0, \qquad \text{(IX.56)}$$

$$\left(\frac{\Delta\mu_i}{\Delta n_i}\right)_a>0. \qquad \text{(IX.57)}$$

где индекс a указывает способ закрепления параметров, который определяется характером рассматриваемого процесса изменения состояния фазы. Неравенства (IX.55)—(IX.57) являются необходимыми и достаточными условиями термической, механической и химической устойчивости фаз относительно бесконечно малых изменений состояния. Согласно этим неравенствам температура и энтропия, а также химические потенциалы и сопряженные с ними числа молей компонентов изменяются всегда симбатно; давление же и объем изменяются всегда антибатно.

Как известно, если первая производная любого интенсивного параметра по соответствующему экстенсивному положительна, то положительно и отношение полных приращений. Поэтому необходимые и достаточные критерии устойчивости фаз относительно бесконечно малых изменений состояния можно представить в виде

$$dTdS - dpdV + d\mu_1 dn_1 + \ldots + d\mu_k dn_k > 0, \tag{IX.58}$$

$$(dT/dS)_a > 0, \tag{IX.59}$$

$$(dp/dV)_a < 0, \tag{IX.60}$$

$$(d\mu_i/dn_i)_a > 0. \tag{IX.61}$$

Способ закрепления параметров аналогичен использованному при получении (IX.55)—(IX.57). Однако отношение полных приращений может быть положительным и тогда, когда первая производная равна нулю. Следовательно, если в неравенствах (IX.58)—(IX.61) к знакам неравенства добавить знак равенства, то получим необходимые условия устойчивости.

Достаточный критерий устойчивости (IX.54) можно переписать в виде

$$\delta^2 U > 0, \tag{IX.62}$$

т. е. левая часть неравенства (IX.54) по сути представляет собой вариацию внутренней энергии второго порядка.

Установим теперь критерии устойчивости в форме, пригодной для всех термодинамических потенциалов. Введем обобщенные параметры X_i и Y_i. Тогда условия устойчивости (IX.54) можно представить в виде

$$\sum_i^m \Delta Y_i \Delta X_i > 0. \tag{IX.63}$$

Внутренняя энергия как функция обобщенных координат Y_i имеет вид

$$U = U(Y_1, Y_2, \ldots, Y_m). \tag{IX.64}$$

Отсюда

$$dU = \sum_{i=1}^{m} \left(\frac{\partial U}{\partial Y_i}\right)_{j \neq i} dY_i = \sum_{i=1}^{m} X_i dY_i. \tag{IX.65}$$

На основаиии (IX.65), используя преобразование Лежандра, получим общее выражение для термодинамических потенциалов:

$$d\Psi_k = dU - \sum_{i=1}^{k} d(Y_i X_i) = \sum_{i=1}^{m} X_i dY_i - \sum_{i=1}^{k} Y_i dX_i - \sum_{i=1}^{k} X_i dY_i =$$

$$= -\sum_{i=1}^{k} Y_i dX_i + \sum_{j=k+1}^{m} X_j dY_j. \qquad \text{(IX.66)}$$

В интегральной форме

$$\Psi_k = \Psi_k(Y_j, X_i), \qquad \text{(IX.67)}$$

где $i=1, 2, \ldots, k$; $j=k+1, \ldots, m$. Выразим теперь неравенство (IX.63) через вторые производные термодинамического потенциала Ψ_k. Для этого нужно $\Delta Y_s (s=1, 2, \ldots, k)$ и $\Delta X_t (t=k+1, \ldots, m)$ представить как функции X_i и Y_j. Так как в (IX.63) ограничивались только вторым порядком, то получим линейную систему уравнений:

$$\left.\begin{aligned} \Delta Y_s &= \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial Y_s}{\partial X_i} \Delta X_i + \sum_{j=k+1}^{m} \frac{\partial Y_s}{\partial Y_j} \Delta Y_j, \\ \Delta X_t &= \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial X_t}{\partial X_i} \Delta X_i + \sum_{j=k+1}^{m} \frac{\partial X_t}{\partial Y_j} \Delta Y_j. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IX.68)}$$

На основании (IX.66) имеем

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \Psi_k}{\partial X_i} &= -Y_i \\ \frac{\partial \Psi_k}{\partial Y_j} &= X_j \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IX.69)}$$

Отсюда легко убедиться, что

$$\frac{\partial Y_s}{\partial X_i} = -\frac{\partial^2 \Psi_k}{\partial X_s \partial X_i} \qquad \text{(IX.70)}$$

и

$$\frac{\partial X_t}{\partial Y_j} = \frac{\partial^2 \Psi_k}{\partial Y_t \partial Y_j}. \qquad \text{(IX.71)}$$

Далее из уравнения (IX.66) вытекает следующее соотношение Максвелла:

$$-\left(\frac{\partial Y_s}{\partial Y_j}\right) = \left(\frac{\partial X_t}{\partial X_i}\right) = \frac{\partial^2 \Psi_k}{\partial X_i \partial X_j}. \qquad \text{(IX.72)}$$

Если теперь подставить (IX.67) с учетом (IX.70)—(IX.72) в (IX.63), то получим

$$\sum_{i=1}^{k} \Delta X_i \Delta Y_s + \sum_{j=k+1}^{m} \Delta Y_j \Delta X_t = \sum_{i=1}^{k} \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial Y_s}{\partial X_i} \Delta X^2{}_i +$$

$$+\sum_{i=1}^{k}\sum_{j=k+1}^{m}\frac{\partial Y_s}{\partial Y_j}\Delta X_i\Delta Y_j+\sum_{j=k+1}^{m}\sum_{i=1}^{k}\frac{\partial X_t}{\partial X_i}\Delta Y_j\Delta X_i+$$

$$+\sum_{j=k+1}^{m}\sum_{j=k+1}^{m}\frac{\partial X_t}{\partial Y_j}\Delta Y^2{}_j\equiv[\delta^2\Psi_k(Y_j)]_{X_i}-[\delta^2\Psi_k(X_i)]_{Y_j}>0. \qquad \text{(IX.73)}$$

В результате оказывается, что первоначальное выражение распадается на две квадратичные формы, одна из которых зависит только от интенсивных, другая — только от экстенсивных параметров. При этом квадратичная форма интенсивных параметров имеет отрицательный знак, а экстенсивных параметров — положительный.

Неравенство (IX.73) в общем случае выполняется тогда, когда первая квадратичная форма определена положительной, а вторая отрицательной. Если исключить вариации, которые изменяют лишь массу фазы, положив $Y=\text{const}$, получим условие стабильности в форме, пригодной для всех термодинамических потенциалов:

$$[\delta^2\Psi_k(X_1, \ldots, X_k)]_{Y_j}<0, \qquad \text{(IX.74)}$$

$$[\delta^2\Psi_k(Y_{k+1}, \ldots, Y_{m-1})]_{Y_m X_i}>0. \qquad \text{(IX.75)}$$

Эквивалентная и практически более важная формулировка условия устойчивости может быть представлена в виде

$$\left[\frac{\partial^2\Psi_k}{\partial X_i\partial X_s}\right]\begin{cases}<0 & \text{для главных миноров нечетного порядка}\\ >0 & \text{для главных миноров четного порядка}\end{cases} \qquad \text{(IX.76)}$$

$$\left[\frac{\partial^2\Psi_k}{\partial Y_j\partial Y_t}\right]>0 \quad \text{для всех главных миноров} \qquad \text{(IX.77)}$$

Рассмотрим условие устойчивости (IX.77) на примере изобарно-изотермического потенциала, несколько изменив общую формулировку в том, что будем сохранять постоянной сумму чисел молей компонентов.

Прибавим к левой части исходного неравенства (IX.49) выражение $(-T''S''+p''V'')$, а затем вычтем его и равную нулю левую часть равенства

$$G'-\mu'_1n'_1-\ldots-\mu'_kn'_k=0, \qquad \text{(IX.78)}$$

которое вытекает из уравнения (VI.23). Тогда получим

$$(G''-G')+S''(T''-T')-V''(p''-p')-$$

$$-\mu'_1(n''_1-n'_1)-\ldots-\mu'_k(n''_k-n'_k)>0. \qquad \text{(IX.79)}$$

При постоянстве температуры и давления последнее неравенство приобретает вид

$$(\Delta G)_{p,T}>\sum_{i=1}^{k}\mu'_i\Delta n_i. \qquad \text{(IX.80)}$$

Отсюда при условии $\sum_i n_i = \text{const}$ следует

$$(\Delta g)_{p,T} > \sum_{i=1}^{k} \mu'_i \Delta x_i. \tag{IX.81}$$

Приняв во внимание, что

$$dx_k = -\sum_{i=1}^{k-1} dx_i, \tag{IX.82}$$

неравенство (IX.81) можно записать

$$(\Delta g)_{p,T} > \sum_{i=1}^{k-1} (\mu'_i - \mu'_k) \Delta x_i. \tag{IX.83}$$

Учитывая (VI.46), можно заключить, что правая часть равенства (IX.81) представляет собой вариацию первого порядка от g при постоянных p и T. Принимая во внимание, что

$$\Delta g = \sum_{i=1}^{k-1} (\mu'_i - \mu'_k) \Delta X_i + \frac{1}{2!} (\delta^2 g) + \ldots, \tag{IX.84}$$

из неравенства (IX.83) получаем соотношение, эквивалентное (IX.75):

$$[\delta^2 g (x_1, \ldots, x_{k-1})]_{p,T} > 0 \tag{IX.85}$$

или

$$\sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^{k-1} \left| \frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_j} \right| \text{для всех главных миноров} > 0 \ (i, j = 1, 2, \ldots, k-1) \tag{IX.86}$$

Для бинарной системы (IX.86) сводится к условию

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{p,T} > 0. \tag{IX.87}$$

На основании (VI.48) критерий устойчивости (IX.87) можно переписать в виде

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{p,T} > 0. \tag{IX.88}$$

Для тройной системы критерий устойчивости (IX.86) имеет вид

$$\left.\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} \end{vmatrix} > 0; \quad \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} > 0 \quad \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right\} \tag{IX.89}$$

Критерии устойчивости гетерогенного равновесия. Выше были рассмотрены критерии устойчивости отдельных фаз гетерогенных систем. Покажем теперь, что гетерогенные равновесия с необходимостью являются устойчивыми, если критерии устойчивости выполнены для отдельных фаз. Ради простоты ограничимся рассмотрением однокомпонентной системы, состоящей из двух фаз α и β, имеющих макроскопические размеры. Предположим, что при бесконечно малом изменении состояния системы числа молей фаз $n^{(\alpha}$ и $n^{(\beta)}$ остаются неизменными, т. е.

$$n^{(i)}=\text{const}\ (i=\alpha, \beta). \tag{IX.90}$$

Рассмотрим возможные возмущения ΔU при соблюдении следующих дополнительных условий:

$$\left.\begin{aligned}\Phi_S &= n^{(\alpha)}s^{(\alpha)}+n^{(\beta)}s^{(\beta)}-C_S=0\\ \Phi_V &= n^{(\alpha)}v^{(\alpha)}+n^{(\beta)}v^{(\beta)}-C_V=0\\ \Phi_n &= n^{(\alpha)}+n^{(\beta)}-C_n=0\end{aligned}\right\} \tag{IX.91}$$

Здесь s и v — молярные значения энтропии и объема. На основании (IX.91) будем иметь

$$\left.\begin{aligned}&n^{(\alpha)}\delta s^{(\alpha)}+n^{(\beta)}\delta s^{(\beta)}=0\\ &n^{(\alpha)}\delta v^{(\alpha)}+n^{(\beta)}\delta v^{(\beta)}=0\\ &\delta n^{(\alpha)}=-\delta n^{(\beta)}=0\end{aligned}\right\} \tag{IX.92}$$

При равновесии для всех возможных возмущений вариации первого порядка равны нулю. В результате получаем условие устойчивости

$$\delta^2U=\frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2U}{\partial S^{(\alpha)2}}(\delta S^{(\alpha)})^2+2\frac{\partial^2U}{\partial S^{(\alpha)}\partial V^{(\alpha)}}(\delta S)^{(\alpha)}(\delta V)^{(\alpha)}+\right.$$
$$\left.+\frac{\partial^2U}{\partial V^{(\alpha)2}}(\delta V^{(\alpha)})^2\right]>0. \tag{IX.93}$$

Используя равенство

$$U=n^{(\alpha)}u^{(\alpha)}+n^{(\beta)}u^{(\beta)},$$

где u — молярное значение внутренней энергии, и соотношения (IX.92), запишем неравенство (IX.93) в развернутом виде:

$$\delta^2U=\frac{1}{2}n^{(\alpha)2}\left[\left(\frac{1}{n^{(\alpha)}}\frac{\partial^2u^{(\alpha)}}{\partial S^{(\alpha)2}}+\frac{1}{n^{(\beta)}}\frac{\partial^2u^{(\beta)2}}{\partial S^{(\beta)2}}\right)(\delta S^{(\alpha)})^2+\right.$$
$$+2\left(\frac{1}{n^{(\alpha)}}\frac{\partial^2u^{(\alpha)}}{\partial S^{(\alpha)}\partial V^{(\alpha)}}+\frac{1}{n^{(\beta)}}\frac{\partial^2u^{(\beta)}}{\partial S^{(\beta)}\partial V^{(\beta)}}\right)\delta S^{(\alpha)}\delta V^{(\alpha)}+$$
$$\left.+\left(\frac{1}{n^{(\alpha)}}\frac{\partial^2u^{(\alpha)}}{\partial V^{(\alpha)2}}+\frac{1}{n^{(\beta)}}\frac{\partial^2u^{(\beta)}}{\partial V^{(\beta)2}}\right)(\delta V^{(\alpha)})^2\right]>0. \tag{IX.94}$$

Следовательно, квадратичная форма должна быть положительной.

Так как условие (IX.94) должно быть справедливым для любых значений $n^{(\alpha)}$ и $n^{(\beta)}$, то, подставив $n^{(\alpha)}=n^{(\beta)}=1$, получим критерии устойчивости в явном виде:

$$\frac{\partial^2 U^{(\alpha)}}{\partial S^{(\alpha)\,2}}+\frac{\partial^2 U^{(\beta)}}{\partial S^{(\beta)\,2}}>0, \tag{IX.95}$$

$$\frac{\partial^2 U^{(\alpha)}}{\partial V^{(\alpha)\,2}}+\frac{\partial^2 U^{(\beta)}}{\partial V^{(\beta)\,2}}>0, \tag{IX.96}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U^{(\alpha)}}{\partial S^{(\alpha)\,2}}+\frac{\partial^2 U^{(\beta)}}{\partial S^{(\beta)\,2}}\right)\left(\frac{\partial^2 U^{(\alpha)}}{\partial V^{(\alpha)\,2}}+\frac{\partial^2 U^{(\beta)}}{\partial V^{(\beta)\,2}}\right)-\left(\frac{\partial^2 U^{\alpha}}{\partial S^{(\alpha)}\partial V^{(\alpha)}}+\frac{\partial^2 U^{(\beta)}}{\partial S^{(\beta)}\partial V^{(\beta)}}\right)^2>0. \tag{IX.97}$$

Для стабильности всей системы в целом необходимым условием является стабильность отдельных фаз. Следовательно, согласно достаточному критерию устойчивости фаз относительно непрерывных изменений состояния должны выполняться следующие неравенства:

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial^2 U^{(\alpha)}}{\partial S^{(\alpha)\,2}}>0;\quad \frac{\partial^2 U^{(\beta)}}{\partial S^{(\beta)\,2}}>0\\&\frac{\partial^2 U^{(\alpha)}}{\partial V^{(\alpha)\,2}}>0;\quad \frac{\partial^2 U^{(\beta)}}{\partial V^{(\beta)\,2}}>0\end{aligned}\right\} \tag{IX.98}$$

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial^2 U^{(\alpha)}}{\partial S^{(\alpha)\,2}}\,\frac{\partial^2 U^{(\alpha)}}{\partial V^{(\alpha)\,2}}-\left(\frac{\partial^2 U^{(\alpha)}}{\partial S^{(\alpha)}\partial V^{(\alpha)}}\right)^2>0\\&\frac{\partial^2 U^{(\beta)}}{\partial S^{(\beta)\,2}}\,\frac{\partial^2 U^{(\beta)}}{\partial V^{(\beta)\,2}}-\left(\frac{\partial^2 U^{(\beta)}}{\partial S^{(\beta)}\partial V^{(\beta)}}\right)^2>0\end{aligned}\right\} \tag{IX.99}$$

Видим, что из неравенства (IX.98) следуют неравенства (IX.95) и (IX.96). Кроме того, из неравенств (IX.98), (IX.99) вытекает также и неравенство (IX.97).

Таким образом, *для устойчивости гетерогенного равновесия необходимо и достаточно, чтобы критерии устойчивости выполнялись для всех фаз, составляющих данную систему.*

Для теории гетерогенных систем существенный интерес представляет связь между изменениями сопряженных интенсивных и экстенсивных параметров, отиесенных не к отдельным фазам, а ко всей гетерогенной системе в целом. Эта связь устанавливается необходимыми условиями устойчивости гетерогенных систем.

На основании изложенного для k-компонентной r-фазной системы можно записать следующую совокупность неравенств, накла-

дывающих ограничения на изменения состояния фаз:

$$\left.\begin{aligned} dT^{(1)}dS^{(1)} - dp^{(1)}dV^{(1)} + \sum_{i=1}^{k} d\mu_i^{(1)} dn_i^{(1)} > 0 \\ dT^{(2)}dS^{(2)} - dp^{(2)}dV^{(2)} + \sum_{i=1}^{k} d\mu_i^{(2)} dn_i^{(2)} > 0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ dT^{(r)}dS^{(r)} - dp^{(r)}dV^{(r)} + \sum_{i=1}^{k} d\mu_i^{(r)} dn_i^{(r)} > 0 \end{aligned}\right\} \quad \text{(IX.100)}$$

Каждое из неравенств системы (IX.100) выполняется в отдельности как для изменений, уводящих фазу от ее равновесий с другими фазами, так и для изменений, которые не противоречат условию сосуществования фаз [в последнем случае должны удовлетворяться условия равновесия гетерогенной системы (IX.22)]. Поэтому путем суммирования неравенств (IX.100) получим

$$dT \sum_{j=1}^{r} dS^{(j)} - dp \sum_{j=1}^{r} dV^{(j)} + d\mu_1 \sum_{j=1}^{r} dn_1^{(j)} + \ldots + d\mu_k \sum_{j=1}^{r} dn_k^{(j)} > 0. \quad \text{(IX.101)}$$

Если предположить, что сосуществующие фазы имеют макроскопические размеры, то

$$\left.\begin{aligned} \sum_{j=1}^{r} dS^{(j)} = dS^{(g)} \\ \sum_{j=1}^{r} dV^{(j)} = dV^{(g)} \\ \sum_{j=1}^{r} dn_1^{(j)} = dn^{(g)} \\ \cdots\cdots\cdots \\ \sum_{j=1}^{r} dn_k^{(j)} = dn_k^{(g)} \end{aligned}\right\} \quad \text{(IX.102)}$$

где $dS^{(g)}$, $dV^{(g)}$, $dn_1^{(g)}$, ..., $dn_k^{(g)}$ — суммарные изменения значений соответственно энтропии, объема и чисел молей компонентов гетерогенной системы.

В соответствии с (IX.102) неравенство (IX.101) можно записать следующим образом:

$$dT\,dS^{(g)} - dp\,dV^{(g)} + d\mu_1 dn_1^{(g)} + \ldots + d\mu_k dn_k^{(g)} > 0. \quad \text{(IX.103)}$$

Неравенство (IX.103) устанавливает ограничение на изменения интенсивных параметров (T, p, μ_1, ..., μ_k), относящихся в силу

условия равновесия фаз как к отдельным фазам, так и к гетерогенной системе в целом, и экстенсивных параметров ($S^{(g)}$, $V^{(g)}$, $n_1^{(g)}$, ..., $n_k^{(g)}$), относящихся лишь к гетерогенной системе в целом.

Согласно условию (IX.103) для сопряженных термодинамических параметров, кроме давления и объема, справедливо неравенство

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_i^{(g)}}\right)_a > 0. \qquad \text{(IX.104)}$$

Индекс a указывает на способ закрепления параметров, при которых берется производная.

Для давления и объема справедливо следующее неравенство:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v^{(g)}}\right)_a < 0. \qquad \text{(IX.105)}$$

Из (IX.104) и (IX.105) следует, что сопряженные интенсивные и экстенсивные параметры гетерогенной системы всегда изменяются симбатно, за исключением давления и объема, которые всегда изменяются в противоположных направлениях. Это положение справедливо, если система находится в состоянии устойчивого равновесия; если протекающие в системе процессы вызывают изменения состояния фаз, и, наконец, если при этом в каждой паре сопряженных параметров, за исключением той, которая изменяется, один параметр постоянен.

Согласно выводу неравенства (IX.103)—(IX.105) являются необходимыми, но не достаточными условиями устойчивости относительно непрерывных изменений состояния. В самом деле, может представиться такой случай, когда эти неравенства будут выполнены, а состояние гетерогенной системы будет неустойчивым. Так, если одна или несколько фаз становятся неустойчивыми [при этом знаки соответствующих неравенств (IX.100) изменяются на обратные], то гетерогенная система в целом также становится неустойчивой. Однако при этом левая часть неравенства (IX.103) может сохранить свой положительный знак. Таким образом, можно утверждать, что если гетерогенная система находится в состоянии устойчивого равновесия и если протекающие в ней фазовые процессы вызывают изменение состояния фаз, то условие (IX.103) и его следствия (IX.104) и (IX.105) непременно выполняются.

Частным, но практически важным случаем условия (IX.105) является неравенство

$$\left(\frac{d\mu_i}{dn_i^{(g)}}\right)_{T,\, p,\, n_1,\, \ldots,\, n_{i-1},\, n_{i+1},\, \ldots,\, n_k} > 0. \qquad \text{(IX.106)}$$

На основании (IX.106) можно заключить, что изобарно-изотермическое изменение общего содержания данного компонента гетерогенной системы сопровождается симбатным изменением химического потенциала этого же компонента, если общее содержание

каждого из остальных компонентов остается постоянным и состав фаз при рассматриваемом процессе изменяется. Отметим, что неравенство (IX.106) справедливо для гетерогенных систем, у которых число компонентов больше числа фаз ($k>r$).

При переходе к молярным долям неравенство (IX.106) можно представить в виде

$$\left(\frac{d\mu_i}{dx_i^{(g)}}\right)_{T,\,p,\,\frac{x_1}{x_k},\,\ldots,\,\frac{x_{i-1}}{x_k},\,\frac{x_{i+1}}{x_k},\,\ldots,\,\frac{x_{k-1}}{x_k}} \cdot \qquad \text{(IX.107)}$$

Согласно (IX.107) химический потенциал и общая молярная доля данного компонента гетерогенной системы изменяются симбатно при условии постоянства температуры, давления и отношения общих молярных долей остальных компонентов. По физическому смыслу наложенных условий неравенство (IX.107) имеет более общее значение, чем (IX.106), так как в нем условие постоянства чисел молей компонентов заменено менее жестким ограничением — условием постоянства отношений молярных долей. Очевидно, если выполняется неравенство (IX.107), то как следствие соблюдается и аналогичное неравенство (IX.106).

§ 7. Принцип смещения равновесия

Принцип Гиббса — Ле Шателье. Вопрос о направленности течения процесса при внешнем воздействии на систему является одним из наиболее кардинальных в химической термодинамике, так как на его основе в конечном итоге решается проблема выбора наиболее целесообразного пути проведения того или иного процесса.

Простейшая формулировка принципа смещения равновесия дана Ле Шателье (1884). Суть ее сводится к тому, что система, находящаяся в равновесии, реагирует на внешнее воздействие таким образом, чтобы уменьшить это воздействие.

Вполне очевидно, что такая формулировка, по существу, охватывает принцип стабильности. В простейших случаях принцип Ле Шателье просто эквивалентен условиям стабильности. В таком контексте принцип Ле Шателье практически дублирует принцип наименьшего принуждения, сформулированный еще в работах Даламбера и Гаусса. Однако ограниченность данной формулировки с позиций химической термодинамики может в ряде случаев привести к совершенно неправильным заключениям.

Браун (1887), опираясь на условия устойчивости равновесия, попытался дать более строгое обоснование принципа Ле Шателье, в связи с чем в настоящее время рассматриваемое положение носит название принципа Ле Шателье — Брауна. Подход Брауна практически не улучшил положения дел в части ограниченности самого принципа в приведенном виде.

Анализ процессов, послуживших основанием для вывода принципа Ле Шателье — Брауна, позволил Эпштейну сделать заключение о том, что они относятся к двум совершенно различным ти-

пам процессов смещения равновесия и, следовательно, сам принцип должен распадаться по крайней мере на два различных, не связанных друг с другом правила. При этом процессы, связанные с превращением и переходом веществ (химические и фазовые процессы), принадлежат к одной группе, а процессы, связанные с участием так называемых вторичных сил (см. ниже), — к другой.

Можно дать следующую общую формулировку принципа смещения равновесия, связанного с превращением и переходом веществ в результате химических или фазовых взаимодействий. При изменении обобщенной силы X_i и постоянстве остальных обобщенных сил химическое и фазовое равновесия смещаются в том направлении, при котором сопряженная обобщенная координата Y_i испытывает приращение, противодействующее изменению обобщенной силы.

В такой формулировке принцип смещения справедлив для истинного динамического равновесия и неприменим к так называемым замороженным или ложным равновесиям. Кроме того, он справедлив только в случае воздействия одной какой-нибудь силы при закреплении всех остальных и при учете возможных изменений знаков тепловых, объемных и других эффектов, сопровождающих рассматриваемые процессы.

Рассмотрение процессов, протекающих при участии так называемых вторичных сил, под которыми следует понимать силы, индуцируемые под действием первичных (непосредственно первоначально воздействующих на систему) сил, дано впервые в работах Гиббса и связано с условиями устойчивости системы относительно непрерывных изменений состояния. Поэтому принцип Ле Шателье правильнее называть принципом Гиббса — Ле Шателье.

Если следовать логике рассуждений Гиббса и массы компонентов выражать через числа молей, то можно получить следующее неравенство:

$$\left(\frac{d\mu_k}{dn_k}\right)_{a_1} \geqslant \left(\frac{d\mu_k}{dn_k}\right)_{a_2} \geqslant 0, \qquad \text{(IX.108)}$$

где, например, $a_1 = H, V, \mu_1, \ldots, \mu_{k-1}$; $a_2 = T, V, \mu_1, \ldots, \mu_{k-1}$.

Неравенство (IX.108) выражает так называемый сокращенный принцип Гиббса — Ле Шателье применительно к параметрам μ_k и n_k для гомогенных процессов, протекающих с участием вторичных сил.

Заметим, что в литературе часто приводится формулировка принципа Гиббса — Ле Шателье на основе вывода Эренфеста, согласно которой внешнее воздействие, выводящее гомогенную систему из равновесия, стимулирует в ней процессы, стремящиеся ослабить результат этого воздействия. Недостаточность этой формулировки заключается в отсутствии указаний относительно условий проведения процесса смещения равновесия, и поэтому она существенно проигрывает в общности формулировке Гиббса, данной в форме (IX.108).

Выражение принципа смещения равновесных гомогенных процессов с участием вторичных сил в виде (IX.108) можно предста-

вить в обобщенной форме следующим образом:

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial X_i}\right)_{a_1} \geqslant \left(\frac{\partial Y_i}{\partial X_i}\right)_{a_2} \geqslant \ldots \geqslant \left(\frac{\partial Y_i}{\partial X_i}\right)_{a_{t-1}} \geqslant \left(\frac{\partial Y_i}{\partial X_i}\right)_{a_t}, \qquad \text{(IX.109)}$$

где

$$a_1 = Y_1, X_2, \ldots, X_{i-1}, X_{i+1}, \ldots, X_t,$$
$$a_2 = Y_1, Y_2, X_3, \ldots, X_{i-1}, X_{i+1}, \ldots, X_t,$$
$$a_{t-1} = Y_1, \ldots, Y_{i-1}, Y_{i+1}, \ldots, Y_{t-1}, X_t,$$
$$a_t = Y_1, \ldots, Y_{i-1}, Y_{i+1}, \ldots, Y_t.$$

Из рассмотрения (IX.109) следует, что по мере замены условий постоянства обобщенных сил условиями постоянства соответствующих сопряженных параметров значение производной dY_i/dX_i уменьшается, поскольку при этом возрастает число вторичных сил, противодействующих влиянию первичной силы на состояние равновесия. Действующие вторичные силы являются, очевидно, функциями первичной силы X_i, поскольку все производные в цепочке (IX.109) описывают моновариантные процессы смещения равновесия.

Таким образом, при моновариантном процессе смещения равновесия интенсивность воздействия первичной силы на сопряженный параметр уменьшается по мере сокращения числа закрепленных других обобщенных сил среди $(k-1)$ закрепленных параметров, где k — число независимых параметров.

Если учесть, что принцип смещения равновесия с участием вторичных сил является прямым следствием критериев устойчивости, которые, как было отмечено выше, приложимы к гетерогенной системе, то, очевидно, рассмотрение смещения равновесия последней целесообразно произвести по аналогии с гомогенными системами на указанной основе.

Термодинамический потенциал Гиббса $G^{(g)}$, относящийся к гетерогенной системе в целом, обладает теми же свойствами по отношению к переменным $S^{(g)}$, $V^{(g)}$ и $n_i^{(g)}$ гетерогенной системы, что и рассмотренная Гиббсом соответствующая функция для гомогенной системы. Следовательно, вывод неравенств, характеризующих принцип смещения равновесия гетерогенных систем с участием вторичных сил, вполне аналогичен выводу для случая гомогенных систем.

При этом, однако, в случае гетерогенной системы необходимо учесть требование, согласно которому выбор закрепленных величин следует производить таким образом, чтобы рассматриваемая гетерогенная система была моновариантной. В соответствии с правилом фаз Гиббса это требование выполнимо при условии, что число фаз меньше числа компонентов гетерогенной системы. С учетом этого требования по аналогии с гомогенной системой можно представить принцип смещения равновесия гетерогенной системы с участием вторичных сил в виде следующей цепочки неравенств:

$$\left(\frac{dY_i^{(g)}}{dX_i}\right)_{a_1^{(g)}} \geqslant \left(\frac{dY_i^{(g)}}{dX_i}\right)_{a^{(g)}} \geqslant \ldots \geqslant \left(\frac{dY_i^{(g)}}{dX_i}\right)_{a_{k-1}^{(g)}} \geqslant \left(\frac{dY_i^{(g)}}{dX_i}\right)_{a_k^{(g)}}, \qquad \text{(IX.110)}$$

где закрепленные параметры $a_1^{(g)}$, $a_2^{(g)}$ и т. д. расшифровываются точно так же, как и в случае неравенства (IX.109), но относятся к гетерогенной системе в целом, что и подчеркивается верхним индексом g.

Фигурирующие в неравенствах (IX.110) обобщенные координаты имеют характер брутто-величин, также относящихся ко всей гетерогенной системе в целом. В соответствии с ограничительным условием, согласно которому число фаз меньше числа компонентов, цепочка неравенств (IX.110) короче цепочки неравенств (IX.109).

Рассмотренные случаи сдвига равновесия иллюстрируют только характер изменения термодинамических переменных во время возвращения выведенной из равновесия системы в состояние исходного равновесия. В случае гетерогенных фазовых равновесий представляет интерес рассмотрение принципа смещения равновесия от одного состояния равновесия к другому вдоль линии фазового равновесия вследствие некоторого возмущения, подобного рассмотренным выше.

Смещение вдоль линии равновесия фаз в гетерогенной системе можно представить в различной форме.

Дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса. В наиболее общем виде принцип смещения вдоль линии фазового равновесия дан Ван-дер-Ваальсом, который получил дифференциальное уравнение двухфазного равновесия в двухкомпонентной системе. Уравнение Ван-дер-Ваальса в сочетании с условиями стабильности, выведенными Гиббсом, позволяет дать исчерпывающую характеристику термодинамических свойств двухфазных систем. На его основе возможно рассмотрение и анализ диаграмм состояния, в связи с чем мы остановимся на его обосновании более подробно.

Для простоты рассмотрим двухкомпонентную систему, состоящую из двух фаз: α и β. Анализ будем вести, допуская отсутствие обратимых химических реакций, а также пренебрегая гравитационными и капиллярными силами. Система, находящаяся в состоянии равновесия, должна удовлетворять условиям равновесия в виде (IX.22). Наиболее простой и наглядный вывод уравнения Ван-дер-Ваальса можно сделать на основе фундаментального уравнения Гиббса (VI.31), которое для указанных фаз при учете (I.1) запишется в следующей форме:

$$s^{(\alpha)}dT - v^{(\alpha)}dp + d\mu_1^{(\alpha)} + x_2^{(\alpha)}\left(d\mu_2^{(\alpha)} - d\mu_1^{(\alpha)}\right) = 0, \qquad \text{(IX.111)}$$

$$s^{(\beta)}dT - v^{(\beta)}dp + d\mu_1^{(\beta)} + x_2^{(\beta)}\left(d\mu_2^{(\beta)} - d\mu_1^{(\beta)}\right) = 0, \qquad \text{(IX.112)}$$

где $s^{(j)}$, $v^{(j)}$ — молярные энтропия и объем j-й фазы соответственно. Вычитая первое уравнение из второго и учитывая (VI.46), а также (IX.22), получим

$$\left(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}\right)dT - \left(v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}\right)dp + \left(x_2^{(\beta)} - x_2^{(\alpha)}\right)d\left(\frac{\partial g}{\partial x_2}\right)_{p,T} = 0. \qquad \text{(IX.113)}$$

Принимая во внимание условие фазового равновесия для i-го компонента (IX.22), имеем

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)^{(\alpha)}_{T,\,p,\,x_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)^{(\beta)}_{T,\,p,\,x_{j\neq i}}. \qquad \text{(IX.114)}$$

На основании (IX.114) можем записать

$$d\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)^{(\alpha)}_{T,\,p,\,x_{j\neq i}} = d\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)^{(\beta)}_{T,\,p,\,x_{j\neq i}}, \qquad \text{(IX.115)}$$

где $i = 1, 2, \ldots, k-1$.

Согласно (IX.114) дифференциал $d(\partial g_i \partial x_i)_{p,T,x_{j\neq i}}$ может быть отнесен как к α-, так и к β-фазам. В соответствии с этим дифференцирование при записи указанного дифференциала в развернутом виде должно производиться по переменным состояния одной из указанных фаз. Записав выражение для полного дифференциала $d(\partial g/\partial x_i)_{p,T,x_{j\neq i}}$ и подставив его в (IX.113), получим

$$\left[v^{(\beta)} - v^{(\alpha)} - (x^{(\beta)} - x^{(\alpha)})\frac{\partial V}{\partial x}\right] dp =$$

$$= \left[s^{(\beta)} - s^{(\alpha)} - (x^{(\beta)} - x^{(\alpha)})\frac{\partial S}{\partial x}\right] dT + \frac{\partial^2 g}{\partial x^2}(x^{(\beta)} - x^{(\alpha)})\,dx, \qquad \text{(IX.116)}$$

т. е. получается уравнение двухфазного равновесия в двухкомпонентной системе, впервые выведенное Ван-дер-Ваальсом несколько иным путем. Производные $\partial V/\partial x$, $\partial S/\partial x$, $\partial^2 g/\partial x^2$ и дифференциал dx должны относиться либо к α-, либо к β-фазе. Из (IX.116) следует, что для однокомпонентной двухфазной системы

$$(V^{(\beta)} - V^{(\alpha)})\,dp = (S^{(\beta)} - S^{(\alpha)})\,dT, \qquad \text{(IX.117)}$$

т. е. получается известное уравнение Клапейрона — Клаузиуса (IV.128).

Физический смысл множителей при dp и dT в уравнении Ван-дер-Ваальса (IX.116) заключается в том, что они характеризуют изменения объема и энтропии двухфазной системы при изобарно-изотермическом образовании 1 моля β-фазы из бесконечно большого количества α-фазы соответственно.

Физический смысл коэффициента при dx сводится к разности фазовых эффектов для компонентов A и B, характеризующих влияние изобарно-изотермического изменения состава фазы в результате фазового процесса на химические потенциалы компонентов в данной фазе. Производные химических потенциалов по составу характеризуют эффекты растворения и выделения при фазовом процессе. Фазовые эффекты являются мерами эффектов растворения и выделения при изменении состава фаз в результате фазовых процессов.

Очевидно, тепловые эффекты, связанные с фазовыми переходами $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$, можно представить тождествами

$$\left.\begin{aligned} \bar{Q}^{(\alpha\beta)} &\equiv TS^{(\alpha\beta)} \\ \bar{Q}^{(\beta\alpha)} &\equiv TS^{(\beta\alpha)} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IX.118)}$$

$\bar{Q}^{(\alpha\beta)}$ и $\bar{Q}^{(\beta\alpha)}$ являются дифференциальными молярными теплотами образования β-фазы из α-фазы и наоборот. Эти величины по абсолютным значениям не равны друг другу, так же как и соответствующие рассматриваемым переходам объемные изменения $\bar{V}^{(\alpha\beta)}$ и $\bar{V}^{(\beta\alpha)}$, поскольку они отвечают процессам, имеющим одно и то же исходное состояние, но различные конечные и, следовательно, не являющимся обратными по отношению друг к другу.

Краткое рассмотрение вывода дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса и физического смысла входящих в него величин показывает, что оно включает в себя всю термодинамику двухфазных поликомпонентных систем и может быть широко использовано для анализа гетерогенных равновесий.

Другим выражением принципа смещения вдоль линии равновесия являются законы Гиббса — Коновалова и Вревского, которые устанавливают взаимосвязь между изменениями состава, давления и температуры сосуществующих фаз. Первоначально Д. П. Коновалов и М. С. Вревский на основе анализа и обобщения большого экспернментального материала по исследованию равновесия жидкость — пар в двойных системах сформулировали свои законы как закономерности для двухкомпонентных систем типа раствор — пар.

В то же время формулировка законов Коновалова, по существу, содержалась в работах Гиббса. Строгое термодинамическое обоснование законов Гиббса — Коновалова и Вревского позволило выявить ограниченность первоначальной трактовки этих законов, установить условия и точные границы их применимости и дать общетермодинамическую формулировку.

Далее излагается термодинамический вывод законов Гиббса — Коновалова и Вревского, данный в работах Ван-дер-Ваальса и Сторонкина.

Законы Гиббса—Коновалова. Законы Гиббса — Коновалова характеризуют изменение свойств систем при изобарических и изотермических процессах.

Для термодинамического вывода законов Коновалова воспользуемся дифференциальным уравнением Ван-дер-Ваальса для двухкомпонентных двухфазных систем типа (IX.116), записанным как в переменных состава α-, так и β-фазы.

Первый закон Гиббса—Коновалова формулируется следующим образом: *давление пара раствора возрастает (уменьшается) при увеличении концентрации того компонента, содержание которого в паре больше (меньше), чем в растворе; температура кипения раствора возрастает (уменьшается) при увеличении*

концентрации того компонента, содержание которого в паре меньше (больше), чем в растворе.

Постоянное давление. Если $dp=0$, то согласно (IX.116) при учете (IX.118) можем записать

$$\left[\frac{\partial T}{\partial x^{(\alpha)}}\right]_p = -\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)^{(\alpha)} T \frac{x^{(\beta)} - x^{(\alpha)}}{Q^{(\alpha\,\beta)}}, \qquad \text{(IX.119)}$$

$$\left[\frac{\partial T}{\partial x^{(\beta)}}\right]_p = -\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)^{(\beta)} T \frac{x^{(\alpha)} - x^{(\beta)}}{Q^{(\beta\,\alpha)}}. \qquad \text{(IX.120)}$$

Уравнения (IX.119) и (IX.120) описывают влияние изменения состава одной из существующих фаз на температуру сосуществования при изобарических условиях.

Постоянная температура. При $dT=0$ уравнения типа (IX.116) позволяют найти частные производные $[\partial p/\partial x^{(\alpha)}]_T$ и $[\partial p/\partial x^{(\beta)}]_T$ вдоль линии равновесия:

$$\left[\frac{\partial p}{\partial x^{(\alpha)}}\right]_T = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)^{(\alpha)} \frac{x^{(\beta)} - x^{(\alpha)}}{\bar{V}^{(\alpha\,\beta)}}, \qquad \text{(IX.121)}$$

$$\left[\frac{\partial p}{\partial x^{(\beta)}}\right]_T = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)^{(\beta)} \frac{x^{(\alpha)} - x^{(\beta)}}{\bar{V}^{(\beta\,\alpha)}}. \qquad \text{(IX.122)}$$

Соотношения (IX.121) и (IX.122) характеризуют влияние изменения состава одной из сосуществующих фаз на давление при изотермических условиях.

Уравнения (IX.119)—(IX.122) имеют общетермодинамический характер и поэтому применимы к двойным двухфазным системам любого типа. Для устойчивых фаз величины $(\partial^2 g/\partial x^2)^{(\alpha)}$ и $(\partial^2 g/\partial x^2)^{(\beta)}$ положительны. Поэтому из (IX.119)—(IX.122) следует:

$$\left.\begin{aligned} \left[\frac{\partial T}{\partial x^{(\alpha)}}\right]_p \gtrless 0, \quad \text{если} \quad \frac{x^{(\beta)} - x^{(\alpha)}}{\bar{Q}^{(\alpha\,\beta)}} \lessgtr 0, \\ \left[\frac{\partial T}{\partial x^{(\beta)}}\right]_p \gtrless 0, \quad \text{если} \quad \frac{x^{(\alpha)} - x^{(\beta)}}{\bar{Q}^{(\beta\,\alpha)}} \lessgtr 0 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IX.123)}$$

и

$$\left.\begin{aligned} \left[\frac{\partial p}{\partial x^{(\alpha)}}\right]_T \gtrless 0, \quad \text{если} \quad \frac{x^{(\beta)} - x^{(\alpha)}}{\bar{V}^{(\alpha\,\beta)}} \gtrless 0, \\ \left[\frac{\partial p}{\partial x^{(\beta)}}\right]_T \gtrless 0, \quad \text{если} \quad \frac{x^{(\alpha)} - x^{(\beta)}}{\bar{V}^{(\beta\,\alpha)}} \gtrless 0. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IX.124)}$$

Из соотношений (IX.123) и (IX.124) вытекает математическая формулировка первого закона Гиббса — Коновалова.

Действительно, учитывая, что при обычных условиях для систем типа раствор — пар

$$\overline{V}^{(L\,V)}>0;\ \overline{V}^{(V\,L)}<0, \qquad \text{(IX.125)}$$

$$\overline{Q}^{(L\,V)}>0;\ \overline{Q}^{(V\,L)}<0, \qquad \text{(IX.126)}$$

на основании (IX.123) и (IX.124) легко убедиться, что в этом случае

$$\left[\frac{\partial T}{\partial x^{(L)}}\right]_p \text{ и } \left[\frac{\partial T}{\partial x^{(V)}}\right]_p \gtrless 0, \text{ если } x^{(V)} \lessgtr x^{(L)}, \qquad \text{(IX.127)}$$

$$\left[\frac{\partial p}{\partial x^{(L)}}\right]_T \text{ и } \left[\frac{\partial p}{\partial x^{(V)}}\right]_T \gtrless 0, \text{ если } x^{(V)} \gtrless x^{(L)}. \qquad \text{(IX.128)}$$

Как было показано Ван-дер-Ваальсом и подробно проанализировано А. В. Сторонкиным, для состояний, близких к критическому, первый закон Коновалова неприменим.

На основании (IX.123) и (IX.124) можно дать следующую общетермодинамическую формулировку первого закона Гиббса — Коновалова, справедливую для двойных двухфазных систем любого типа:

1) *при постоянстве давления температура сосуществования двух бинарных фаз и концентрация данного компонента в фазе изменяются в одном и том же (или противоположном) направлении, если изменение энтальпии системы при образовании указанной фазы из сосуществующей с ней фазы и изменение концентрации данного компонента при переходе из указанной фазы в другую происходит в противоположном (или в одном и том же) направлении;*

2) *при постоянстве температуры давление сосуществования двух бинарных фаз и концентрация данного компонента в фазе изменяются в одном и том же (или противоположном) направлении, если изменение объема системы при образовании указанной фазы из сосуществующей с ней фазы и изменение концентрации данного компонента при переходе из указанной фазы в другую происходит в одном и том же (или противоположном) направлении.*

Второй закон Гиббса — Коновалова устанавливает взаимосвязь между составами двух фаз, находящихся в устойчивом равновесии между собой. Он формулируется следующим образом: *при изотермических и изобарических условиях составы раствора и пара изменяются симбатно.* Согласно (IX.119) и (IX.120) имеем

$$\left[\frac{\partial x^{(\beta)}}{\partial x^{(\alpha)}}\right]_p = -\frac{(\partial^2 g/\partial x^2)^{(\alpha)}}{(\partial^2 g/\partial x^2)^{(\beta)}}\,\frac{\overline{Q}^{(\beta\,\alpha)}}{\overline{Q}^{(\alpha\,\beta)}}. \qquad \text{(IX.129)}$$

Аналогичным образом, поделив (IX.121) и (IX.122) друг на друга, получим

$$\left[\frac{\partial x^{(\beta)}}{\partial x^{(\alpha)}}\right]_T = -\frac{(\partial^2 g/\partial x^2)^{(\alpha)}}{(\partial^2 g/\partial x^2)^{(\beta)}}\,\frac{\overline{V}^{(\beta\,\alpha)}}{\overline{V}^{(\alpha\,\beta)}}. \qquad \text{(IX.130)}$$

Производные (IX.129) и (IX.130) характеризуют изменение состава одной фазы в зависимости от изменения состава сопряженной фазы при изобарических и изотермических условиях соответственно.

Если (IX.129) и (IX.130) применить к системе раствор — пар, то согласно (IX.125) и (IX.126) получим следующие неравенства:

$$\left[\frac{\partial x^{(V)}}{\partial x^{(L)}}\right]_T > 0; \quad \left[\frac{\partial x^{(V)}}{\partial x^{(L)}}\right]_p > 0. \tag{IX.131}$$

Неравенства (IX.131) являются математической формулировкой второго закона Гиббса — Коновалова.

Второй закон в формулировке Д. П. Коновалова, как и предшествующий, ограничен областью состояний, далеких от критического.

В общем случае, учитывая, что для устойчивой фазы $(\partial^2 g/\partial x^2) > 0$, из соотношений (IX.129) и (IX.130) вытекают следующие неравенства:

$$\left[\frac{\partial x^{(\beta)}}{\partial x^{(\alpha)}}\right]_p \gtrless 0, \quad \text{если} \quad \frac{\overline{Q}^{(\beta\,\alpha)}}{\overline{Q}^{(\alpha\,\beta)}} \lessgtr 0, \tag{IX.132}$$

и

$$\left[\frac{\partial x^{(\beta)}}{\partial x^{(\alpha)}}\right]_T \gtrless 0, \quad \text{если} \quad \frac{\overline{V}^{(\beta\,\alpha)}}{\overline{V}^{(\alpha\,\beta)}} \lessgtr 0. \tag{IX.133}$$

На основании этих неравенств можно дать следующую общетермодинамическую формулировку закона Гиббса — Коновалова:

1) *при изобарических условиях составы сосуществующих двухкомпонентных фаз изменяются симбатно (или в противоположных направлениях), если тепловые эффекты* $Q^{(\beta\,\alpha)}$ *и* $Q^{(\alpha\,\beta)}$ *имеют противоположные (или одинаковые) знаки соответственно;*

2) *при изотермических условиях составы сосуществующих бинарных фаз изменяются симбатно (или в противоположных направлениях), если объемные эффекты имеют противоположные (или одинаковые) знаки соответственно.*

Третий закон Гиббса — Коновалова формулируется следующим образом:

1) *если в двухфазной двойной системе температура сосуществования фаз при постоянном давлении проходит через экстремум, то при этом обе фазы имеют одинаковый состав,* или

2) *если в последовательности изотермических равновесных состояний двухфазной двойной системы давление проходит через экстремум, то в этой точке фазы имеют одинаковый состав.*

Согласно равенствам (IX.119) — (IX.122) можно записать

$$\left[\frac{\partial T}{\partial x^{(\alpha)}}\right]_p = 0 \quad \text{и} \quad \left[\frac{\partial T}{\partial x^{(\beta)}}\right]_p = 0, \quad \text{если} \quad x^{(\alpha)} = x^{(\beta)}, \tag{IX.134}$$

или

$$\left[\frac{\partial p}{\partial x^{(\alpha)}}\right]_T = 0 \quad \text{и} \quad \left[\frac{\partial p}{\partial x^{(\beta)}}\right]_T = 0, \quad \text{если} \quad x^{(\alpha)} = x^{(\beta)}. \tag{IX.135}$$

Условия (IX.134) и (IX.135) являются математической записью третьего закона Гиббса — Коновалова. Из вывода этих выражений следует, что третий закон Гиббса — Коновалова не имеет исключений.

Законы М. С. Вревского. Законы М. С. Вревского характеризуют изменения свойств систем при процессах, подчиненных определенным условиям относительно изменения состава смесей.

Для строгого термодинамического вывода законов Вревского воспользуемся соотношением (IX.115), которое для двухкомпонентной двухфазной системы можно представить в виде

$$\frac{L_1 - L_2}{T} dT + (\Delta v_2 - \Delta v_1)\, dp + \mathrm{D}\left(\frac{\partial g}{\partial x_1}\right)^{(\alpha)} - \mathrm{D}\left(\frac{\partial g}{\partial x_1}\right)^{(\beta)} = 0, \quad \text{(IX.136)}$$

где L_1 и L_2 — парциальные молярные теплоты перехода соответственно первого и второго компонентов из α-фазы в β-фазу и Δv_1 и Δv_2 — приращения парциальных молярных объемов при переходе первого и второго компонентов из α-фазы в β-фазу; D — дифференциал по составу.

Предположим, что состав α-фазы закреплен, т. е. $dx_1^{(\alpha)} = 0$. Тогда уравнение (IX.136) преобразуется к виду

$$\frac{L_1 - L_2}{T} dT + (\Delta v_2 - \Delta v_1)\, dp = \mathrm{D}\left(\frac{\partial g}{\partial x_1}\right)^{(\beta)} \quad \text{(IX.137)}$$

или

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)^{(\beta)} \left[\frac{\partial x_1^{(\beta)}}{\partial T}\right]_{x_1^{(\alpha)}} = \frac{L_1 - L_2}{T} + (\Delta v_2 - \Delta v_1)\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_1^{(\alpha)}}. \quad \text{(IX.138)}$$

На основании (IX.116) при учете (IX.118) будем иметь

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_1^{(\alpha)}} = \frac{\overline{S}^{(\alpha\beta)}}{\overline{V}^{(\alpha\beta)}} = \frac{\overline{Q}^{(\alpha\beta)}}{T\overline{V}^{(\alpha\beta)}}. \quad \text{(IX.139)}$$

Уравнение (IX.139) является распространением уравнения Клапейрона — Клаузиуса на фазовые превращения в двухкомпонентной системе. Оно определяет влияние температуры на общее давление пара над фазой, состав которой остается неизменным.

Подставив (IX.139) в (IX.138), получим окончательно

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)^{(\beta)} \left(\frac{\partial x_1^{(\beta)}}{\partial T}\right)_{x_1^{(\alpha)}} = \frac{\overline{Q}^{(\alpha\beta)}}{T}\left(\frac{L_1 - L_2}{\overline{Q}^{(\alpha\beta)}} + \frac{\Delta v_2 - \Delta v_1}{\overline{V}^{(\alpha\beta)}}\right). \quad \text{(IX.140)}$$

Производная $(\partial x_1^{(\beta)}/\partial T)_{x_1^{(\alpha)}}$ характеризует влияние температуры на состав β-фазы при постоянном составе α-фазы. Заменив в (IX.140) с помощью (IX.139) dT на dp, будем иметь

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)^{(\beta)} \left(\frac{\partial x_1^{(\beta)}}{\partial p}\right)_{x_1^{(\alpha)}} = \overline{V}^{(\alpha\beta)}\left(\frac{L_1 - L_2}{\overline{Q}^{(\alpha\beta)}} + \frac{\Delta v_2 - \Delta v_1}{\overline{V}^{(\alpha\beta)}}\right). \quad \text{(IX.141)}$$

Производная $(\partial x_1^{(\beta)}/dp)_{x_1^{(\alpha)}}$ характеризует влияние давления на состав β-фазы при закрепленном составе α-фазы. Соотношения

(IX.140) и (IX.141) являются общетермодинамическими и поэтому справедливы для любой двойной системы.

Анализ этих уравнений показывает, что в общем случае нельзя сделать однозначного вывода о характере влияния температуры на состав одной из сосуществующих фаз при закрепленном составе сопряженной фазы. Так, в случае систем с конденсированными фазами для этого необходимо знать, какой фактор—калорический или объемный — играет определяющую роль. Однако в случае равновесия между жидкостью и паром, рассматривая последний как смесь идеальных газов, уравнениям (IX.140) и (IX.141) можно придать намного более простую форму.

Не приводя подробных выкладок, укажем только, что для равновесия жидкость — пар из уравнения (IX.140) вытекает следующее неравенство:

$$\left(\frac{\partial x_1^{(V)}}{\partial T}\right)_{x_1^{(L)}} \gtrless 0, \quad \text{если} \quad L_1 \gtrless L_2, \tag{IX.142}$$

что является содержанием первого закона Вревского, который формулируется следующим образом: *при повышении температуры раствора заданного состава его пар обогащается тем компонентом, парциальная молярная теплота испарения которого больше.* Следовательно, при условии, когда $L_1 \simeq L_2$, температура раствора практически не должна сказываться на составе его пара.

Согласно (IX.140) граница применимости первого закона Вревского определяется соотношением

$$\frac{L_1 - L_2}{\overline{Q}^{(\alpha\beta)}} + \frac{\Delta v_2 - \Delta v_1}{\overline{V}^{(\alpha\beta)}} = 0.$$

Действие первого закона Вревского ограничено областью состояний, далеких от критического.

Сравнение (IX.140) и (IX.141) показывает, что изменения давления и температуры влияют на состав β-фазы при заданном составе α-фазы в одном и том же направлении, если объемный эффект $\overline{V}^{(\alpha\beta)}$ и тепловой эффект $\overline{Q}^{(\alpha\beta)}$ имеют одинаковые знаки. Если же указанные эффекты имеют противоположные знаки, то влияние изменений давления и температуры на состав второй фазы осуществляется в противоположных направлениях.

Если рассматриваемая двухкомпонентная двухфазная система имеет экстремум давления и температуры, то согласно третьему закону Гиббса — Коновалова фазы такой системы в точке экстремума имеют одинаковый состав. Введем в дифференциальное соотношение (IX.136) условие $x^{(\alpha)} = x^{(\beta)}$. Тогда последние два слагаемых примут вид

$$\mathrm{D}\left(\frac{\partial g}{\partial x_1}\right)^{(\alpha)} - \mathrm{D}\left(\frac{\partial g}{\partial x_1}\right)^{(\beta)} = \left[\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)^{(\alpha)} - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2_1}\right)^{(\beta)}\right] dx^{\circ}_1, \tag{IX.143}$$

где x°_1 — значение молярной доли первого компонента в точке экстремума.

Согласно (IX.116) для точки экстремума будем иметь соотношение, аналогичное по виду (IX.139), где

$$\bar{Q}^{(\alpha\beta)} = T(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}), \qquad \text{(IX.144)}$$

$$\bar{V}^{(\alpha\beta)} = v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}. \qquad \text{(IX.145)}$$

На основании (IX.136), (IX.143) и (IX.139) для двойной двухфазной системы, имеющей экстремум давления и температуры, будем иметь

$$\left(\frac{\partial x^{\circ}_1}{\partial T}\right)_{\text{э}} = \frac{\bar{Q}^{(\alpha\beta)}}{T}\left(\frac{L_1 - L_2}{\bar{Q}^{(\alpha\beta)}} + \frac{\Delta v_2 - \Delta v_1}{\bar{V}^{(\alpha\beta)}}\right)\left[\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2_1}\right)^{(\beta)} - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2_1}\right)^{(\alpha)}\right]^{-1}. \qquad \text{(IX.146)}$$

Производная $(dx^{\circ}_1/dT)_{\text{э}}$ описывает влияние температуры на состав системы, имеющей экстремум давления и температуры.

Подставив в (IX.146) значение dT из (IX.139), получим

$$\left(\frac{\partial x^{\circ}_1}{dp}\right)_{\text{э}} = \bar{V}^{(\alpha\beta)}\left(\frac{L_1 - L_2}{\bar{Q}^{(\alpha\beta)}} + \frac{\Delta v_2 - \Delta v_1}{\bar{V}^{(\alpha\beta)}}\right)\left[\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2_1}\right)^{(\beta)} - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2_1}\right)^{(\alpha)}\right]^{-1}. \qquad \text{(IX.147)}$$

Производная $(dx^{\circ}_1/dp)_{\text{э}}$ характеризует влияние давления на состав системы, имеющей экстремум давления и температуры. Соотношения (IX.146) и (IX.147) являются общетермодинамическими и приложимы к двойным системам любого типа. Из (IX.146) следует, что характер влияния температуры на состав систем, имеющих экстремум температуры, будет зависеть от типа экстремума, который определяется знаком вторых производных кривых сосуществования, и от соотношения калорического и объемного факторов.

Если выполняется условие

$$\left|\frac{L_1 - L_2}{\bar{Q}^{(\alpha\beta)}}\right| > \left|\frac{\Delta v_2 - \Delta v_1}{\bar{V}^{(\alpha\beta)}}\right|, \qquad \text{(IX.148)}$$

то характер смещения состава, отвечающего экстремуму температуры, будет определяться калорическими факторами. При выполнении обратного условия характер смещения состава будет определяться объемными факторами.

На основании (IX.146) можно сформулировать следующие общетермодинамические положения: *при наличии в системе минимума температуры (максимума давления), если величина* $\bar{Q}^{(\alpha\beta)}$ *положительна и выполняется условие (IX.148), то при возрастании температуры сосуществования фаз двойная система обогащается тем компонентом, у которого больше парциальная молярная теплота перехода из α-фазы в β-фазу или меньше приращение парциального молярного объема при переходе из α-фазы в β-фазу. Если величина* $\bar{Q}^{(\alpha\beta)}$ *отрицательна, обогащение системы при возрастании температуры происходит за счет того компонента, у которого меньше парциальная молярная теплота перехода из α-фазы в β-фазу или больше приращение парциального молярного объема при переходе из α-фазы в β-фазу.*

При наличии максимума температуры (минимума давления), если величина $Q^{(\alpha\beta)}$ положительна и выполняется условие (IX.148), то при возрастании температуры сосуществования фаз двойная система обогащается тем компонентом, у которого меньше парциальная молярная теплота перехода из α-фазы в β-фазу или больше приращение парциального молярного объема при переходе из α-фазы в β-фазу.

Если величина $\overline{Q}^{(\alpha\beta)}$ отрицательна, обогащение системы при возрастании температуры будет происходить за счет того компонента, у которого больше парциальная молярная теплота перехода из α-фазы в β-фазу или меньше приращение парциального молярного объема при переходе из α-фазы в β-фазу.

Поскольку знаки величин $\overline{Q}^{(\alpha\beta)}$ и $\overline{V}^{(\alpha\beta)}$ в точке экстремума температуры и давления одинаковы, то согласно (IX.146) и (IX.147) температура и давление влияют на состав системы, отвечающей экстремуму, в одинаковом направлении.

С помощью соотношений (VI.32), (VI.46), (VI.63) и (VI.65), учитывая условия равенства составов сосуществующих фаз в точке экстремума температуры и давления, выражение (IX.143) можно представить следующим образом:

$$D\left(\frac{\partial g}{\partial x_1}\right)^{(\alpha)} - D\left(\frac{\partial g}{\partial x_1}\right)^{(\beta)} = RT\left[\left(\frac{\partial \ln \gamma_1^{(\alpha)}/\gamma_2^{(\alpha)}}{\partial x_1}\right)_{p,T} - \left(\frac{\partial \ln \gamma_1^{(\beta)}/\gamma_2^{(\beta)}}{\partial x_1}\right)_{p,T}\right] dx^{\vartheta}{}_1. \tag{IX.149}$$

В случае равновесия жидкость—пар для состояний, далеких от критического, используя допущение об идеальном поведении паровой фазы, выражения (IX.146) и (IX.147) при учете (IX.149) и (VI.43) с большой степенью приближения можно записать

$$\left(\frac{dx^{\vartheta}{}_1}{dT}\right)_{\vartheta} \approx -\frac{1 - x^{\vartheta}{}_1}{\left(\frac{\partial \ln \gamma_1^{(L)}}{\partial x_1}\right)_{p,T}} \frac{L_1 - L_2}{RT^2}, \tag{IX.150}$$

$$\left(\frac{dx^{\vartheta}{}_1}{dp}\right)_{\vartheta} \approx -\frac{1 - x^{\vartheta}{}_1}{\left(\frac{\partial \ln \gamma_1^{(L)}}{\partial x_1}\right)_{p,T}} \frac{\overline{V}^{(LV)}}{RT} \frac{L_1 - L_2}{\overline{Q}^{(LV)}}, \tag{IX.151}$$

Формулы (IX.150) и (IX.151) позволяют проследить влияние температуры и давления на состав азеотропной смеси* в зависимости от типа экстремума и соотношения парциальных молярных теплот испарения и таким образом дать математическую формулировку второго закона Вревского в виде следующих неравенств: для системы с максимумом давления пара (минимум температуры кипения)

* Смесь, отвечающая точке экстремума, называется азеотропной.

$$\left(\frac{\partial x^{э}_1}{\partial T}\right)_{э} \gtrless 0, \quad \text{если} \quad L_1 \gtrless L_2; \qquad \text{(IX.152)}$$

для системы с минимумом давления пара (максимумом температуры кипения)

$$\left(\frac{dx^{э}_1}{dT}\right)_{э} \gtrless 0, \quad \text{если} \quad L_1 \lessgtr L_2. \qquad \text{(IX.153)}$$

На основании (IX.152) и (IX.153) второй закон Вревского формулируется следующим образом:

1) *если давление (температура) системы раствор — пар имеет максимум (минимум), то при повышении температуры в нераздельно кипящей смеси возрастает концентрация того компонента, парциальная молярная теплота испарения которого больше;*

2) *если давление (температура) системы раствор — пар имеет минимум (максимум), то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, парциальная молярная теплота испарения которого меньше.*

Второй закон Вревского справедлив для таких состояний растворов, которые относительно далеки от критического. Отметим, что необходимым и достаточным условием справедливости второго закона Вревского является условие (IX.148), в то время как требование подчинения поведения пара растворов законам идеальных газов не является необходимым условием справедливости этого закона.

Для вывода математической формулировки третьего закона Вревского применим формулы (IX.140) и (IX.141) к системам, имеющим экстремум давления и температуры. Тогда для точки экстремума можно записать

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2_1}\right)^{(\beta)} \left(\frac{\partial x_1^{(\beta)}}{\partial T}\right)_{x^{э}_1} = \frac{\overline{Q}^{(\alpha\beta)}}{T}\left(\frac{L_1 - L_2}{\overline{Q}^{(\alpha\beta)}} + \frac{\Delta v_2 - \Delta v_1}{\overline{V}^{(\alpha\beta)}}\right), \qquad \text{(IX.154)}$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2_1}\right)^{(\beta)} \left(\frac{\partial x_1^{(\beta)}}{\partial p}\right)_{x^{э}_1} = \overline{V}^{(\alpha\beta)}\left(\frac{L_1 - L_2}{Q^{(\alpha\beta)}} + \frac{\Delta v_2 - \Delta v_1}{\overline{V}^{(\alpha\beta)}}\right). \qquad \text{(IX.155)}$$

Необходимо отметить, что производные $(dx^{э}_1/dT)_{э}$, $(dx^{э}_1/dp)_{э}$ и $(\partial x_1{}^{(\beta)}/dT)_{x^{э}_1}$, $(\partial x_1^{(\beta)}/\partial p)_{x^{э}_1}$ имеют разный физический смысл. Первая пара производных характеризует изменение состава системы при таких изменениях температуры или давления, которые не нарушают равенство составов сосуществующих фаз, тогда как вторая выражает изменение состава β-фазы при неизменном составе раствора, отвечающего экстремальной точке при определенных температуре и давлении.

Сопоставление выражений (IX.146) и (IX.154), (IX.147) и (IX.155) дает

$$\left(\frac{dx^{э}_1}{dT}\right)_{э} = \frac{(\partial^2 g/\partial x^2_1)^{(\beta)}}{(\partial^2 g/\partial x^2_1)^{(\beta)} - (\partial^2 g/\partial x^2_1)^{(\alpha)}} \left(\frac{\partial x_1^{(\beta)}}{\partial T}\right)_{x^{э}_1}, \qquad \text{(IX.156)}$$

$$\left(\frac{dx^{э}_1}{dp}\right)_{э} = \frac{(\partial^2 g/\partial x^2_1)^{(\beta)}}{(\partial^2 g/\partial x^2_1)^{(\beta)} - (\partial^2 g/\partial x^2_1)^{(\alpha)}} \left(\frac{\partial x_1^{(\beta)}}{\partial p}\right)_{x^{э}_1}. \qquad \text{(IX.157)}$$

Отсюда видно, что связь между знаками производных $(dx^{э}_1/dT)_{э}$ и $(\partial x_1^{(\beta)}/\partial T)_{x^{э}_1}$, $(dx^{э}_1/dp)_{э}$ и $(\partial x_1^{(\beta)}/\partial p)_{x^{э}_1}$ определяется знаком разности вторых производных изобарно-изотермического потенциала по составу, стоящей в знаменателях выражений (IX.156) и (IX.157), поскольку величина $(\partial^2 g/\partial x^2_1)$ для устойчивой фазы всегда положительна. Для одного и того же типа экстремума знак этой разности зависит от знака величин $\bar{Q}^{(\alpha\beta)}$ или $V^{(\alpha\beta)}$. В соответствии с этим соотношения (IX.156) и (IX.157) позволяют сформулировать следующие общетермодинамические закономерности:

1) *если величины* $\bar{Q}^{(\alpha\beta)}$ *и* $\bar{V}^{(\alpha\beta)}$ *положительны и система имеет максимум давления (минимум температуры) сосуществования, то при изменении давления и температуры состав системы, которому отвечает экстремум давления и температуры, и состав фазы, устойчивой при температурах выше температуры сосуществования, изменяются в одном и том же направлении. При отрицательном значении* $\bar{V}^{(\alpha\beta)}$ и $\bar{Q}^{(\alpha\beta)}$ *это изменение носит прямо противоположный характер*;

2) *если величины* $\bar{V}^{(\alpha\beta)}$ *и* $\bar{Q}^{(\alpha\beta)}$ *положительны и система имеет минимум давления (максимум температуры) сосуществования, то при изменении давления и температуры состав системы, при котором она имеет экстремум давления и температуры, и состав фазы, устойчивой при температурах выше температуры сосуществования, изменяются в противоположных направлениях. При отрицательных значениях величин* $\bar{V}^{(\alpha\beta)}$ и $\bar{Q}^{(\alpha\beta)}$ *это изменение происходит в одном и том же направлении.*

Для фазы, устойчивой при температурах более низких, чем температура сосуществования фаз, изложенные закономерности имеют прямо противоположный характер.

Применяя выражения (IX.156) и (IX.157) к равновесию жидкость — пар, можно сформулировать следующие закономерности, составляющие содержание третьего закона Вревского:

1) *при изменении температуры (давления) раствора, кривая упругости пара которого имеет максимум, состав пара раствора и состав нераздельно кипящей смеси изменяются в одном и том же направлении;*

2) *при изменении температуры (давления) раствора, кривая упругости пара которого имеет минимум, состав пара раствора и состав нераздельно кипящей смеси изменяются в противоположных направлениях.*

Третий закон Вревского имеет совершенно общий характер и справедлив для всей области существования азеотропных смесей.

Подводя итог изложенному в данном параграфе, заметим, что в наиболее общей форме принцип смещения вдоль линии двухфаз-

ного равновесия дается дифференциальным уравнением Ван-дер-Ваальса, которое Сторонкиным обобщено на многокомпонентные системы. Из уравнения Ван-дер-Ваальса вытекают формулировки, касающиеся конкретных видов равновесия в форме уравнения Клапейрона — Клаузиуса, а также законов Гиббса — Коновалова и Вревского. Законы Гиббса — Коновалова описывают изменения состояния при изобарических или изотермических условиях и устанавливают связь между изменениями давления или температуры фаз, находящихся в равновесии, и изменениями состава одной из фаз при указанных условиях. Законы Вревского описывают изменения состояния системы, когда состав одной из сосуществующих фаз закреплен либо составы сосуществующих фаз одинаковы. Поэтому законы Вревского устанавливают связь между изменениями давления и температуры, с одной стороны, и изменениями состава фаз при указанных ограничениях для них, с другой стороны.

ГЛАВА X
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

§ 1. Закон действия масс

Условие равновесия для системы, где происходит химическая реакция, выведено нами в связи с рассмотрением общей термодинамической теории равновесия [формула (IX.32)]. Из условия (IX.32) легко получить основной закон химического равновесия — закон действия масс, если химические потенциалы в явной форме выразить через концентрации или парциальные давления компонентов. Впервые закон действия масс был сформулирован норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге (1867) на основе кинетического рассмотрения идеальных газов.

Следует отметить, что такой подход приемлем только для простейших реакций. В общем же случае закон действия масс вытекает из термодинамических соображений. Пусть в однородной системе, состоящей из идеальных газов, происходит химическая реакция (IX.27). Подставив значение химического потенциала из уравнения (VI.57) в условие химического равновесия (IX.32), получим

$$\Sigma\nu_i\mu^*_i(T)+\Sigma\nu_i RT\ln p_i=0, \qquad (X.1)$$

откуда

$$\Sigma\nu_i\ln p_i=-\frac{\Sigma\nu_i\mu^*_i(T)}{RT}=f(T), \qquad (X.2)$$

т. е. левая часть уравнения (X.2) есть функция только температуры. Заменим сумму логарифмов p_i логарифмом произведения p_i, а $f(T)$ — логарифмом некоторой функции $K_p(T)$. Тогда уравнение (X.2) можно переписать таким образом:

$$\ln\prod_i(p_i^{\nu_i})=\ln K_p^{\text{ид}}(T), \qquad (X.3)$$

где p_i — парциальные давления составляющих системы в момент равновесия; $K_p^{\text{ид}}$ — *константа химического равновесия*, или просто *константа равновесия*, а уравнение (X.3) выражает закон действия масс в применении к идеальным газам.

Величина $K_p^{\text{ид}}$, выраженная через равновесные парциальные давления в идеальной газовой смеси, есть функция только температуры и не зависит от суммарного давления и парциальных давлений веществ в исходной смеси, т. е. от относительных исходных количеств веществ. Отметим, что величина K_p для равновесной смеси реальных газов зависит от давления. Очевидно, поскольку значение константы равновесия реакции не является произвольным, выбор стандартного состояния для нуля химического потенциала зависит от природы реагирующих веществ в том случае, когда имеется возможность химического взаимодействия между составляющими смеси. В силу этого соображения приведенный выше вывод не выдерживает критики, и поэтому представляет определенный интерес другой вывод закона действия масс, который не требует привлечения стандартных состояний.

Рассмотрим два набора определенных значений парциальных давлений p_i, обозначенных соответственно через p'_i и p''_i. Для каждого i-го вещества имеем независимо от какого бы то ни было выбора нулевого состояния

$$\mu''_i - \mu'_i = RT \ln \frac{p''_i}{p'_i}. \qquad (X.4)$$

Предположим теперь, что набор величин p'_i, а также p''_i отвечает каждый состоянию химического равновесия при той же самой температуре T. Тогда согласно условию химического равновесия (IX.32) для реакции общего вида (IX.28) можем записать

$$\nu_1\mu'_{A_1} + \nu_2\mu'_{A_2} + \ldots = \nu'_1\mu'_{A'_1} + \nu'_2\mu'_{A'_2} + \ldots, \qquad (X.5)$$

$$\nu_1\mu''_{A_1} + \nu_2\mu''_{A_2} + \ldots = \nu'_1\mu''_{A'_1} + \nu'_2\mu''_{A'_2} + \ldots. \qquad (X.6)$$

Вычитая одно уравнение из другого и принимая во внимание (X.4), после несложных преобразований получим окончательно

$$\frac{(p''_{A'_1})^{\nu'_1}(p''_{A'_2})^{\nu'_2}}{(p''_{A_1})^{\nu_1}(p''_{A_2})^{\nu_2}} = \frac{(p'_{A'_1})^{\nu'_1}(p'_{A'_2})^{\nu'_2}}{(p'_{A_1})^{\nu_1}(p'_{A_2})^{\nu_2}}. \qquad (X.7)$$

Так как подобное состояние должно иметь место для любого другого набора равновесных значений p_i при той же самой температуре, то отсюда следует, что (X.7) эквивалентно (X.3).

Константа равновесия связывает парциальные давления всех веществ, участвующих в реакции, и нельзя изменить парциальное давление ни одного из них, чтобы это не повлекло за собой соответствующего изменения парциальных давлений всех остальных веществ, участвующих в реакции, которое приводит к прежнему

численному значению константы равновесия при данных условиях. Таково содержание закона действия масс.

Формулировку закона действия масс, аналогичную (X.3), можно сохранить также и для реальных газов, если парциальные давления участников реакции заменить их фугитивностями. Тогда получим

$$\prod_i (\varphi_i^{\nu_i}) = \frac{\varphi'^{\nu'_1}_1 \varphi'^{\nu'_2}_2 \cdots}{\varphi_1^{\nu_1} \varphi_2^{\nu_2} \cdots} \qquad (X.8)$$

Приняв во внимание, что функция $\mu^*_i(T)$ в уравнениях (VI.5) и (VI.61) одна и та же, приходим к выводу, что

$$K_p^{\text{ид}}(T) = K_\varphi(T). \qquad (X.9)$$

Величина $K(T)$ не зависит от давления.

Не повторяя аналогичных рассуждений, укажем только, что для реального газа

$$\prod_i (a_i^{\nu_i}) = \frac{a'^{\nu'_1}_1 a'^{\nu'_2}_2 \cdots}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2} \cdots}, \qquad (X.10)$$

причем

$$K_x^{\text{ид}}(T, p) = K_a(T, p). \qquad (X.11)$$

Химическое равновесие в однородных конденсированных системах описывается в основном теми же методами, что и химическое равновесие в газообразных системах. Закон действия масс для конденсированных систем выводится совершенно аналогично тому, как это было показано нами для газообразных веществ, и существенное отличие между ними состоит лишь в выборе способа выражения концентрации стандартного состояния. Для расчетов равновесия в конденсированных системах концентрацию веществ удобнее выражать через молярные доли. Однако в большинстве случаев концентрации приходится заменять активностями, поскольку для таких систем нельзя пренебрегать зависимостью химического потенциала каждого из участников реакции от состава системы. Химический потенциал i-го вещества в конденсированной смеси определяется выражением (VI.63). Подстановка (VI.63) в (IX.32) в общем случае дает

$$\ln \prod_i a_i^{\nu_i} = -\frac{\sum_i \nu_i \mu^0{}_i(T, p)}{RT} = \ln K(T, p) \qquad (X.12)$$

или

$$\prod_i a_i^{\nu_i} = K_a(T, p). \qquad (X.13)$$

Если неидеальным поведением веществ в конденсированной фазе можно пренебречь, то получим

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = K(T, p). \qquad \text{(X.14)}$$

Таким образом, формально выражения (X.13) и (X.14) для констант равновесия химических реакций, протекающих в однородных конденсированных системах, аналогичны формулам для газов.

Формулы для константы химического равновесия (X.3) и (X.8) можно применять и в том случае, когда в числе участников реакции кроме газов есть твердые или жидкие вещества (гетерогенные реакции). Тогда в правую часть формулы будут входить парциальные давления или летучести паров конденсированных веществ. Если в реакции участвуют жидкие или твердые вещества, не образующие растворов друг с другом, то при данной температуре парциальное давление этих конденсированных участников реакции является величиной постоянной, зависит только от температуры и не зависит от парциальных давлений других газов или паров, имеющихся в системе. Поэтому давления паров конденсированных веществ для удобства расчетов в выражениях (X.3) и (X.8) вводят в константу равновесия, которая в этом случае будет определяться парциальными давлениями только газообразных участников реакции.

Предположение о механизме гетерогенной реакции (например, протекает ли она в газовой фазе или на поверхности раздела фаз) не является обязательным для вывода закона действующих масс в гетерогенных системах, поскольку термодинамика позволяет судить о равновесии процесса лишь по исходному и конечному состоянию системы.

Для вычисления равновесий, прямое исследование которых в силу тех или иных соображений затруднено, пользуются методом комбинирования более простых реакций. Допустим, что необходимо рассчитать константу равновесия при некоторой температуре реакции диссоциации сульфида железа:

$$\mathrm{FeS(s)} \rightleftarrows \mathrm{Fe(s)} + \frac{1}{2}\mathrm{S_2(g)} \qquad \text{(X.15)}$$

Это гетерогенная реакция, в которой конденсированные вещества FeS и Fe пренебрежимо мало растворимы друг в друге, поэтому константа равновесия данной реакции определяется только парциальным давлением серы, которое настолько незначительно, что непосредственно не может быть измерено. Таким образом имеем

$$K_p(T) = p_{S_2}^{1/2}. \qquad \text{(X.16)}$$

Однако для определения давления диссоциации сульфида железа достаточно изучить равновесие восстановления FeS водородом:

$$\mathrm{FeS(s)} + \mathrm{H_2(g)} \rightleftarrows \mathrm{H_2S(g)} + \mathrm{Fe(s)} \qquad \text{(X.17)}$$

и реакцию диссоциации сероводорода:

$$H_2S\,(g) \rightleftarrows H_2\,(g) + \frac{1}{2} S_2\,(g). \qquad (X.18)$$

Так как для реакции (X.17)

$$K'_p(T) = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}, \qquad (X.19)$$

а для реакции (X.18)

$$K''_p(T) = \frac{p_{H_2} p_{S_2}^{1/2}}{p_{H_2S}}, \qquad (X.20)$$

то легко убедиться, что

$$K_p(T) = p_{S_2}^{1/2} = K''_p \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}} = K''_p(T)\, K'_p T. \qquad (X.21)$$

Возможности комбинирования равновесий весьма широки. В каждом отдельном случае соотношение констант равновесия определяется характером и способом написания реакций, определяющим форму записи констант для отдельных видов равновесия.

§ 2. Уравнение изотермы химической реакции. Стандартное сродство

Наиболее совершенное выражение для зависимости химического равновесия от термического состояния системы можно получить, если установить связь между константой равновесия и сродством химической реакции. Для решения этой задачи обычно рассматривают так называемый «ящик равновесия» или «ящик Вант-Гоффа» (рис. 40) — гипотетическую модель равновесного проведения химических реакций в газах и растворах. Изложим метод Вант-Гоффа на примере реакции вида

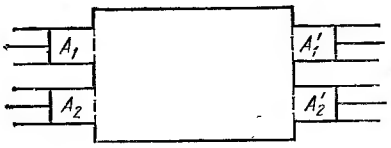

Рис. 40. Ящик Вант-Гоффа

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftarrows \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2, \qquad (X.22)$$

где A_1, A_2, A'_1 и A'_2 — вещества, находящиеся в состоянии идеального газа.

В очень большом по размерам резервуаре («ящике») при T=const и p=const находится равновесная смесь исходных веществ и продуктов реакции с парциальными давлениями p_{A_1}, p_{A_2}, ..., $p_{A'_1}$ и $p_{A'_2}$. Количество вещества в резервуаре велико, и ввод или вывод того или иного из них практически не вызывает изменения давлений или концентраций, поэтому говорят, что в ящике имеется «океан равновесия». Четыре отверстия ящика закрыты отодвигающимися заслонками и, кроме того, перегородками (отмечены пункти-

ром), каждая из которых проницаема для одного из газов и непроницаема для других. В отдельных, очень больших резервуарах, также термостатированных, имеются запасы чистых реагирующих газов A_1, A_2, A'_1 и A'_2 при произвольно выбранных давлениях p'_{A_1}, p'_{A_2}, $p'_{A'_1}$, и $p'_{A'_2}$. Количество вещества в резервуарах так велико, что уменьшение его на несколько молей не вызывает изменения давления в резервуарах. К отверстиям в этих резервуарах, а также к отверстиям в ящике, снабженным заслонками, могут присоединяться рабочие цилиндры с поршнями и заслонками.

Реакцию проводим следующим образом. Цилиндры с поршнями присоединяем к резервуарам с исходными веществами A_1 и A_2, отодвигаем заслонки и, медленно двигая поршни, отбираем в рабочие цилиндры ν_1 молей A_1 и ν_2 молей A_2 (первая стадия). Закрываем заслонки, отделяем цилиндры с газами от резервуаров, затем, двигая поршни, изотермически и равновесно расширяем (или сжимаем) газы от исходных давлений p'_{A_1} и p'_{A_2} до равновесных p_{A_1} и p_{A_2} (вторая стадия). Далее присоединяем оба цилиндра к отверстиям ящика, закрытым перегородками, проницаемыми соответственно для A_1 и A_2, а пустые цилиндры с вдвинутыми поршнями присоединяем к двум отверстиям ящика, закрытым перегородками, проницаемыми только для A'_1 и A'_2. Затем отодвигаем заслонки и, одновременно двигая оба поршня, вводим ν_1 молей A_1 и ν_2 молей A_2 в равновесную зону ящика Вант-Гоффа при постоянных давлениях, а ν'_1 молей A'_1 и ν'_2 молей A'_2 отбираем в пустые цилиндры при давлениях $p_{A'_1}$ и $p_{A'_2}$ соответственно. При этом в ящике равновесно протекает реакция образования ν'_1 молей A'_1 и ν'_2 молей A'_2 (третья стадия).

Далее отобранные газы A'_1 и A'_2 в отделенных от ящика цилиндрах сжимаем (или расширяем) от равновесных давлений $p_{A'_1}$ и $p_{A'_2}$ до давлений $p'_{A'_1}$ и $p'_{A'_2}$ (четвертая стадия). Присоединяем рабочие цилиндры к резервуарам с A'_1 и A'_2 и поршнями выталкиваем газы из цилиндров в резервуары при постоянном давлении (пятая стадия).

Суммируя все работы, совершаемые изотермически и обратимо, подсчитаем максимальную работу реакции.

1. Первая стадия — отбирание A_1 и A_2 из резервуаров при постоянном давлении:

$$A_I = p'_{A_1}\Delta V + p'_{A_2}\Delta V = p'_{A_1}V_{A_1} + p'_{A_2}V_{A_2} = (\nu_1 + \nu_2)RT. \qquad (X.23)$$

2. Вторая стадия — изотермическое расширение или сжатие A_1 и A_2. При этом на основании (II.67) имеем

$$A_{II} = \nu_1 RT \ln \frac{p'_{A_1}}{p_{A_1}} + \nu_2 RT \ln \frac{p'_{A_2}}{p_{A_2}}. \qquad (X.24)$$

3. Третья стадия — введение A_1 и A_2 в ящик и отбирание A'_1 и A'_2 из ящика:

$$A_{III} = -p_{A_1}V_{A_1} - p_{A_2}V_{A_2} + p_{A'_1}V_{A'_1} + p_{A'_2}V_{A'_2} = \\ = (-\nu_1 - \nu_2 + \nu'_1 + \nu'_2)RT. \quad (X.25)$$

4. Четвертая стадия — изотермическое сжатие (или расширение) A'_1 и A'_2 в цилиндрах:

$$A_{IV} = \nu'_1 RT \ln \frac{p_{A'_1}}{p'_{A'_1}} + \nu'_2 RT \ln \frac{p_{A'_2}}{p'_{A'_2}}. \quad (X.26)$$

5. Пятая стадия — введение A'_1 и A'_2 в резервуары:

$$A_V = -p'_{A'_1}V_{A'_1} - p'_{A'_2}V_{A'_2} = -(\nu'_1 + \nu'_2)RT. \quad (X.27)$$

Суммируя все работы, имевшие место при переходе к равновесному состоянию и перегруппировав члены под знаком логарифма, придем к выражению

$$A'_{\text{макс}} = A^*_p = -(\Delta G)_{p,T} = RT \ln \frac{p_{A'_1}^{\nu'_1} p_{A'_2}^{\nu'_2}}{p_{A_1}^{\nu_1} p_{A_2}^{\nu_2}} - RT \ln \frac{(p'_{A'_1})^{\nu'_1} (p'_{A'_2})^{\nu'_2}}{(p'_{A_1})^{\nu_1} (p'_{A_2})^{\nu_2}}. \quad (X.28)$$

При учете (X.3) имеем

$$A^*_p = -(\Delta G)_{p,T} = RT \ln K_p(T) - RT \ln \frac{(p'_{A'_1})^{\nu'_1} (p'_{A'_2})^{\nu'_2}}{(p'_{A_1})^{\nu_1} (p'_{A_2})^{\nu_2}} \quad (X.29)$$

или

$$A^*_p = -(\Delta G)_{p,T} = RT \left[\ln K_p(T) - \sum_i \nu_i \ln p'_i \right]. \quad (X.30)$$

Оперируя в выводе уравнения (X.30) вместо парциальных давлений концентрациями, получим другую формулу, применяемую для реакций, протекающих при постоянном объеме:

$$A^*_V = -(\Delta F)_{T,V} = RT \left[\ln K_c(T) - \sum_i \nu_i \ln c'_i \right], \quad (X.31)$$

где c'_i — объемная концентрация веществ в неравновесном состоянии. Используя уравнение Клапейрона для идеальной газовой смеси

$$p_i = c_i RT, \quad (X.32)$$

на основании (X.3) получим соотношение между константами равновесия $K_p(T)$ и $K_c(T)$:

$$K_p(T) = K_c(T) RT^{\sum_i \nu_i}, \quad (X.33)$$

где $\sum_i \nu_i = \nu'_1 + \nu'_2 + \ldots - \nu_1 - \nu_2$.

Если $\sum_i \nu_i = 0$, иными словами, если реакция протекает без изменения числа молекул, то $K_p(T) = K_c(T)$ и, следовательно, $A^*_p = A^*_V$. Однако в общем случае $A^*_p \neq A^*_V$. Уравнения (X.30) и (X.31), позволяющие вычислить сродство химической реакции, идущей при постоянной температуре, получили название изотермы химической реакции или уравнений Вант-Гоффа. Однако, как было установлено позже, эти уравнения еще до Вант-Гоффа были получены Гиббсом (1876).

С помощью уравнения изотермы реакции определяют возможность или невозможность реакции при данных условиях. Самопроизвольный процесс при T=const и p=const сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса, а при T=const и V=const свободной энергии Гельмгольца. Следовательно, для того чтобы химическая реакция имела место, величины ΔG и ΔF должны быть отрицательными (максимальная работа реакции положительна). Если величины ΔG и ΔF положительны (максимальная работа реакции отрицательна), реакция не может протекать.

Из уравнений (X.30) и (X.31) следует, что знак ΔG и ΔF зависит от соотношения между величинами $\sum_i \nu_i \ln p'_i$, $\sum_i \nu_i \ln c'_i$ и $\ln K(T)$. Если условия таковы, что $\sum_i \nu_i \ln p'_i > \ln K_p(T)$ или $\sum_i \nu_i \ln c'_i > \ln K_c(T)$, то реакция не может иметь места. Для того чтобы реакция происходила, необходимо изменить условия:

1) либо при постоянной температуре изменить парциальные давления веществ (или концентрации) так, чтобы величина $\sum_i \nu_i \ln p'_i$ $\left(\text{или } \sum_i \nu_i \ln c'_i\right)$ оказалась меньше величины $\ln K(T)$ (это значит что парциальные давления продуктов реакции в смеси должны быть уменьшены, или не должны быть увеличены парциальные давления исходных веществ, или то и другое вместе);

2) либо изменить температуру таким образом, чтобы увеличить K данной реакции на необходимую величину, а именно, чтобы было $K_p > \sum_i \nu_i \ln p'_i$ или $\sum_i \nu_i \ln c'_i$.

Уравнение изотермы реакции позволяет определить направление реакции. Проведенный выше анализ позволяет утверждать следующее:

1) если ΔG или $\Delta F < 0$ ($A^* > 0$), то реакция протекает вправо;

2) если ΔG или $\Delta F > 0$ ($A^* < 0$), то реакция протекает влево;

3) если ΔG или ΔF равны нулю ($A^*=0$), то в системе имеет место химическое равновесие.

Как видно из уравнений (X.30) и (X.31), величина химического сродство в одной и той же реакции при одной и той же температуре может быть различной и зависит от исходных парциальных давлений или концентраций веществ. Для того чтобы иметь возможность сравнивать сродство различных веществ, было введено понятие стандартного химического сродства.

Стандартным химическим сродством считается сродство химической реакции, когда исходные парциальные давления или концентрации всех веществ, принимающих участие в реакции, равны единице.

В этом случае выражения (X.30) и (X.31) преобразуются к виду

$$A_p^{*0} = -\Delta G^0 = RT \ln K_p(T), \qquad \text{(X.34)}$$

$$A_V^{*0} = -\Delta F^0 = RT \ln K_c(T). \qquad \text{(X.35)}$$

Следовательно, сравнивая A_p^{*0} или A_V^{*0} различных веществ, мы получаем характеристику их удаленности от состояния равновесия при парциальных давлениях каждого из них $p'_i=1$ или концентрации $c'_i=1$.

То обстоятельство, что стандартное химическое сродство (A_p^{*0} или A_V^{*0}) зависит только от конечного состояния (начальное определено) и не зависит от характера промежуточных путей, в результате которых конечное состояние достигнуто, свидетельствует о том, что стандартное химическое сродство совершенно так же, как тепловой эффект реакции, может быть найдено алгебраическим суммированием соответствующих величин для реакций, алгебраическая сумма которых эквивалентна данной реакции.

§ 3. Уравнения изобары и изохоры Вант-Гоффа

Дополним полученные сведения о равновесии при постоянной температуре нахождением зависимости константы равновесия от температуры.

Дифференцируя уравнение изотермы реакции (X.30) по температуре (с учетом, что p'_{A_1}, p'_{A_2}, $p'_{A'_1}$ и $p'_{A'_2}$ заданы и, следовательно, от температуры не зависят), получаем

$$\left(\frac{\partial A^*_p}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -R\Sigma\nu_i \ln p'_i + R\ln K_p(T) + RT\left(\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T}\right)_p. \qquad \text{(X.36)}$$

Подставляя выражения для A^*_p и $(\partial A^*_p/\partial T)_p$ из (X.30) и (X.36) в уравнение Гиббса — Гельмгольца в форме (V.76), будем иметь

$$\left(\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\bar{Q}_p}{RT^2}. \qquad (X.37)$$

Так как $K_p(T)$ не зависит от давления для идеальных газов, то обозначение частного дифференцирования может быть опущено, и тогда

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{\bar{Q}_p}{RT^2} \qquad (X.38)$$

или, используя термодинамическую систему знаков при записи теплового эффекта реакции,

$$\frac{d \ln K_p(T)}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \qquad (X.39)$$

Аналогичное уравнение получается и для температурной зависимости $K_c(T)$ при использовании выражения (X.31) в качестве исходного:

$$\frac{d \ln K_c(T)}{dT} = -\frac{\bar{Q}_V}{RT^2} \qquad (X.40)$$

или при учете (III.2):

$$\frac{d \ln K_c(T)}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \qquad (X.41)$$

Полученные уравнения (X.38), (X.39) и (X.40), (X.41) устанавливают связь между константой равновесия, температурой и тепловым эффектом реакции. Уравнения (X.38), (X.39) соответствуют условию p=const и называются уравнениями изобары Вант-Гоффа. Уравнения (X.40), (X.41) отвечают условию V=const и называются уравнениями изохоры Вант-Гоффа.

Используя общее обозначение для константы равновесия $K(T)$ и для теплового эффекта реакции $\bar{Q}$, можно объединить уравнения (X.38) и (X.40) в виде уравнения изохоры-изобары:

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = -\frac{\bar{Q}}{RT^2}, \qquad (X.42)$$

где $K(T)=K_p(T)$; если $\bar{Q}=\bar{Q}_p=-\Delta H$, и $K(T)=K_c(T)$, если $\bar{Q}=\bar{Q}_V=-\Delta U$.

Из уравнения (X.42) следует, что характер зависимости константы равновесия от температуры определяется знаком $\bar{Q}$ (т. е. экзотермическая или эндотермическая реакция).

Для экзотермической реакции, идущей с выделением теплоты ($\bar{Q}>0$), в соответствии с (X.42) $d \ln K(T)/dT<0$. Отсюда видно, что повышение температуры приводит к снижению величины $K(T)$, а следовательно, к снижению концентрации или парциальных давлений продуктов реакции и увеличению концентрации парциальных давлений исходных веществ, т. е. к уменьшению степени пре-

вращения в реакции. Реакция смещается влево. При понижении температуры ($dT<0$) наоборот: константа равновесия увеличивается ($dK(T)>0$), степень превращения увеличивается — реакция смещается вправо. Для эндотермической реакции, идущей с поглощением теплоты в соответствии с уравнением (X.42), $d\ln K(T)/dT>0$. Отсюда видно, что повышение температуры приводит к увеличению значения $K(T)$ и, следовательно, к смещению реакции вправо и увеличению степени превращения. Уменьшение температуры приводит к противоположному результату.

Анализируя характер влияния температуры на константу равновесия и степень превращения, можно заметить, что увеличение температуры всегда смещает равновесие в эндотермическом направлении. Это значит, например, что если реакция экзотермическая, то при $dT>0$ равновесие смещается влево, т. е. в направлении, когда выделение теплоты уменьшается. И наоборот, если реакция эндотермическая, то увеличение температуры смещает равновесие вправо, т. е. в направлении, когда поглощение теплоты увеличивается. Таким образом, на уравнение изохоры-изобары можно смотреть как на математическое выражение принципа Гиббса — Ле Шателье в части его, касающейся влияния температуры на химическое равновесие.

§ 4. Зависимость константы равновесия и химического сродства от температуры и давления

Температурная зависимость K. Зависимость константы равновесия от температуры может быть получена на основе интегрирования дифференциального уравнения изобары-изохоры (X.42):

$$\ln K(T) = -\int \frac{\bar{Q}}{RT^2}\,dT + I, \qquad \text{(X.43)}$$

где I — постоянная интегрирования. Для вычисления интеграла в правой части следует использовать зависимость теплового эффекта реакции от температуры, даваемую формулой Кирхгофа (III.32). Таким образом, в общем виде:

$$\ln K(T) = -\int \frac{\bar{Q}_1 + \int \Delta C\,dT}{RT^2}\,dT + I. \qquad \text{(X.44)}$$

Рассмотрим интегрирование формулы (X.43) в трех приближениях:

1) теплоемкости исходных веществ и продуктов реакции одинаковы, т. е. $\Delta C=0$ и $\bar{Q}=Q_1=\text{const}$;

2) теплоемкости исходных веществ и продуктов различны, но их разность постоянна: $\Delta C=\text{const}$;

3) теплоемкости участников реакции зависят от температуры. При $\bar{Q}=\text{const}$ (наиболее грубое приближение) интегрирование уравнения (X.44) приводит к выражению

$$\ln K(T) = \frac{Q}{RT} + I. \qquad \text{(X.45)}$$

Из уравнения (X.45) видно, что логарифм константы равновесия линейно зависит от обратного значения температуры $(1/T)$. Тангенс угла наклона этой прямой определяет тепловой эффект реакции. Интегрирование уравнения изобары или изохоры химической реакции в пределах температур T_1—T_2, предполагая, что $\bar{Q}_p$==const или $\bar{Q}_V$=const, приводит к выражению

$$\ln \frac{K_2(T)}{K_1(T)} = \frac{\bar{Q}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \qquad \text{(X.46)}$$

Уравнение (X.46) позволяет вычислить тепловой эффект химической реакции, если известны значения константы равновесия этой реакции при двух температурах. Соответственно если известен тепловой эффект и значение константы равновесия при какой-либо температуре, то может быть определена константа равновесия при любой температуре. Уравнение (X.46) является приближенным, однако его с успехом можно использовать в не очень широком интервале температур и для ориентировочных расчетов.

При ΔC=const интегрирование соотношения (X.44) приводит к следующему результату:

$$\ln K(T) = \frac{Q_I}{RT} - \frac{\Delta C}{R}\ln T + I. \qquad \text{(X.47)}$$

Эта формула по сравнению с (X.46) более точно передает зависимость $\ln K(T) \sim f(T)$, и ее можно использовать в более широком интервале температур.

Подставляя в уравнение (X.44) зависимость теплоты реакции от температуры (III.42) и интегрируя, получим

$$\ln K(T) = \frac{\bar{Q}_I}{RT} - \frac{\Delta\alpha}{R}\ln T - \frac{\Delta\beta}{2R}T - \frac{\Delta\gamma}{6R}T^2 + I. \qquad \text{(X.48)}$$

Это уравнение обычно называют развернутым уравнением изобары (или изохоры) химической реакции. Константа I может быть найдена, если известно значение константы $\bar{Q}_I$, величины $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$ и значение $K(T)$ при одной температуре.

Как уже говорилось, основная термодинамическая характеристика химической реакции — химическое сродство (A^*) — также довольно сильно зависит от температуры. Эта зависимость устанавливается различными методами; из них в первую очередь следует указать на аналитический вывод функции $A^*=f(T)$, а также на вычисление A^* при различных температурах методами статистической термодинамики.

В основе аналитического вычисления зависимости A^* от температуры также лежит уравнение Гиббса — Гельмгольца, которое применяют преимущественно к стандартным условиям. Зависимость A^{*0} от температуры можно также легко найти, если учесть, что

$$A^{*0} = RT\ln K(T). \qquad \text{(X.49)}$$

Подставив выражения (X.45), (X.47) и (X.48) в уравнение стандартного химического сродства, получим соответственно в трех указанных выше приближениях

$$A^{*0}=\bar{Q}+RTI, \tag{X.50}$$

$$A^{*0}=\bar{Q}_I-\Delta CT\ln T+RTI, \tag{X.51}$$

$$A^{*0}=\bar{Q}_I-\Delta\alpha T\ln T-\frac{\Delta\beta}{2}T^2-\frac{\Delta\gamma}{6}T^3+RTI. \tag{X.52}$$

Последнее уравнение получило название уравнения Габера, который с успехом использовал его в многочисленных исследованиях по термодинамике технических газовых реакций.

Таким образом, по уравнениям (X.45), (X.47), (X.48) и (X.50) — (X.52) мы можем вычислить любое равновесие, а также и сродство реакции. Но, как уже отмечалось, для этого надо знать помимо термических величин $\bar{Q}_I$, $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$ константу интегрирования, которую можно определить только опытным путем, измерив равновесие хотя бы при одной температуре. Между тем, исследование химических равновесий при всей их важности является чрезвычайно трудным делом. Потребность теоретических расчетов равновесий была удовлетворена лишь теоремой Нернста, благодаря которой и оказалось возможным вычислить величину I, а следовательно, не прибегая к сложным экспериментальным исследованиям, вычислить любое равновесие при любой температуре из простейших термических данных.

Зависимость K от давления. Реакции, протекающие в газовой фазе. Для выяснения зависимости константы равновесия реакции, протекающей в газовой фазе, от давления используем выражение взаимосвязи между константами равновесия, выраженными через молярные доли участников K_x и через парциальные давления K_p. В соответствии с законом действия масс имеем

$$K_x(T,\ p)=\prod_i (x_i^{\nu_i}). \tag{X.53}$$

С другой стороны, на основании (X.3) при учете (I.30) получим

$$K_p(T)=\prod_i (x_i)^{\nu_i} p^{\sum_i \nu_i}. \tag{X.54}$$

Из сравнения (X.53) и (X.54) следует

$$K_x(p,\ T)=K_p(T)\,p^{-\sum_i \nu_i}. \tag{X.55}$$

На основании (X.55) нетрудно убедиться, что

$$\left[\frac{\partial \ln K_x(T,\ p)}{\partial p}\right]_T=\left[\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial p}\right]_T-\frac{\sum_i \nu_i}{p}. \tag{X.56}$$

По определению $K_p(T)$, выраженная через парциальные давления в идеальной газовой смеси, не зависит от суммарного давления в исходной смеси. Отсюда

$$\left[\frac{\partial \ln K_x(T, p)}{\partial p}\right]_T = -\frac{\sum_i \nu_i}{p}. \qquad (X.57)$$

Для изобарно-изотермического изменения объема смеси идеальных газов согласно уравнению Клапейрона (I.27) будем иметь

$$p\Delta V = \sum_i \nu_i RT. \qquad (X.58)$$

Подставив p из уравнения (X.58) в уравнение (X.57), получим

$$\left[\frac{\partial \ln K_x(T, p)}{\partial p}\right]_T = -\frac{\Delta V}{RT}, \qquad (X.59)$$

где ΔV — изменение объема системы вследствие происходящей реакции.

Соотношение (X.59), описывающее зависимость константы равновесия $K_x(T, p)$ от давления, впервые было выведено Планком и Ван Лааром. Оно показывает [так же как и уравнение (X.55)], что константа равновесия $K_x(T, p)$ только тогда зависит от давления, когда $\Sigma\nu_i \neq 0$. Из формулы (X.59) следует, что:

1) если реакция сопровождается уменьшением объема, т. е. если ΔV — отрицательная величина, то константа равновесия увеличивается при повышении давления;

2) если реакция сопровождается увеличением объема, т. е. если ΔV — положительная величина, то константа равновесия уменьшается при повышении давления.

Приведенное правило о влиянии давления на положение равновесия химической реакции является частным случаем принципа Гиббса — Ле Шателье.

Реакции, протекающие в конденсированных фазах. Дифференцируя (X.12) по давлению и учтя (VI.26), будем иметь

$$\left[\frac{\partial \ln K(T, p)}{\partial p}\right]_T = -\frac{1}{RT}\sum_i \nu_i \left[\frac{\partial \mu^0_i(T, p)}{\partial p}\right]_T = -\frac{\sum_i \nu_i V^0_i}{RT} = -\frac{\Delta V^0}{RT}, \qquad (X.60)$$

где ΔV^0 — стандартное изменение объема системы в результате протекания химической реакции.

Для реакций с участием конденсированных веществ изменение объема незначительно, поэтому давление оказывает слабое влияние на химическое равновесие.

ГЛАВА XI

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И ОСНОВЫ УЧЕНИЯ О ДИАГРАММАХ СОСТОЯНИЯ

§ 1. Общие представления о диаграммах состояния

При рассмотрении равновесия фаз в гетерогенных системах конечной целью анализа является установление строгих взаимосвязей между параметрами, характеризующими состояние рассматриваемой системы. Общетермодинамическое рассмотрение вопроса (гл. IX) не позволяет характеризовать фазовые соотношения в конкретных системах, поскольку полученные общие выражения требуют решения задачи в явном виде, чего нельзя сделать, не привлекая модельных представлений. С другой стороны, факт существования взаимосвязей между параметрами состояния при равновесии фаз дает основания и подсказывает пути для экспериментального решения вопроса. В этом случае также важно установление закономерностей, опирающихся лишь на самые общие представления о характере взаимодействия компонентов.

Как и ранее, в качестве основных параметров гетерогенного равновесия примем температуру, давление и концентрацию в различных фазах. Отметим сразу же, что среди указанных параметров состояния главную роль мы отводим температуре и концентрации, так как будем рассматривать в дальнейшем системы, образованные конденсированными фазами, для которых роль давления сравнительно невелика. Поэтому вариантность системы, определяемая при помощи правила фаз, в этих случаях снижена на единицу. Зная зависимость между параметрами состояния, можно не только определить состояние равновесия гетерогенной системы, но и предсказать характер фазовых превращений при изменении температуры, давления и концентрации в определенном направлении.

Как известно, термодинамика гетерогенных систем начиная с работ Гиббса наряду с аналитическим методом широко использует геометрический. Графическое толкование гетерогенных процессов и равновесий основано на строгих закономерностях, наглядно и позволяет охватить предмет исследования в целом. Именно поэтому раздел термодинамики, основанный на применении графического метода, выделился в самостоятельный и получил название геометрической термодинамики.

Графическое толкование изменения характеристических термодинамических функций в зависимости от параметров состояния и установление на этой основе закономерных графических соотношений между последними лежит в основе учения о диаграммах состояния гетерогенных систем. *Диаграммой фазового равновесия или диаграммой состояния называется графическое изображение соотношений между параметрами состояния.* Каждая точка на диаграмме состояния, именуемая *фигуративной точкой*, определяет численные значения параметров, характеризующих данное состояние системы. Учитывая трудности, связанные с установлением вида

уравнения состояния, особенно для конденсированных систем, и принимая во внимание, что их недостаточно для того, чтобы без каких-либо дополнительных данных полностью охарактеризовать термодинамическое состояние системы, следует подчеркнуть, что в учении о гетерогенных равновесиях путь, связанный с экспериментальным и теоретическим построением диаграмм состояния, является главным, если не единственным, для описания гетерогенных равновесий. Заметим, что реальная диаграмма состояния является в руках технологов рабочим инструментом определения направленности процессов, связанных с фазовыми переходами, выбора режимов термической обработки материалов, выбора оптимальных составов сплавов для определенного целевого назначения и т. п. Диаграммы состояния используются в таких важнейших областях, как материаловедение, галургия, нефтепереработка, химическая технология и в особенности технология микроэлектроники. Определяя роль диаграммы состояния, Н. С. Курнаков подчеркнул, что весь ход процесса химического взаимодействия, например появление новых фаз и определенных соединений, образование жидких и твердых растворов, находит точное и определенное отражение в том геометрическом комплексе поверхностей, линий и точек, который образует химическую диаграмму.

Вскрывая общие связи в сочетании отдельных элементов диаграммы, можно придать языку химической диаграммы стройную систему, благодаря чему ее чтение и использование при изучении химического взаимодействия между компонентами утрачивает свою кажущуюся сложность.

С другой стороны, диаграмма состояния аккумулирует в себе громадную термодинамическую информацию, извлечение которой возможно на основе сочетания графического и аналитического методов химической термодинамики. Важнейшей особенностью диаграмм состояния в отличие от любых других диаграмм, изображающих зависимость между какими-либо величинами с помощью кривых или поверхностей, является то, что в диаграммах состояния каждая точка независимо от места ее расположения имеет физический смысл, так как изображает определенное состояние системы.

Диаграмма состояния дает ответ на вопрос о том, сколько фаз и какие конкретно фазы образуют систему при данных значениях параметров состояния.

Выбирая температуру, давление и концентрацию в качестве основных параметров состояния гетерогенной системы, как было показано выше, мы однозначно приходим к выбору свободной энергии Гиббса в качестве основной термодинамической функции, характеризующей систему.

Для однокомпонентной системы, очевидно, свободная энергия Гиббса есть функция только двух параметров состояния — температуры и давления:

$$G=\varphi(T, p). \qquad \text{(XI.1)}$$

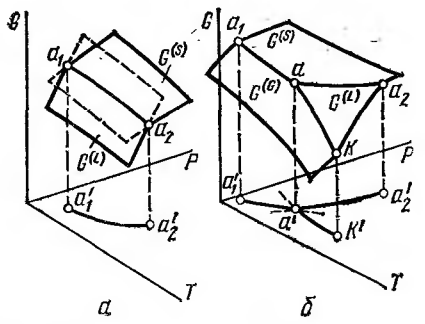

Рис. 41. Поверхности изобарно-изотермического потенциала однокомпонентной системы:

***а* — равновесие твердой и жидкой фаз; *б* — возможные моновариантные равновесия в одиокомпонентной системе и трехфазное нонвариантное равновесие**

Полагая равновесие двухфазным (например, равновесие в точке плавления), имеем в числе прочих условие равновесия

$$G^{(S)}=G^{(L)}, \qquad (XI.2)$$

где индексы (S) и (L) относятся к твердой и жидкой фазам соответственно. На основании (XI.1) имеем

$$\left.\begin{aligned} G^{(L)} &= \varphi'(T, p), \\ G^{(S)} &= \varphi''(T, p). \end{aligned}\right\} \qquad (XI.3)$$

Решая совместно уравнения (XI.3) при учете (XI.2), будем иметь

$$\Phi(T, p)=0. \qquad (XI.4)$$

Уравнение (XI.4) описывает цилиндрическую поверхность, на которой лежит кривая a_1—a_2 пересечения поверхностей $G^{(L)}$ и $G^{(S)}$ (рис. 41,*а*). В пересечении с плоскостью T—p эта поверхность образует кривую a'_1—a'_2, положение которой в координатной системе G—T—p определяется системой двух уравнений

$$\left.\begin{aligned} \Phi(T, p) &= 0, \\ G &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad (XI.5)$$

Положение той же линии в координатах T—p можно представить уравнением

$$p=f(T). \qquad (XI.6)$$

Следовательно, линия a'_1—a'_2 является одновременно графическим изображением уравнения (XI.6) и проекцией линии пересечения поверхностей $G^{(S)}$ и $G^{(L)}$ на плоскость p—T, что дает основание для ее построения из диаграммы изобарно-изотермического потенциала.

Повторяя ход рассуждений для трех фаз однокомпонентной системы, получим картину (рис. 41,*б*), являющуюся результатом пересечения трех поверхностей соответственно для изобарных потенциалов жидкой, твердой и паровой фаз. Линии пересечения спроектированы на плоскость p—T.

Если теперь выделить результат описанного построения на плоскость p—T и представить его отдельно (рис. 42), то полученная при этом диаграмма, которую, собственно, и называют диаграммой состояния, будет характеризовать фазовые взаимоотношения в однокомпонентной системе при различных значениях па-

раметров состояния. Вполне очевидно, что данная диаграмма, хотя и не дает точного представления о характере изменения самой функции Гиббса при изменении состояния системы, однако ее связь с изобарно-изотермическим потенциалом отчетливо прослеживается на основе описанных выше построений.

Таким образом, диаграмма состояния передает связь между параметрами состояния, температурой и давлением при одновременной связи их с изменением функции состояния, характеризующей фазы, образующие систему и их взаимные переходы. Областям существования фаз L, V, S на диаграмме состояния, т. е. однофазным областям, отвечают соответствующие поверхности на диаграмме изобарно-изотермическго потенциала (см. рис. 41,*б*), линиям совместного существования попарно твердой и паровой, жидкой и паровой, жидкой и твердой фаз отвечают линии пересечения поверхностей $G^{(S)}$ и $G^{(V)}$, $G^{(L)}$ и $G^{(V)}$, $G^{(L)}$ и $G^{(S)}$ соответственно. Точке совместного существования трех фаз L, S и V (иначе тройной точке) отвечает общая точка трех поверхностей $G^{(S)}$, $G^{(L)}$ и $G^{(V)}$ на рис. 41,*б*, для которой, очевидно, имеем

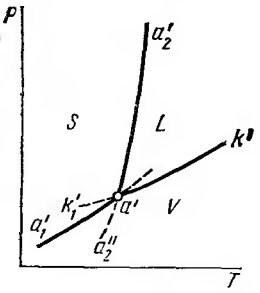

Рис. 42. Диаграмма состояния однокомпонентной системы

$$G^{(S)}=G^{(L)}=G^{(V)}. \qquad \text{(XI.7)}$$

Для многокомпонентных систем помимо температуры и давления в качестве параметров состояния фигурируют также соответствующие концентрации. При этом картина хотя и усложняется, но принципиально не меняется. Как и в случае однокомпонентной системы, в более сложных системах можно перейти от пространственной диаграммы, характеризующей зависимость изобарно-изотермического потенциала от каких-либо двух параметров состояния (приняв остальные постоянными), к плоской диаграмме состояния в координатах T—x, p—x и p—T. (x — концентрация одного из компонентов). Принципиальная схема построения и перехода к диаграмме T—x для двухкомпонентной двухфазной системы при постоянном давлении аналогична вышеописанной для однокомпонентной системы.

Двухкомпонентная система в принципе должна изображаться в трехмерном пространстве при использовании в качестве переменных температуры, давления и концентрации одного из компонентов, поскольку концентрация второго компонента определяется из уравнения связи вида (I.2).

Пространственная фигура может быть последовательно воспроизведена при помощи соответствующих плоских сечений, получаемых описанным способом на основе анализа зависимости изобарно-изотермического потенциала от соответствующих двух параме-

тров состояния при постоянном третьем. Следовательно, для использования геометрического метода важно знать общий характер зависимости изобарно-изотермического потенциала от температуры, давления и концентрации в отдельности.

§ 2. Зависимость изобарно-изотермического потенциала от температуры, давления и концентрации

Характер зависимости изобарно-изотермического потенциала от температуры и давления определяется непосредственно значениями соответствующих производных, которые даются выражениями (V.30) и (V.31). Из этих выражений следует, что изобарно-изотермический потенциал с ростом температуры убывает, причем мерой убыли его при нагревании системы служит энтропия при постоянстве давления и концентрации. Увеличение давления приводит к увеличению свободной энергии Гиббса, причем мерой его возрастания является объем при постоянстве температуры и концентрации. Кривизна кривых температурной и барической зависимости изобарно-изотермического потенциала определяется знаком вторых производных согласно (V.39) и (V.40) и отличается, как показано в гл. V, выпуклостью, направленной в обоих случаях от оси абсцисс (см. рис. 36). Каждый из представленных на рис. 36 графиков иллюстрирует изменение свободной энергии Гиббса в зависимости от соответствующего параметра состояния при условии закрепления остальных параметров. Особое значение в теории диаграмм состояния имеет температурная зависимость G, поскольку графическое толкование этой зависимости для совокупности фаз данной системы дает непосредственное и наглядное представление о фазовых переходах.

Анализ относительного расположения кривых изобарно-изотермического потенциала для твердой и жидкой фаз однокомпонентной системы дает, во-первых, отчетливое представление о температуре плавления, а во-вторых, графически налядно и совершенно однозначно иллюстрирует условие равновесия в форме (XI.2).

В самом деле, при температурах ниже температуры плавления в соответствии с критерием устойчивости стабильной является твердая фаза и, следовательно, ее изобарно-изотермический потенциал располагается в области более низких значений по сравнению с жидкой фазой. При нагревании выше температуры плавления картина изменяется на обратную и, следовательно, момент плавления отвечает пересечению кривых $G^{(L)}\sim f(T)$ и $G^{(S)}\sim f(T)$ (рис. 43).

Проиллюстрируем фиксирование температур двухфазного и трехфазного равновесия с помощью кривых температурной зависимости изобарно-изотермического потенциала. На рис. 44,*а* показана диаграмма состояния однокомпонентной системы. В соответствии с условием равновесия в тройной точке (XI.7) при учете относительной стабильности фаз в соответствующих температур-

ных диапазонах для давления p^* будем иметь картину, показанную на рис. 44,*б*. Для давлений p_{I} и p_{II}, которые, соответственно, ниже и выше p^*, относительное расположение кривых температурной зависимости изобарно-изотермического потенциала фаз S, L и V показано на рис. 44,*в* и 44,*г*.

Согласно условиям моновариантных равновесий S⇄V, S⇄L и L⇄V наблюдаются пересечения кривых изобарно-изотермического потенциала друг с другом при температурах, отвечающих температурам фазовых переходов при давлениях p_{I} и p_{II} соответственно. Эта картина, в сущности, следует из трехмерной зависимости изобарно-изотермического потенциала от параметров состояния (о чем речь шла выше) и лишний раз подчеркивает органичность взаимосвязи диаграммы состояния с диаграммой изобарно-изотермического потенциала.

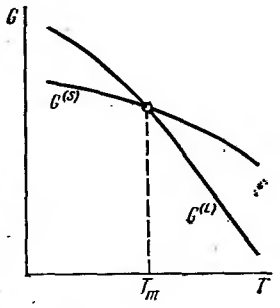

Рис. 43. Относительное расположение кривых температурной зависимости изобарно-изотермического потенциала твердой и жидкой фаз для однокомпонентной системы

Общий характер концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса вытекает непосредственно из критерия устойчивости относительно непрерывного изменения состояния системы. В общем виде физическая картина устойчивости данного состояния фазы относительно примыкающих состояний была дана в гл. IX. Для обоснования общего характера концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса необходимо конкретизировать выражение для критерия устойчивости. Из анализа уравнения (IX.47) — критерия устойчивости фаз относительно образования внутри них новых фаз — вытекает неравенство (IX.49) — условие устойчивости данного состояния относительно всех возможных примыкающих состояний. Обозначая, как и ранее, одним штрихом состояние, анализируемое на устойчивость, а двумя штрихами — примыкающее состояние и объединяя неравенство (IX.49) с уравнением (VI.23) в форме (IX.78), получаем выражение (IX.80), из которого имеем

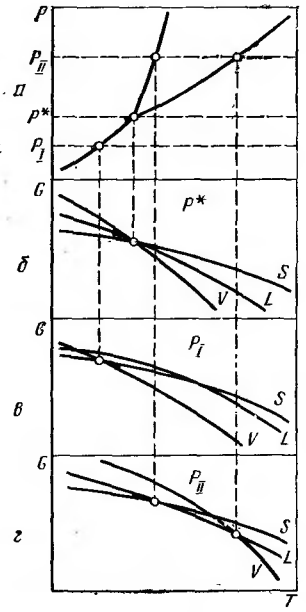

Рис. 44. Определение фиксированного положения температур двухфазного и трехфазного равновесия в однокомпонентной системе

$$\left(\Delta G - \sum_{i=1}^{k} \mu'_i \Delta n_i\right) > 0. \qquad \text{(XI.8)}$$

С другой стороны, в соответствии с (IX.84)

$$\Delta G = \sum_{i=1}^{k} \mu'_i \Delta n_i + \frac{1}{2!} (\delta^2 G)_{p,T} + \ldots. \qquad \text{(XI.9)}$$

Подставляя (XI.9) в (XI.8), получим выражение, аналогичное (IX.85):

$$(\delta^2 G)_{p,T} > 0. \qquad \text{(IX.10)}$$

Рассматривая изобарно-изотермический потенциал как функцию молярных долей компонентов, можно неравенство (XI.10) представить в форме

$$\left(\sum_{i=1}^{k-1}\sum_{j=1}^{k-1} \frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_j} \delta x_i \delta x_j\right)_{p,T} > 0. \qquad \text{(XI.11)}$$

Из неравенства (XI.11) согласно теореме Сильвестра вытекает следующее выражение:

$$\Delta_{k-1} \equiv \begin{vmatrix} G_{11} G_{12} \ldots G_{1,k-1} \\ G_{21} G_{22} \ldots G_{2,k-1} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ G_{k-1,1} G_{k-1,2} \ldots G_{k-1,k-1} \end{vmatrix} > 0, \qquad \text{(XI.12)}$$

откуда имеем для тройной системы неравенство, аналогичное (IX.89),

$$\Delta_2 \equiv \begin{vmatrix} G_{11} G_{12} \\ G_{21} G_{22} \end{vmatrix} > 0 \qquad \text{(XI.13)}$$

и для двойной системы

$$\Delta_1 \equiv G_{11} > 0. \qquad \text{(XI.14)}$$

В выражениях (XI.12)—(XI.14)

$$G_{ij} \equiv \frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_j}. \qquad \text{(XI.15)}$$

Учитывая произвольность нумерации компонентов, можем записать

$$G_{ii} > 0. \qquad \text{(XI.16)}$$

Исходя из вышеизложенного и, в частности, опираясь на критерий устойчивости в форме (XI.11), можно сделать заключение о том, что поверхность изобарно-изотермического потенциала, отвечающая устойчивым относительно непрерывных изменений состояниям, должна быть обращена выпуклостью к осям концентраций.

На основе данного заключения, закрепив параметры состояния T и p для двухкомпонентной гомогенной системы, можем показать общий характер концентрационной зависимости изобарно-изотер-

мического потенциала в форме, изображенной на рис. 45. Обоснование вида этой важнейшей кривой будет законченным, если мы конкретизируем характер ее кривизны и объясним, как она соприкасается с ординатами компонентов A и B.

Для этого пусть точки C и D на кривой (рис. 45) отвечают двум состояниям, являющимся друг относительно друга примыкающими и отличающимися одно от другого по концентрации на Δx. Проведем касательную a_1a_2 к кривой $G\sim f(x)$ в точке C. Тогда отрезок DK может быть определен из уравнений

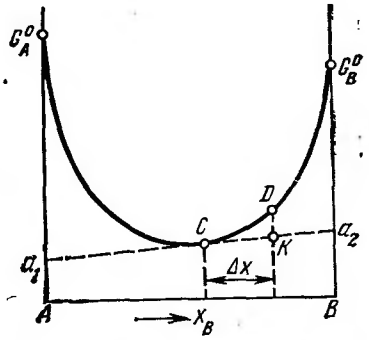

Рис. 45. К обоснованию характера концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала гомогенной фазы в двухкомпонентной системе (T=const, p=const)

$$\overline{DK} = (G + \Delta G) - \left(G + \frac{\partial G}{\partial x}\Delta x\right), \qquad \text{(XI.17)}$$

$$\overline{DK} = \frac{1}{2!}\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}(\Delta x)^2 + \ldots \qquad \text{(XI.18)}$$

Согласно условию устойчивости (XI.16) значение отрезка DK должно быть положительным. Отсюда следует, что кривая концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала в окрестности точки C должна быть обращена выпуклостью к оси составов, если точка C отвечает устойчивому относительно непрерывных изменений состоянию. Это заключение находится в полном согласии с общим выводом из критерия устойчивости в форме (XI.16).

Здесь важно подчеркнуть, что оба примыкающих состояния устойчивы. Аналогичное заключение можно сделать на основании представления об изменении изобарно-изотермического потенциала при нарушении однородности фазы. В самом деле, если компоненты данной системы образовали бы друг с другом механическую смесь, то изобарно-изотермический потенциал этой смеси определялся бы по правилу аддитивности. В случае образования этими же компонентами однородной устойчивой фазы (что задается по условию) всякое нарушение однородности будет приводить к повышению изобарно-изотермического потенциала. Следовательно, вся кривая должна быть обращена выпуклостью к оси составов.

Вопрос о сопряжении рассматриваемой кривой с ординатами A и B решается на основе рассмотрения изменения угла наклона касательной к кривой зависимости $G\sim f(x)$ по мере приближения к чистым компонентам. Согласно определению [см. гл. VI и уравнение (VI.46)] нетрудно заключить, что тангенс угла наклона касательной к кривой изобарно-изотермического потенциала (рис. 45) есть разность химических потенциалов между вторым и первым

компонентами в фазе данного состава, т. е.

$$\operatorname{tg}\alpha=\left(\frac{\partial G}{\partial x_B}\right)_{p,T}=\mu_B-\mu_A=\Delta\mu. \qquad (XI.19)$$

Тогда из выражения для химического потенциала в простейшем случае имеем

$$\Delta\mu_i=\Delta\mu^0+RT\ln(x_B/x_A). \qquad (XI.20)$$

При

$$x_B\to 0\ \ln(x_B/x_A)\to-\infty;\ \Delta\mu_i\to-\infty. \qquad (XI.21)$$

Отсюда на основании (XI.20) и (XI.19) имеем

$$\operatorname{tg}\alpha\to-\infty;\ \alpha\to 90^\circ. \qquad (XI.22)$$

Это означает, что кривая концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала касается ординаты A в точке, отвечающей значению G для чистого компонента A при данных значениях давления и температуры.

Повторяя аналогичные рассуждения в отношении компонента B, приходим к такому же заключению.

Таким образом, общий характер концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса установлен совершенно однозначно. Эта зависимость в сочетании с температурной зависимостью G (см. рис. 36) позволяет прогнозировать возможные варианты характера фазового равновесия в двухкомпонентных системах.

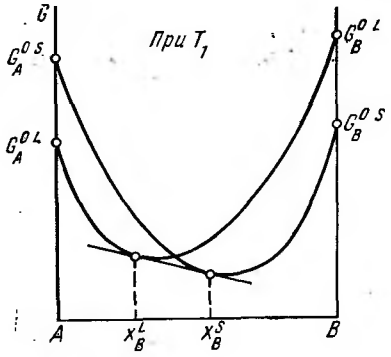

Рис. 46. К обоснованию двухфазного равновесия в двухкомпонентной системе при помощи кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала твердой и жидкой фаз

Взаимосвязь тангенса угла наклона касательной к кривой концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала с химическими потенциалами компонентов в форме (XI.19) дает основание для геометрического толкования условия равновесия фаз в двухкомпонентной системе.

Проведя общую касательную к кривым концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала, можно установить составы фаз, находящихся в равновесии. Для простоты рассмотрим двухкомпонентную систему A—B, в которой при некоторой температуре T_1 в равновесии находятся жидкая (L) и твердая (S) фазы. Очевидно, каждая из фаз характеризуется собственной кривой зависимости свободной энергии Гиббса от состава (рис. 46). Условием проведения общей касательной к двум кривым является, во-первых, равенство угловых коэффициентов в точках касания, а во-вторых, принадлежность точек касания одной и той же пря-

мой. Учитывая характер рассматриваемой фундаментальной зависимости, первое условие можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_B}\right)^{(L)}_{p,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial x_B}\right)^{(S)}_{p,T}. \qquad (XI.23)$$

Это условие необходимое, но недостаточное, так как касательные к двум кривым могут иметь одинаковый наклон на разных уровнях, т. е. точки касания могут не принадлежать одной и той же прямой. Поэтому помимо равенства угловых коэффициентов необходимо записать условие принадлежности точек касания к одной и той же прямой. Очевидно, таким условием является (рис. 46)

$$G^{(L)} = G^{(S)} - (x_B^{(S)} - x_B^{(L)})\,(\partial G/\partial x_B)_{p,T}. \qquad (XI.24)$$

Раскрывая скобки после перегруппировки при учете (XI.23), получили

$$G^{(L)} - x_B^{(L)}\left(\frac{\partial G}{\partial x_B}\right)^{(L)}_{p,T} = G^{(S)} - x_B^{(S(}\left(\frac{\partial G}{\partial x_B}\right)^{(S)}_{p,T}. \qquad (XI.25)$$

Сравнивая левые и правые части уравнения (XI.25) с (VI.46), приходим к выражению

$$\mu_A^{(L)} = \mu_A^{(S)}. \qquad (XI.26)$$

Принимая в качестве независимой переменной концентрацию компонента А и повторяя ход приведенных рассуждений, можем написать

$$G^{(L)} - x_A^{(L)}\left(\frac{\partial G}{\partial x_A}\right)^{(L)}_{p,T} = G^{(S)} - x_A^{(S)}\left(\frac{\partial G}{\partial x_A}\right)^{(S)}_{p,T} \qquad (XI.27)$$

или

$$\mu_B^{(L)} = \mu_B^{(S)}. \qquad (XI.28)$$

Очевидно, выражения (XI.26) и (XI.28) показывают выполнение условий равновесия твердой и жидкой фаз при данных температуре и давлении. Следовательно, проведение общей касательной к кривым концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса является геометрической интерпретацией условия фазового равновесия и позволяет однозначно зафиксировать составы сосуществующих фаз. Установленное геометрическое условие равновесия широко используется на практике при установлении возможных видов равновесия в двухкомпонентных системах.

Отрезок общей касательной, заключенной между концентрациями равновесных фаз, является коннодой, а ее проекция на плоскость T—x преобразуется в отрезок прямой, соединяющий фигуративные точки с координатами, характеризующими сосуществующие при данных условиях фазы.

Зависимость изобарно-изотермического потенциала от состава и от температуры в двухкомпонентной системе для каждой фазы

отдельно, очевидно, выразится поверхностью в виде желоба, обращенного выпуклостью к плоскости $T—x$. Кривые, образованные пересечением этого желоба с ограничивающими плоскостями $G—T$ для компонентов А и В, являются кривыми температурной зависимости изобарно-изотермического потенциала этих компонентов и аналогичны кривым, показанным на рис. 36.

Рассмотрение двух кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала в изобарическом сечении дает картину, показанную на рис. 46. Проведя общую касательную и учитывая, что значения свободной энергии Гиббса внутри интервала концентраций между сосуществующими фазами всюду ниже изобарно-изотермического потенциала каждой из фаз в отдельности, заключаем, что в указанном интервале при данных значениях температуры и давления устойчива смесь равновесных фаз, и изобарный потенциал смеси определяется по правилу аддитивности. Мы уже отмечали, что в конденсированных системах роль давления сравнительно невелика и в известных пределах ею можно пренебречь. В этом случае для двухкомпонентных систем в качестве параметров состояния, определяющих характер фазовой диаграммы на плоскости, остаются температура и концентрация. Закрепляя один из этих параметров, получаем возможность для установления четкой зависимости изобарно-изотермического потенциала от другого параметра. Анализируя относительное расположение этих зависимостей для различных фаз, получаем способ установления характера фазового равновесия в системе.

§ 3. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

Однокомпонентные диаграммы состояния. Сублимация, плавление и испарение. Примером однокомпонентной системы может служить любое простое вещество, а также химическое соединение, обладающее строго определенным составом во всех трех агрегатных состояниях, которые могут находиться в равновесии друг с другом попарно либо все вместе в зависимости от параметров состояния. Полагая наличие только одной кристаллической фазы, можно представить существование трех двухфазных и одного трехфазного равновесия для однокомпонентной системы. Обозначив твердое, жидкое и газообразное состояния соответственно S, L и V, можем указанные равновесия записать в следующей форме:

$$S \leftrightharpoons V;\ L \rightleftarrows V;\ S \rightleftarrows L;\ S \rightleftarrows L \leftrightharpoons V \qquad \text{(XI.29)}$$

Равновесия (XI.29) можно представить в виде диаграммы состояния, полученной на основе анализа соответствующих поверхностей изобарно-изотермического потенциала. Из рис. 42 видно, что диаграмма состояния представляет собой геометрический образ, выраженный линиями, отделяющими одну фазовую область от другой и называемыми *линиями фазовых равновесий*. В данном случае кривые $a'a'_1$, $a'a'_2$ и $a'k'$ делят диаграмму состояния на три

поля: S, L, V. Все фигуративные точки, принадлежащие одному полю, отвечают однофазному состоянию и имеют согласно правилу фаз (IX.34) две степени свободы: $f=1-1+2=2$. Это означает, что в пределах данного фазового поля одновременное изменение двух параметров состояния не вызывает нарушения фазового равновесия.

В соответствии с правилом фаз двухфазные равновесия для однокомпонентной системы являются моновариантными, а трехфазные равновесия — нонвариантными. Последние характеризуются на диаграмме состояния так называемой тройной точкой a', которую можно определить как температуру плавления данного индивидуального вещества под давлением собственного насыщенного пара.

Двухфазные равновесия на диаграмме состояния характеризуются кривыми возгонки (или сублимации), кипения и плавления.

Линия $a'k'$ соответствует двухфазному равновесию между жидкостью и паром. Как уже указывалось, оно является моновариантным, т. е. характеризуется одной степенью свободы. Это означает, что можно произвольно изменять только один из параметров состояния — давление или температуру, тогда как другой определяется из диаграммы. Из диаграммы также следует, что линия $a'k'$ характеризует зависимость давления насыщенного пара данного вещества от температуры и ее же можно трактовать как зависимость температуры кипения вещества от внешнего давления. В этой связи кривая $a'k'$ получила название *кривой кипения* или *кривой испарения*. Со стороны повышенных температур и давлений эта кривая заканчивается в критической точке с координатами T_k и p_k, характеризующей такое состояние вещества, в котором исчезает различие между жидкостью и паром. Это состояние нонвариантное, так как к обычным условиям равновесия добавляется условие идентичности фаз, которое уменьшает число степеней свободы на единицу. Нонвариантными для данного вещества будут также критическое давление и критический объем. Обычно при значениях параметров, превышающих критические, принято говорить о состоянии надкритическом, однофазном, избегая приписывать этому состоянию наименование жидкость или пар. Точки, ограничивающей кривую $a'k'$ снизу, со стороны пониженных температур и давлений, не существует. Жидкость может пребывать в переохлажденном состоянии ниже точки плавления a'. Линия $a'k'_1$, являющаяся участком кривой $a'k'$, пролонгированным за тройную точку в область твердого состояния S, изображает зависимость давления насыщенного пара от температуры над переохлажденной жидкостью. Переохлажденная жидкость менее устойчива, чем твердая фаза при той же температуре. Поэтому давление паров над переохлажденной жидкостью выше, чем над твердой фазой при той же температуре (кривая $a'k'_1$ лежит выше кривой $a'a'_1$). Однако такой критерий различной устойчивости фаз применим только к однокомпонентным системам. У двух- и многокомпонентных систем эти отношения сложнее.

Линия $a'a'_2$ соответствует двухфазному равновесию между жидкостью и кристаллами. Ее называют *кривой плавления,* так как она изображает зависимость температуры плавления от внешнего давления. На рис. 42 ход кривой $a'a'_2$ соответствует росту температуры плавления с повышением давления. Экспериментально кривую $a'a'_2$ можно проследить до очень высоких давлений, однако критическая точка при этом не обнаруживается. Отдельно остановимся на другом возможном ходе кривой $a'a'_2$. Реально возможен случай, когда повышение давления приводит к понижению температуры плавления, что имеет место, если процесс плавления сопровождается уменьшением объема. До последнего времени во многих учебниках и монографиях этот случай рассматривается как исключительный, характерный только для воды и висмута. Между тем большое число полупроводников (германий, кремний, соединения $A^{III}B^{V}$, $A^{II}{}_2B^{IV}$, $A^{II}B^{V}$ и многие другие) кристаллизуются подобно воде и висмуту с расширением.

Рассмотренная картина фазового равновесия является в данном случае графической интерпретацией процесса плавления, которая вытекает из анализа уравнения Клапейрона—Клаузиуса (см. гл. IV, § 9).

Влияние давления на точку плавления обычно невелико, поэтому кривая $a'a'_2$ до довольно высоких давлений практически является прямой, почти параллельной оси давления.

Линия $a'a'_1$ характеризует моновариантное равновесие кристалл — пар и называется *кривой возгонки* или *сублимации.* Она показывает влияние внешнего давления на температуру возгонки вещества. Вместе с тем она характеризует температурную зависимость давления насыщенного пара над твердым веществом.

Процессы сублимации, плавления и испарения тесно взаимосвязаны друг с другом. Термодинамически эта взаимосвязь характеризуется соотношением теплот сублимации, плавления и испарения в тройной точке:

$$\Delta H_m = \Delta H_S - \Delta H_V. \qquad \text{(XI.30)}$$

Из этого соотношения следует, что теплота плавления (одна из важнейших характеристик фазового перехода кристаллы — жидкость) может быть определена на основе тензиметрических исследований соответственно твердого тела и расплава вблизи точки плавления. Поэтому естественно, что при подходе к проблеме плавления имеет определенный смысл анализ процессов сублимации и испарения.

Тройная точка. Нонвариантное равновесие в однокомпонентной системе. Линии моновариантных равновесий $a'k'$, $a'a'_1$ и $a'a'_2$ сходятся в тройной точке a', где возможность сосуществования всех трех фаз (S, L, V) обусловлена вполне определенными значениями параметров состояния, которые зависят только от индивидуальных особенностей рассматриваемой однокомпонентной системы. В самом деле, согласно правилу фаз для трехфазного равновесия в однокомпонентной системе число степеней свободы равно нулю.

Это означает, что три фазы могут находиться в равновесии друг с другом сколь угодно долго при строго определенных значениях параметров состояния.

Анализ поведения вещества в тройной точке имеет принципиальное значение, поскольку на его основе возможны заключения о направленности фазовых соотношений и о соответствующих структурных изменениях, связанных с изменением объемов при переходе вещества из твердого состояния в жидкое.

Рассмотрим направленность фазовых переходов в тройной точке при осуществлении притока либо отвода тепла. При этом внутри системы происходит процесс непрерывного изменения массовых количеств всех трех сосуществующих фаз, состав и свойства которых при этом сохраняются неизменными. Если задаться постоянством объема, то, очевидно, при взаимных превращениях фаз изменение объема будет равно нулю:

$$m_L V^*_L + m_S V^*_S + m_V V^*_V = 0, \qquad \text{(XI.31)}$$

где m_L, m_S и m_V — массовые количества исчезнувших и возникших в нонвариантной точке жидкой, твердой и паровой фаз соответственно; V^*_L, V^*_S, V^*_V — удельные объемы расплава, кристалла и пара соответственно. Уравнение (XI.31) означает, что вместо некоторого объема исчезающих в процессе фазового превращения фаз должен образоваться равный объем возникающих фаз. Из анализа этого уравнения следует также вполне конкретное заключение об агрегатности исчезающих и возникающих фаз при определенной направленности теплового потока.

Хорошо известно, что удельный объем паровой фазы больше удельных объемов как жидкой, так и твердой фаз. Что касается соотношения удельных объемов твердой и жидкой фаз, то возможны два случая: удельный объем жидкости больше удельного объема твердой фазы, и наоборот. В соответствии с этим возможны следующие два соотношения удельных объемов трех фаз однокомпонентной системы, находящихся в равновесии:

$$V^*_V > V^*_L > V^*_S \qquad \text{(XI.32)}$$

и

$$V^*_V > V^*_S > V^*_L. \qquad \text{(XI.33)}$$

Если рассматривать первый случай, когда удельный объем твердой фазы наименьший, то очевидно, что ее исчезновение может произойти только при увеличении общего объема системы, а если он задан постоянным, то должно повыситься давление. В то же время исчезновение паровой фазы, удельный объем которой является максимальным, с неизбежностью должно привести либо к уменьшению объема, либо к уменьшению давления. Следовательно, в случае справедливости неравенства (XI.32) и твердая, и паровая фаза в условиях постоянства давления и объема могут исчезнуть или возникнуть лишь одновременно и взаимосвязанно друг с другом. В этих условиях отдельно исчезнуть или возникнуть при направленном изменении теплового потока может только

жидкая фаза, удельный объем которой занимает промежуточное положение между удельными объемами твердой и паровой фаз. Точно так же при справедливости неравенства (XI.33) исчезающей или возникающей фазой будет твердая фаза. Это обусловлено тем, что из некоторого объема промежуточной фазы могут образоваться две другие так, что сумма объемов возникающих фаз будет равна объему исчезающей фазы, и наоборот.

Следовательно, при направленном потоке или оттоке тепла уравнения фазовых равновесий, отвечающих соответственно неравенствам (XI.32) и (XI.33), можно переписать в следующем виде:

$$m_{\mathrm{L}}V^*_{\mathrm{L}} \rightleftarrows m_{\mathrm{S}}V^*_{\mathrm{S}} + m_{\mathrm{V}}V^*_{\mathrm{V}}, \qquad \text{(XI.34)}$$

$$m_{\mathrm{S}}V^*_{\mathrm{S}} \rightleftarrows m_{\mathrm{L}}V^*_{\mathrm{L}} + m_{\mathrm{V}}V_{\mathrm{V}}. \qquad \text{(XI.35)}$$

В уравнениях (XI.34) и (XI.35) массовые количества равновесных реагирующих фаз имеют смысл коэффициентов фазовых реакций. В случае закрытой системы для двух рассматриваемых процессов будем иметь

$$m_{\mathrm{L}} = m_{\mathrm{S}} + m_{\mathrm{V}}, \qquad \text{(XI.36)}$$

$$m_{\mathrm{S}} = m_{\mathrm{L}} + m_{\mathrm{V}}. \qquad \text{(XI.37)}$$

Направление сдвига фазового равновесия при той или иной направленности теплового потока в изотермических условиях определяется в соответствии с принципом Гиббса — Ле Шателье. Очевидно, при введении теплоты в систему равновесие в ней должно сдвинуться в сторону образования фаз, формирующихся с поглощением теплоты. Если учесть, что тепловой эффект образования пара из жидкости противоположен по знаку тепловому эффекту образования кристаллов из жидкости и принять во внимание, что, как правило, $m_{\mathrm{V}}\Delta H_{\mathrm{V}} > -m_{\mathrm{S}}\Delta H_m$ (ΔH_{V}, $-\Delta H_m$ — теплоты образования удельных объемов пара и кристаллов соответственно), то при изотермическом подводе теплоты равновесие (XI.34) сдвигается справа налево, т. е. в сторону образования жидкой фазы. При изотермическом же отводе теплоты равновесие сдвигается в противоположном направлении.

Вполне очевидно, что в исходном состоянии массовые количества фаз могут не отвечать коэффициентам фазовой реакции (XI.34) или (XI.35). Тогда после окончания фазового превращения при соответствующей направленности теплового потока будут образовываться смеси паровой и твердой либо паровой и жидкой, а также жидкой и твердой фаз.

Следует отметить, что удельный объем насыщенного пара зависит как от давления, так и от температуры, которые влияют на него в противоположных направлениях, однако роль давления оказывается превалирующей. Поэтому при одновременном повышении температуры и давления удельный объем насыщенного пара уменьшается.

Особое внимание следует обратить на случай взаимодействия фаз однокомпонентной системы, характеризуемый неравенством (XI.33) и фазовым уравнением (XI.35). Из неравенства (XI.33)

следует, что удельный объем жидкой фазы является минимальным. Это означает, что переход из жидкого состояния в твердое сопровождается увеличением объема. Учитывая, что в результате фазового превращения согласно уравнению (XI.35) при изотермическом поглощении теплоты из твердой фазы образуются жидкость и пар, то очевидно, что при подведении теплоты к системе фазовое равновесие будет сдвигаться слева направо, а при отводе теплоты — наоборот, справа налево. В первом случае, т. е. при подведении теплоты, в результате реакции остается только две фазы — жидкая и паровая. При отводе же теплоты в зависимости от массовых соотношений жидкой и паровой фаз в исходном состоянии будут образовываться в переменных количествах либо смеси жидкой и твердой, либо твердой и парообразной фаз.

Подводя итог проведенным рассуждениям, можно сделать заключение о том, что возможны два принципиально различных варианта хода кривой плавления и с соответствии с этим два различных типа простейшей диаграммы состояния одиокомпонентной системы, которые показаны на рис. 42.

Уравнение Клапейрона—Клаузиуса. Фазовые переходы первого и второго рода. Последовательный термодинамический анализ процессов фазовых переходов осуществляется на основе рассмотрения формулы Клапейрона—Клаузиуса (IV.129).

Для процесса плавления уравнение Клапейрона—Клаузиуса примет вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T_m (V_L - V_S)}. \qquad \text{(XI.38)}$$

Принимая во внимание неравенства (XI.32) и (XI.33), можно заключить, что коэффициент dp/dT может быть как положительным, так и отрицательным, что находит свое отражение в ходе кривых плавления на рис. 42. Из анализа уравнения (XI.38) следует, что процесс плавления тесно связан со структурными изменениями, которые, в свою очередь, обусловлены природой и величиной сил сцепления, определяющих характер межатомного взаимодействия как в твердом, так и в жидком состоянии. В данном случае следует подчеркнуть, что отрицательные значения коэффициента dp/dT характерны и для многих веществ, отличающихся в твердом состоянии преимущественно ковалентным типом химической связи и металлизующихся при переходе из твердого состояния в жидкое.

По аналогии с (XI.38) для процессов сублимации и испарения можно записать уравнение Клапейрона—Клаузиуса в следующем виде:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_S}{T (V_V - V_S)} \qquad \text{(XI.39)}$$

и

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_V}{T (V_V - V_L)}. \qquad \text{(XI.40)}$$

Анализируя уравнения (XI.38)—(XI.40), можно сделать конкретные выводы о ходе соответствующих кривых моновариантного равновесия на диаграмме состояния однокомпонентной системы.

Если рассматривать случай, отвечающий неравенству (XI.32), то из уравнений (XI.38) и (XI.40) следует, что наклон кривых плавления и испарения должен идти на диаграмме состояния от тройной точки слева направо. Это обусловлено положительным знаком коэффициента dp/dT, поскольку теплоты плавления и испарения, а также соответствующие разности объемов положительны. Следовательно, с ростом давления температура плавления в этом случае будет увеличиваться. Кроме того, учитывая, что теплоты плавления и кипения вблизи тройной точки отличаются друг от друга несущественно, тогда как разность объемов равновесных фаз в случае плавления существенно меньше, чем в случае испарения, то, следовательно, кривая плавления идет слева направо от тройной точки значительно более круто вверх, нежели кривая испарения.

На основе аналогичных рассуждений можно прийти к заключению, что наклон кривой плавления к оси температур больше, нежели кривой сублимации.

В тройной точке разности $V_V—V_L$ и $V_V—V_S$ при абсолютно большой величине незначительно отличаются друг от друга. В то же время, учитывая, что процессы сублимации, плавления и испарения всегда требуют затраты энергии, на основании (XI.30) имеем

$$\Delta H_S > \Delta H_V. \qquad \text{(XI.41)}$$

Отсюда из (XI.39) и (XI.40) следует, что наклон кривой сублимации в тройной точке больше, чем кривой испарения.

Для случая, отвечающего неравенству (XI.33), в соответствии с отрицательным значением разности объемов жидкой и твердой фаз коэффициент dp/dT будет отрицательным, что и определит ход кривой плавления справа налево вверх от тройной точки. Следовательно, с повышением давления температура плавления в этом случае будет уменьшаться. Последнее обусловлено определенной металлизацией связи и уменьшением сил сцепления при наложении давления на ковалентные кристаллы, для которых, собственно, и является характерным указанный ход кривой плавления.

Из рассмотрения однокомпонентной диаграммы состояния следует также важный вывод об относительном положении линий моновариантного равновесия, который следует иметь в виду при анализе конкретных экспериментальных данных, а именно: каждая кривая моновариантного равновесия, будучи проэкстраполированной за тройную точку, будет располагаться в поле однофазного состояния той фазы, которая не входит в данное двухфазное равновесие. Так, например, кривая плавления должна продолжаться в поле гомогенного парообразного состояния.

При подходе к оценке конкретного экспериментального материала по всем трем процессам, характеризующим индивидуальное

вещество с точки зрения его состояния, наряду с отмеченными выше закономерностями следует иметь в виду последовательное изменение наклона кривых моновариантного равновесия у веществ-аналогов в соответствии с периодическим законом Д. И. Менделеева. Это замечание в равной мере относится как к простым веществам, так и к химическим соединениям. С этой точки зрения периодический закон является важнейшим ориентиром при рассмотрении фазовых переходов.

Превращения, которые рассматривались нами до сих пор, такие, как плавление, сублимация, испарение, переход вещества из одной аллотропической модификации в другую и т. д., характеризуются равенством изобарно-изотермических потенциалов двух сосуществующих в равновесии фаз и скачкообразным изменением энтропии и объема при переходе вещества из одной фазы в другую. Переходы, для которых при некоторой определенной температуре, являющейся температурой фазового превращения, на кривых первых производных изобарно-изотермического потенциала наблюдается разрыв функциональной зависимости, называются *фазовыми переходами первого рода*. Таким образом, условия фазового перехода первого рода имеют вид

$$\Delta G=0;\ \Delta S\neq 0;\ \Delta V\neq 0. \qquad \text{(XI.42)}$$

Из (XI.42) вытекает, что

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T dp+\Delta\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p dT=0. \qquad \text{(XI.43)}$$

При учете (V.30) и (V.31) выражение (XI.43) переходит в уравнение Клапейрона—Клаузиуса, которое, собственно, и является основным термодинамическим соотношением при описании фазовых переходов первого рода.

Кроме фазовых переходов первого рода существуют также *фазовые переходы второго рода*, которые происходят в некотором интервале температур и характеризуются непрерывным изменением первых производных изобарно-изотермического потенциала. Условия фазовых переходов второго рода имеют вид

$$\Delta G=0;\ \Delta S=0;\ \Delta V=0. \qquad \text{(XI.44)}$$

В то же время вторые производные изобарно-изотермического потенциала при фазовых переходах второго рода изменяются скачкообразно:

$$\left[\frac{\partial^2(\Delta G)}{\partial T^2}\right]_p=-\left[\frac{\partial(\Delta S)}{\partial T}\right]_p=-\frac{\Delta C_p}{T}\neq 0, \qquad \text{(XI.45)}$$

$$\left[\frac{\partial^2(\Delta G)}{\partial p^2}\right]_T=\left[\frac{\partial(\Delta V)}{\partial p}\right]_T=-\Delta(\beta)V'_0\neq 0. \qquad \text{(XI.46)}$$

На основании (XI.44) вдоль линии сосуществования фаз имеем

$$\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial p}\right)_T dp+\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p dT=0, \qquad \text{(XI.47)}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p dp-\frac{\Delta C_p}{T}dT=0. \qquad \text{(XI.48)}$$

Для того чтобы величина dp/dT была конечной, необходимо выполнить условия

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial p}\right)_T & \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_T & -\frac{\Delta C_p}{T} \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{(XI.49)}$$

или

$$\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial p}\right)\Delta C_p + T\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)^2 = 0. \qquad \text{(XI.50)}$$

Отсюда

$$\Delta C_p = \frac{TV_0(\Delta\alpha)^2}{\Delta\beta V'_0}. \qquad \text{(XI.51)}$$

Это уравнение иосит название *уравнения Эренфеста.* К фазовым переходам второго рода относится, например, переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние или переход металлов из обычного металлического состояния в сверхпроходящее.

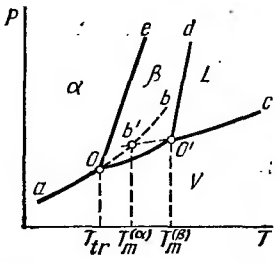

Рис. 47. Диаграмма состояния однокомпонентиой системы при иаличии полиморфиого превращения

При фазовых переходах второго рода скрытая теплота фазового превращения отсутствует, однако в точке перехода теплоемкость терпит разрыв или имеет сингулярность. Вблизи температуры фазового перехода второго рода вид температурной зависимости теплоемкости подобен изображению греческой буквы λ и поэтому частэ подобные кривые называются лямбда-кривыми.

Полиморфные превращения в однокомпонентной системе. Реальные диаграммы состояния даже простых веществ оказываются значительно сложнее. Это обусловлено способностью веществ одного и того же состава существовать в различных кристаллических формах, или модификациях, каждая из которых обладает своими особенностями и характеризуется определенными физико-химическими свойствами. Различным модификациям отвечает собственное поле на диаграмме. Кроме того, появляются линии моновариантных равновесий, разграничивающие поля этих модификаций, и тройные точки. Предположим, что вещество имеет две устойчивые модификации: α и β. На рис. 47 приведен пример возможной диаграммы состояния для рассматриваемого случая. В области устойчивых состояний имеются следующие линии моновариантных равновесий: кривая *aO*—α-модификация — пар; *OO′* — β-модификация — пар; *CO′* — жидкость — пар: *Oe* — α-модификация — β-модификация, *O′d*—β-модификация — жидкость. Эти линии разграничивают следующие поля: *aOe* — α-модификация; *eOO′d* — β-модификация, *dO′C* — жидкость, *aOO′C* — пар. В этой области диаграммы имеются тройные точки: *O* — α-модификация — β-мо-

дификация — пар; O' — β-модификация — пар — жидкость. На диаграмме изображены также метастабильные состояния: $aObb'$ — перегретая α-модификация; $dO'b'b$ — переохлажденная жидкость; $O'b'O$ — переохлажденный пар. Метастабильные области разграничиваются линиями метастабильных моновариантных равновесий: Ob — α-модификация — пар; $O'b'$ — жидкость — пар, bb' — α-модификация — жидкость. Если перейти в область более высоких давлений, то можно ожидать пересечения линий Oe, bb' и $O'd$ в тройной точке, определяющей нонвариантное равновесие α-модификация — β-модификация — жидкость. Продолжение линии bb' за эту точку дает линию стабильного моновариантного равновесия α-модификация — жидкость.

Необходимо заметить, что линия Oe может быть наклонена как вправо, так и влево, причем этот наклон определяется знаком разности удельных объемов α- и β-модификаций совершенно таким же образом, как наклон линии плавления определяется знаком разности удельных объемов жидкой и твердой фаз.

Линия моновариантных равновесий Oe, изображающая зависимость точки превращения от давления, называется *кривой превращения*. Как уже отмечалось, эта линия имеет много общего с линией плавления. Аналитически кривая превращения также описывается уравнением Клапейрона—Клаузиуса. Но между фазовыми процессами — плавлением и полиморфным превращением — имеется существенная разница, а именно: обе полиморфные модификации можно получать в метастабильном состоянии, т. е. перегреть форму, устойчивую ниже точки превращения, и переохладить форму, устойчивую выше этой точки, в то время как твердое тело нельзя перегреть выше точки плавления.

Мы рассмотрели случай так называемой *энантиотропии*, при которой вещества отличаются наличием двух или более устойчивых кристаллических модификаций, а тройная точка превращения лежит ниже температур плавления полиморфных форм. В этом случае каждая модификация имеет свою область устойчивости. Из диаграммы видно, что ниже температуры полиморфного превращения T_{tr} давление пара над β-модификацией выше, чем над α-модификацией, и поэтому последняя является устойчивой. Выше температуры полиморфного превращения положение кривых меняется на обратное, и устойчивой становится β-модификация вплоть до температуры ее плавления.

§ 4. Термодинамический вывод основных типов диаграмм состояния двухкомпонентных систем с помощью кривых изобарно-изотермического потенциала

Двухфазное равновесие в двухкомпонентной системе. Принцип установления характера фазового равновесия на основе приведенных выше температурной и концентрационной зависимостей изобарно-изотермического потенциала сводится к установлению фик-

сированного положения фигуративных точек с координатами равновесно сосуществующих фаз на плоскости T—x.

Заметим, что термодинамический метод в данном случае фигурирует, в известной степени, как апостериорный метод. При этом речь идет не о строгом расчете, а о построении принципиальной схемы, отражающей фазовые взаимоотношения в рассматриваемой системе при условии, что общий характер взаимодействия в системе в принципе известен.

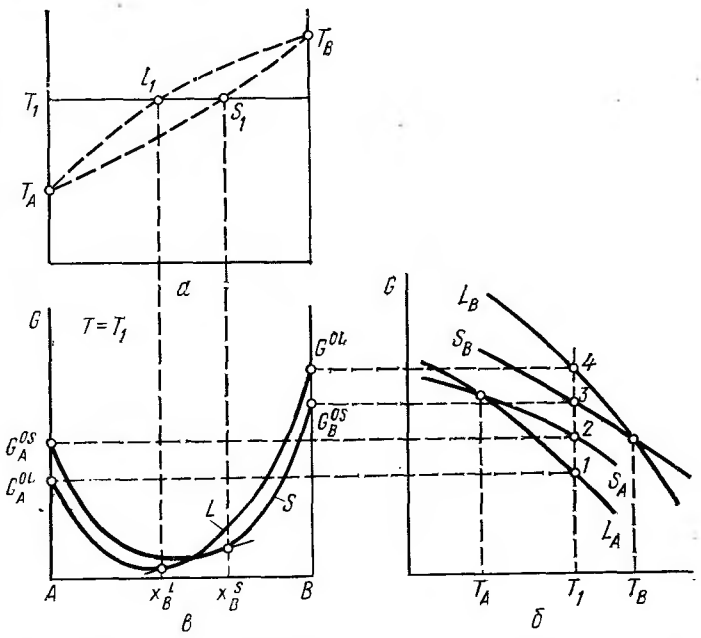

Рис. 48. Принципиальная схема установления фиксированного положения координат, фигуративных точек, соответствующих равновесно сосуществующим фазам в двухкомпонентной двухфазной системе

На рис. 48 представлена принципиальная схема установления фиксированного положения координат фигуративных точек, соответствующих равновесно сосуществующим фазам в двухкомпонентной двухфазной системе. Следовательно, известно заранее, что система образована только двумя фазами. Кроме того, известны температуры плавления компонентов А и В.

На рис. 48,*а* показана плоскость T—x. Отметим на этой плоскости то, что известно заранее, а именно температуры плавления компонентов T_A и T_B. Допустим, что $T_B > T_A$. Определим составы равновесных фаз при температуре T_1, которая занимает некоторое промежуточное положение между температурами T_A и T_B. Отметим вертикальной линией положение этой температуры на графике температурной зависимости изобарно-изотермического потенциала твердой и жидкой фаз для компонентов А и В (рис. 48,*б*). При

пересечении указанных кривых с вертикалью T_1 фиксируются точки *1—2* и *3—4*, определяющие значения изобарно-изотермических потенциалов жидкой и твердой фаз компонента А, а также твердой и жидкой фаз компонента В соответственно. Перенося эти значения на соответствующие ординаты графика концентрационной зависимости изобарного потенциала (рис. 48,*в*), мы тем самым определяем крайние точки $G_A^{0\,(L)}$ и $G_A^{0\,(S)}$, а также $G_B^{0\,(S)}$ и $G_B^{0\,(L)}$ этой зависимости.

Далее, учитывая общий характер концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала, согласно рис. 45 соединяем соответствующими кривыми попарно точки $G_A^{0\,(L)}$ и $G_B^{0\,(L)}$, а также $G_A^{0\,(S)}$ и $G_B^{0\,(S)}$. В итоге получаем две пересекающиеся кривые концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала для жидкой и твердой фаз соответственно, проводя к которым общую касательную, получаем составы $x_B^{(L)}$ и $x_B^{(S)}$ жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии при температуре T_1. Чтобы получить соответствующие сопряженные точки на диаграмме состояния T—x, необходимо эти составы спроектировать на горизонталь T_1, обозначенную на рис. 48,*а*. Таким образом, получаются фиксированные положения фигуративных точек l_1 и s_1, символизирующих состояние сопряженных жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии при температуре T_1.

Повторяя ход рассуждений аналогично приведенному выше для любой другой температуры в интервале между T_A и T_B, можно для каждой из них получить соответствующую пару сопряженных точек. Соединяя общими кривыми все l_i и s_i и замыкая их в точках T_A и T_B, получим простейший вариант фазовой диаграммы, характеризующей равновесие только двух фаз (рис. 49). В случае если равновесными фазами являются жидкая и твердая фазы, то данная диаграмма состояния характеризует равновесие системы, в которой образуются непрерывные ряды твердых и жидких растворов. Аналогичная картина характерна и для системы жидкость — пар.

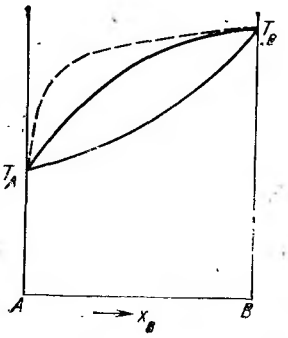

Рис. 49. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы:

либо с непрерывным рядом твердых и жидких растворов (нижняя кривая — солидус, верхняя кривая — ликвидус), либо для равновесия жидкость — пар (нижняя кривая кипения, верхняя кривая конденсации; пунктиром показан распространенный случай диаграммы равновесия жидкость — пар в системе с малолетучим компонентом В)

Кривую, соединяющую все точки l_i и отвечающую температурам начала выделения твердой фазы из жидкой (кристаллизации) при охлаждении, принято называть кривой ликвидуса. Соответственно кривую, объединяющую все точки s_i на рис. 48,*а* и отвечающую температурам конца процесса преобразования жидкой фазы в твердую

при охлаждении или напротив началу выделения жидкой фазы из данной твердой (плавлению) при нагревании, называют *кривой солидуса*. Приведенные формулировки в отношении рассматриваемой системы являются совершенно строгими. Однако система, представленная на рис. 48 и 49, является простейшей и характеризуется единственной ветвью ликвидуса и единственной ветвью солидуса. В случае более сложных систем, которые будут рассмотрены ниже, указанные формулировки носят частный характер, поскольку ничего не говорят о границах кривых, т. е. о том, где они начинаются и где заканчиваются. Между тем эти границы определяются пределами применимости соответствующего частного уравнения фазы, под которым следует понимать уравнение, выражающее связь между термодинамическими свойствами и параметрами состояния фазы при условии ее сосуществования с другой фазой. В этой связи целесообразно дать определение *кривых ликвидуса*, согласно которому под этими кривыми следует понимать ветви диаграммы температур начала кристаллизации, которым отвечают различные частные уравнения фаз (А. В. Сторонкин). Такое определение тесно увязано со строгим термодинамическим определением понятия фазы, в связи с чем оно носит общий характер и является строгим. Следует отметить, что рассматриваемый вариант фазовой диаграммы (рис. 49) включает типичное двухфазное равновесие, которое является характерным абсолютно для всех других систем и фигурирует в них в качестве обязательного элемента. В дальнейшем будем этот случай фазового равновесия связывать с переходом из жидкого состояния в твердое и наоборот. Тем не менее от этого общность рассуждений при формировании или термодинамическом конструировании различных типов фазовых диаграмм нисколько не снижается и может быть распространена на любые другие виды фазовых равновесий.

Для конденсированных систем, очевидно помимо описанного важнейшего вида равновесия между жидкой и твердой фазами возможно существование равновесия между двумя жидкими фазами либо между двумя твердыми фазами в случае разрыва растворимости. Заметим, что путь установления фиксированного положения координат равновесных фаз на диаграмме T—x остается тем же самым, что и в случае равновесия между жидкой и твердой фазами.

На рис. 50 схематически показано, как фиксируются координаты равновесных фаз α_1 и α_2, которые могут быть соответственно жидкими фазами или твердыми. При этом в связи с неустойчивостью однородного раствора в интервале концентраций $x_{\alpha_1} - x_{\alpha_2}$ на кривой зависимости свободной энергии Гиббса от состава появляются максимум и одновременно два минимума. И в данном случае основной прием определения составов равновесных фаз при температуре T_1 сводится к проведению общей касательной к кривой концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала, что является графическим выполнением условия термо-

динамического равновесия гетерогенной системы в форме равенства химических потенциалов данного компонента в каждой из сосуществующих фаз.

Таким образом, нами рассмотрены основные виды двухфазных равновесий в гетерогенной конденсированной системе. Если рассматривать варианты фазовых равновесий, которые можно термодинамически сконструировать в двухкомпонентной системе, то их в принципе может быть достаточно много, особенно при условии, что один или оба компонента имеют по нескольку полиморфных превращений. Однако такие варианты принципиально нового ничего не дают по сравнению с рассмотренными видами двухфазных равновесий.

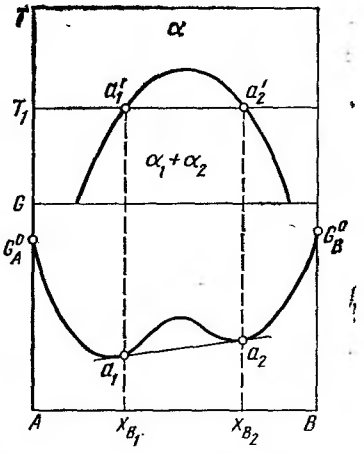

Рис. 50. Характер концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала в двухкомпонентной системе при наличии распада твердого раствора или расслоения расплава

Рассмотрение фазовой диаграммы типа приведенной на рис. 49 показывает, что добавление компонента В к компоненту А приводит к увеличению температуры плавления последнего, тогда как добавление А к В, наоборот, снижает его температуру плавления.

Причины того или иного характера изменения температуры плавления при добавлении компонентов друг к другу не связаны с термодинамикой и заключаются в особенностях межатомного взаимодействия на электронном уровне. Однако если известен характер направленности взаимного влияния компонентов на температуру плавления компонентов и известно, что равновесие в системе двухфазное, то, пользуясь описанным методом, можно совершенно четко показать характер фазовой диаграммы. Для термодинамики гетерогенных систем помимо рассмотренного представляют интерес два других случая взаимного влияния компонентов на температуру плавления, а именно:

а) при добавлении компонентов А и В друг к другу их температуры плавления снижаются;

б) при добавлении компонентов А и В друг к другу их температуры плавления повышаются.

Если выполняются условия (а) или (б), то кривые ликвидуса и солидуса на соответствующей диаграмме состояния имеют общую точку: в первом случае — минимума, а во втором — максимума. Вид фазовых диаграмм этого типа показан на рис. 51,*а* и *б*. Термодинамический вывод этих диаграмм с помощью кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала аналогичен приведенному выше, однако в температурном интерва-

ле между точками максимума (или минимума) и соответственно ближайшей температурой плавления одного из компонеитов изотерма T_1 (рис. 51) показывает наличие двух различных двухфазных равновесий по концентрации левее и правее точки экстремума. Каждая пара сопряженных фаз при данной температуре характеризуется собственным условием фазового равновесия и, следова-

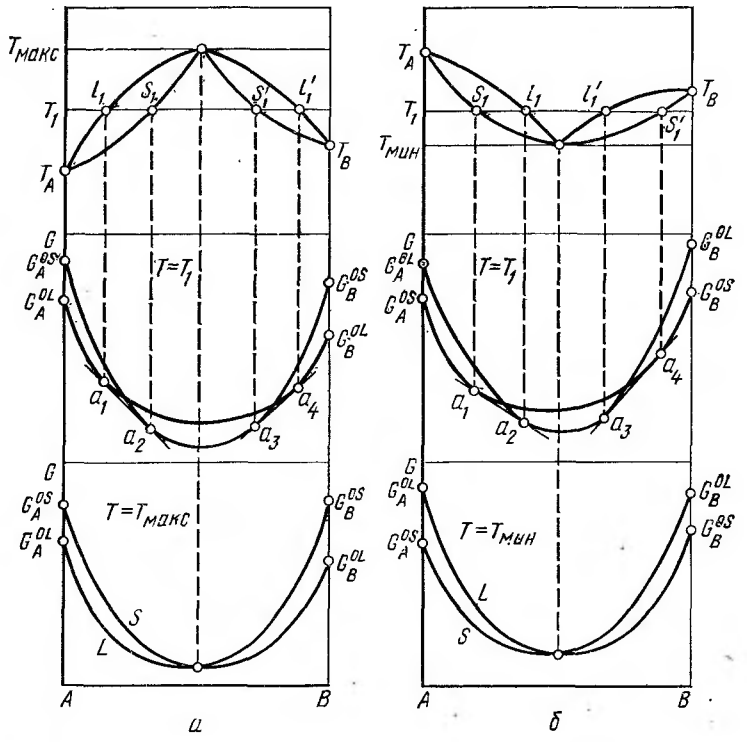

Рис. 51. Обоснование диаграмм состояния двухкомпонентной системы с непрерывным рядом твердых и жидких растворов при наличии общей точки максимума (*а*) или минимума (*б*) на кривых ликвидуса и солидуса

тельно, может быть интерпретирована графически при помощи соответствующих кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала, к которым проведена общая касательная.

При относительном расположении кривых $G^{(L)}\sim f(x_B)$ и $G^{(S)}\sim f(x_B)$, показанном на рис. 51,*а*, проведением общих касательных a_1—a_2 и a_3—a_4 фиксируются составы фаз, находящихся в равновесии при T_1. При $T_{макс}$ кривые зависимости $G^{(L)}\sim f(x_B)$ и $G^{(S)}\sim f(x_B)$ касаются друг друга в точке, концентрация в которой отвечает общему максимуму на кривых ликвидуса и солидуса. При

этом во всем интервале концентраций кривая $G^{(L)} \sim f(x_B)$ располагается непременно ниже кривой $G^{(S)} \sim f(x_B)$, что подчеркивает устойчивость при этой температуре жидкой фазы и неустойчивость твердой.

В случае диаграммы с минимумом на кривых ликвидуса и солидуса (рис. 51,*б*) при температуре T_1 также имеются два самостоятельных двухфазных равновесия. Проводя точно так же две общие касательные a_1—a_2 и a_3—a_4 к кривым концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса твердой и жидкой фаз, фиксируем составы равновесных фаз, определяемые концами коннод s_1—l_1 и s'_1—l'_1.

При температуре минимума на кривых ликвидуса и солидуса кривые $G^{(L)} \sim f(x_B)$ и $G^{(S)} \sim f(x_B)$ касаются друг друга в точке, отвечающей по концентрации составу минимума при непременном относительно более низком расположении последней кривой во всем интервале составов в связи с устойчивостью при этом твердой фазы. В точках максимума и минимума составы жидкой и твердой фаз одинаковы, т. е.

$$x_B^{(L)} = x_B^{(S)}. \qquad \text{(XI.52)}$$

Выражение (XI.52) является дополнительным условием, снижающим вариантность системы в данной точке на единицу. Поэтому в точке максимума или минимума для изобарического сечения системы равновесие должно быть нонвариантным, и сплавы, отвечающие составу экстремальных точек на рис. 51, ведут себя как однокомпонентные системы.

Трехфазное равновесие в двухкомпонентной системе. Рассмотрение двухкомпонентной изобарической системы с точки зрения правила фаз Гиббса показывает, что максимальное число фаз, одновременно участвующих в равновесии, равно трем. Это ограничивает число возможных трехфазных равновесий по следующим соображениям. При любом фазовом превращении в r-фазной системе число превращающихся фаз может быть равно 1, 2, ..., r—1, а число образующихся соответственно r—1, r—2, ..., 2, 1. Очевидно, число превращающихся фаз в трехфазной системе может быть максимум две, чему отвечает одна образующаяся фаза. Соответственно и число образующихся фаз может быть максимум две, чему соответствует только одна превращающаяся фаза. В двухкомпонентной системе в простейшем случае возможными фазами являются твердые растворы α и β, образующиеся на основе компонентов A и B соответственно, а также жидкий раствор L. Тогда, очевидно, в соответствии с изложенным относительно числа и характера возможных трехфазных равновесий в двухкомпонентной системе можем записать

$$L \rightleftarrows \alpha + \beta, \qquad \text{(XI.53)}$$

$$L + \beta \rightleftarrows \alpha. \qquad \text{(XI.54)}$$

Фазовые равновесия (XI.53) и (XI.54) называют соответственно *эвтектическими* и *перитектическими*. В соответствии с нонвариант-

11044—1

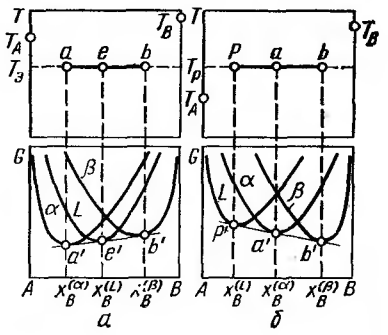

Рис. 52. Обоснование трехфазного эвтектического (*а*) и перитектического (*б*) равновесия в двухкомпонентной системе при помощи кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала

ным характером трехфазного равновесия в двухкомпонентной изобарической системе эти равновесия имеют место при постоянной температуре, соответственно эвтектической (T_e) или перитектической (T_p). Концентрационные пределы этих превращений ограничены пределами областей гомогенности на основе компонентов A и B при эвтектической температуре либо протяженностью устойчивого состояния жидкой фазы, с одной стороны, и протяженностью области твердого раствора на основе одного из компонентов, с другой стороны, при перитектической температуре.

Для того чтобы зафиксировать положение эвтектической либо перитектической горизонтали на диаграмме фазового равновесия в координатах T—x, можно воспользоваться тем же приемом геометрической термодинамики, что и в случае установления двухфазного равновесия.

Из общего условия термодинамического фазового равновесия для эвтектического и перитектического превращений в системе A—B имеем

$$\mu_A^{(\alpha)} = \mu_A^{(\beta)} = \mu_A^{(L)}, \quad \mu_B^{(\alpha)} = \mu_B^{(\beta)} = \mu_B^{(L)}. \tag{XI.55}$$

В соответствии с (XI.25) при учете (XI.23) можем записать

$$G^{(\alpha)} - x_B^{(\alpha)}\left(\frac{\partial G}{\partial x_B}\right)_{p,T} = G^{(\beta)} - x_B^{(\beta)}\left(\frac{\partial G}{\partial x_B}\right)_{p,T} = G^{(L)} - x_B^{(L)}\left(\frac{\partial G}{\partial x_B}\right)_{p,T}. \tag{XI.56}$$

$$G^{(\alpha)} - x_A^{(\alpha)}\left(\frac{\partial G}{\partial x_A}\right)_{p,T} = G^{(\beta)} - x_A^{(\beta)}\left(\frac{\partial G}{\partial x_A}\right)_{p,T} = G^{(L)} - x_A^{(L)}\left(\frac{\partial G}{\partial x_A}\right)_{p,T}. \tag{XI.57}$$

Выражения (XI.56) и (XI.57), с одной стороны, представляют собой развернутую форму условий фазового равновесия (XI.55), а с другой, — как это было показано при рассмотрении двухфазного равновесия, они являются условиями проведения общей касательной к кривым концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала сосуществующих фаз. Следовательно, геометрической интерпретацией условия трехфазного равновесия в двухкомпонентной системе является наличие общей касательной к кривым $G \sim f(x_B)$ для соответствующих трех фаз. При этом

фиксируются совершенно строго составы равновесных фаз $x_B^{(\alpha)}$, $x_B^{(\beta)}$ и $x_B^{(L)}$, а проектирование этих составов на диаграмму T—x к температурам T_e или T_p (рис. 52) позволяет установить фиксированное положение эвтектической (*aeb*, рис. 52,*а*) либо перитектический (*pab*, рис. 52,*б*) горизонтали. Заметим, что уже из выражений (XI.53) и (XI.54) вытекает совершенно четкое положение эвтектической и перитектической горизонталей относительно температур плавления компонентов А и В для конденсированных систем. В самом деле, поскольку превращающейся фазой при эвтектическом превращении в процессе охлаждения является жидкость, а образуются при этом две твердые фазы α и β, можно заключить, что левая ветвь кривой $G^{(\alpha)} \sim f(x_B)$ будет всюду ниже левой ветви кривой $G^{(L)} \sim f(x_B)$, а это означает, что

$$G_A^{(S)} < G_A^{(L)}. \qquad \text{(XI.58)}$$

Точно так же приходим к выводу, что правая ветвь кривой $G^{(\beta)} \sim f(x_B)$ должна быть всюду ниже правой ветви кривой $G^{(L)} \sim f(x_B)$, откуда следует

$$G_B^{(S)} < G_B^{(L)}. \qquad \text{(XI.59)}$$

Из сопоставления с кривыми температурной зависимости изобарно-изотермического потенциала для однокомпонентной системы (см. рис. 36) на основании (XI.58) и (XI.59) будем иметь

$$T_{m,A} > T_e;\ T_{m,B} > T_e. \qquad \text{(XI.60)}$$

В соответствии с этим результатом наклоны правых и левых ветвей на кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала должны быть выбраны не случайно, а вполне определенно. Обе ветви кривой для жидкости идут наиболее круто. Левая ветвь для фазы α идет круче, чем для фазы β, поскольку обе ветви должны прийти в общую точку, отвечающую значению изобарно-изотермического потенциала компонента А при эвтектической температуре, т. е. в точку $G_A^{(S)}$. Аналогично правая ветвь фазы β идет круче, чем для фазы α, поскольку обе ветви должны встретиться в общей точке $G_B^{(S)}$ при данной температуре. Таким образом, опираясь на приведенные выше рассуждения, можно вполне обоснованно подойти к установлению фиксированного положения кривых зависимости $G \sim f(x_B)$ для всех трех фаз, опираясь на значения изобарно-изотермических потенциалов твердой и жидкой фаз компонентов А и В при рассматриваемой температуре. Относительное расположение значений G на ординатах компонентов устанавливается качественно совершенно строго из графика $G \sim f(T)$ при учете соотношения (XI.60).

Аналогичные рассуждения в отношении перитектического превращения при положении точки p в варианте, показанном на

рис. 52,*б* приводят к заключению, что

$$G_A^{(L)} < G_A^{(S)}, \tag{XI.61}$$

$$G_B^{(L)} > G_B^{(S)}, \tag{XI.62}$$

откуда следует (см. рис. 43), что

$$T_{m,A} < T_p < T_{m,B}. \tag{XI.63}$$

Важно подчеркнуть, что кривые концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала при температуре трехфазного равновесия располагаются в общем случае на разных уровнях, однако строго последовательно в соответствии с возможностью проведения ко всем трем кривым единой касательной. Как мы видели, для установления условий трехфазного равновесия не требуется привлечения никаких дополнительных представлений о характере двухфазных равновесий и о том, какой из компонентов является растворителем, а какой растворенным веществом. Важно только правильное закрепление параметров и четкое разграничение концентраций компонентов в качестве независимой и зависимой переменных. Указанные моменты имеют принципиальное значение при записи условий равновесия в форме (XI.56), (XI.57).

Следовательно, приведенное доказательство условия трехфазного равновесия в двухкомпонентной системе носит совершенно общий характер и из него не вытекают никакие дополнительные следствия и ограничения на установление значений изобарно-изотермических потенциалов сосуществующих фаз.

Рассмотренные выше эвтектическое и перитектическое трехфазные равновесия в двухкомпонентной системе носят общий характер, поскольку характеризуют принципиальную возможность течения процесса превращения одной фазы с образованием двух других либо превращения двух фаз, сопровождающегося образованием третьей фазы.

Однако от того, в каком агрегатном состоянии (даже для конденсированных систем) находятся взаимодействующие фазы, возможны и другие виды трехфазных равновесий в двухкомпонентной системе.

В случае если все три фазы являются твердыми, что осуществимо при наличии у одного из компонентов хотя бы одного полиморфного превращения, возможны трехфазные равновесия, аналогичные эвтектическому и перитектическому, которые носят название соответственно *эвтектоидного* и *перитектоидного*. Их можно представить следующим образом:

$$\gamma \rightleftarrows \alpha + \beta, \tag{XI.64}$$

$$\gamma + \alpha \rightleftarrows \beta. \tag{XI.65}$$

При наличии в определенном температурно-концентрационном диапазоне двух жидких фаз и одной твердой возможны трехфаз-

ные равновесия, получившие название *монотектического* и *синтектического*. Их можно представить в виде следующих фазовых реакций:

$$L_1 \rightleftarrows L_2 + \alpha, \qquad \text{(XI.66)}$$

$$L_1 + L_2 \rightleftarrows \alpha. \qquad \text{(XI.67)}$$

Нетрудно видеть, что по своей природе монотектическое трехфазное равновесие (XI.66) аналогично эвтектическому (XI.53) либо эвтектоидному (XI.64), а синтектическое (XI.67) аналогично перитектическому (XI.54) либо перитектоидному (XI.65). Вполне очевидно, что агрегатное состояние фаз не накладывает никаких дополнительных ограничений на условия трехфазного равновесия, и поэтому термодинамическое обоснование трехфазных равновесий (XI.64)—(XI.67) в принципе ничем не отличается от приведенного выше для эвтектического и перитектического равновесий.

Сочетание различных видов двухфазных и трехфазных равновесий приводит к различным фазовым соотношениям в системе и, следовательно, к различным видам диаграмм состояния. Возможные видоизменения характера кривых моновариантного равновесия при сочетании друг с другом различных фазовых областей в пределах одной диаграммы фазового равновесия весьма многообразны. Оставаясь в рамках классического термодинамического рассмотрения, мы не можем ответить на вопрос о том, какой из вариантов возможен при данных значениях параметров состояния. Однако, полагая в системе наличие того или иного характера изменения температуры плавления компонентов при взаимном добавлении их друг к другу, а также полагая наличие или отсутствие непрерывных растворов либо разрыва растворимости в твердом или в жидком состоянии, мы можем чисто термодинамически, притом строго, хотя и качественно, вывести возможные варианты фазовых диаграмм, которые являются праобразами диаграмм состояния, получаемых экспериментально. Ниже рассмотрим вывод основных вариантов диаграмм состояния двухкомпонентных систем, базируясь на описанных выше принципах обоснования двухфазных и трехфазных равновесий при помощи кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала.

Обоснование основных типов диаграмм состояния двухкомпонентных систем при помощи кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала. Выше отмечалось, что сочетание различных видов двухфазных и трехфазных равновесий позволяет вывести все принципиально возможные типы диаграмм фазового равновесия. Покажем это на примере некоторых важнейших диаграмм. Рассмотрим фазовые соотношения в системе с наличием трехфазного эвтектического равновесия.

На основании изложенного ранее (с. 281) сразу же имеем исходное положение, согласно которому добавление компонентов A и B друг к другу приводит к взаимному понижению их темпе-

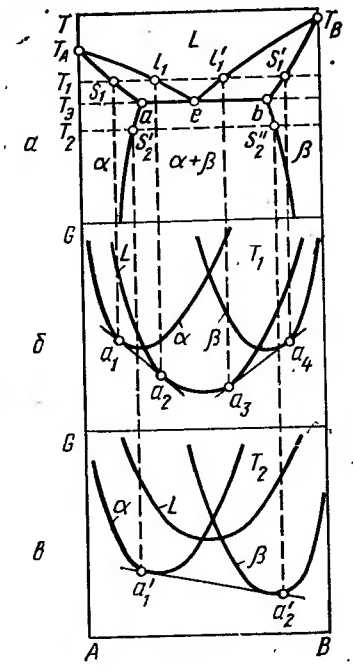

Рис. 53. Обоснование диаграммы состояния эвтектического типа при помощи кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала

ратур плавления. Следовательно, начиная рассмотрение вопроса о фазовых соотношениях в двухкомпонентной системе при наличии трехфазного эвтектического равновесия мы можем нанести на диаграмму состояния T—x положение эвтектической горизонтали и температуры плавления компонентов A и B (рис. 53,*а*). Положение эвтектической горизонтали *aeb* обосновано на рис. 52,*а*. Опираясь на рис. 52,*а*, покажем, как будет изменяться относительное расположение кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала трех фаз, сосуществующих при эвтектической температуре в случае повышения или понижения температуры относительно T_e.

Анализируя физико-химическую сущность трехфазного эвтектического равновесия, нетрудно заключить, что оно является сочетанием трех двухфазных равновесий: $L \rightleftarrows \alpha$, $L \rightleftarrows \beta$ и $\alpha \rightleftarrows \beta$. Этот вывод вытекает совершенно отчетливо из рассмотрения общей касательной к кривым концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала трех рассматриваемых фаз при эвтектической температуре.

В самом деле, отрезок касательной $a'e'$ (см. рис. 52,*а*) указывает на наличие первого из трех указанных двухфазных равновесий, отрезок $e'b'$ — второго и, наконец, $a'b'$ — третьего. Следовательно, эвтектическую горизонталь можно рассматривать как совокупность трех коннод, символизирующих наличие трех указанных двухфазных равновесий.

Учитывая относительное расположение температур плавления и эвтектической горизонтали *aeb*, приходим к заключению, что при повышении температуры будут стабилизироваться первые два двухфазные равновесия, а при понижении — третье. При этом кривая концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала жидкой фазы в первом случае будет смещаться вниз, так что минимум ее расположится ниже минимума, по крайней мере, одной из кривых двух других фаз (рис. 53,*б*), так чтобы исключалась возможность проведения общей касательной к кривым G фаз α и β, не задев кривую L, а во втором случае она будет смещаться вверх, так чтобы появилась возможность проведения общей касательной к кривым концентрационной зависимости

изобарно-изотермического потенциала фаз α и β (рис. 53,*в*). Опираясь на высказанные соображения по поводу относительного расположения кривых $G \sim f(x_B)$ для трех фаз в системе с наличием эвтектического трехфазного равновесия при температуре $T_1 > T_e$ и проводя попарно к кривым концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала общие касательные, находим составы равновесных фаз, образующих при этой температуре соответствующие двухфазные равновесия. Проектируя эти составы к температуре T_1 на диаграмме $T—x$, определяем фиксированное положение фигуративных точек l_1 и s_1, а также l'_1 и s'_1 для фаз, образующих двухфазные равновесия $\alpha \rightleftarrows L$ и $L \rightleftarrows \beta$ (рис. 53).

Поступая аналогично при других температурах, воспроизводим целиком кривые ликвидуса и солидуса. При температуре $T_2 < T_e$ относительное расположение кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала для трех рассматриваемых фаз позволяет провести общую касательную к кривым $G^{(\alpha)} \sim f(x_B)$ и $G^{(\beta)} \sim f(x_B)$ и таким образом определить равновесные составы фаз α и β, участвующих в третьем двухфазном равновесии (рис. 53,*в*). Далее точно так же, проектируя эти составы к температуре T_2 на диаграмме $T—x$, получаем фиксированное положение фигуративных точек фаз α и β при этой температуре на диаграмме $T—x$. Поступая точно так же при других температурах ниже эвтектической, получаем возможность воспроизвести ход кривых, ограничивающих положение областей твердого раствора на основе компонентов А и В. Эти кривые носят название *линий ограниченной растворимости* или *сольвуса*. Из рассмотрения диаграммы состояния эвтектического типа следует, что она полностью описывает поведение смесей и дает ясное понятие о фазовом составе в различных температурно-концентрационных диапазонах.

Особый интерес представляет сочетание линий солидуса и сольвуса. На рис. 53 показано, что это сочетание осуществляется в точке максимальной протяженности твердых растворов на основе компонентов А и В, в связи с чем в литературре эти точки названы точками предельного насыщения.

Заметим, однако, что термодинамика не накладывает никаких ограничений на характер кривых солидуса и сольвуса с точки зрения их направленности, в связи с чем вовсе необязательно, чтобы максимальная протяженность областей гомогенности была именно при эвтектической температуре. Поэтому в принципе возможно наличие максимума растворимости как выше, так и ниже эвтектической температуры. Представленная картина тем не менее отражает достаточно распространенный случай, так как каждая кривая моновариантного равновесия меняется именно так, как показано на рис. 53,*а*, и поэтому естественно, что максимальная растворимость отвечает точке их встречи. Однако, хотя рассматриваемый случай и является достаточно распространенным,

все же его следует рассматривать как частный. Максимальная протяженность области гомогенности на основе одного из компонентов ниже линии эвтектического (или другого трехфазного равновесия) встречается довольно редко. Значительно более распространенным является случай максимальной растворимости выше температуры трехфазного равновесия, получившей название *ретроградного солидуса.*

Вид участка фазовой диаграммы с ретроградным солидусом при наличии трехфазного эвтектического равновесия показан на рис. 54,*а*. Как видим, максимальная протяженность области твердого раствора на основе компонента А, отмеченная на кривой солидуса буквой m, отвечает температуре T_m, которая выше температуры трехфазного эвтектического равновесия. Необычность представленной картины заключается в том, что если рассматривать процесс охлаждения из жидкости, например, сплава состава x_1, то оказывается, что после полного затвердевания его при температуре T_1 в точке s_1 он в процессе дальнейшего охлаждения плавится при более низкой температуре в точке s_2 с выделением жидкой фазы состава l_2, сопряженной с s_2 при температуре T_2. Покажем только, что с точки зрения геометрической термодинамики приципиальная возможность осуществления ретроградного солидуса никаких возражений не вызывает. На рис. 54,*б*, *в* показано положение кривых коцентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала твердой и жидкой фаз при температурах T_m и T_2 (причем $T_m > T_2 > T_e$). Как видим, положение фигуративных точек равновесных фаз на диаграмме T—x фиксируется совершенно однозначно путем проведения общих касательных к кривым $G = f(x_B)$ фаз, находящихся в равновесии при каждой температуре. Заметим, что понижение температуры от T_m до T_2 лишь смещает соответствующие кривые в область более низких значений изобарно-изотермического потенциала в связи с общим ходом его температурной зависимости и увеличивает интервал концентраций между точками касания к кривым $G^{(\alpha)} \sim f(x_B)$ и $G^{(L)} \sim f(x_B)$.

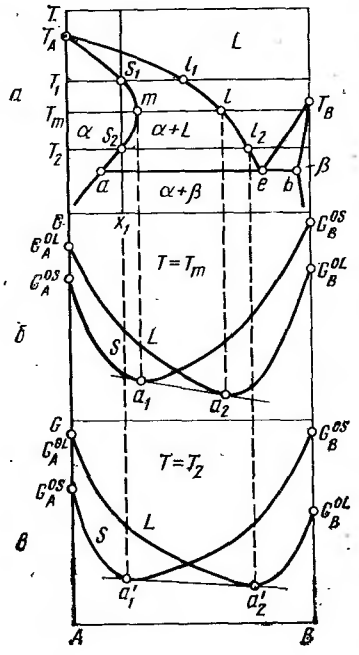

Рис. 54. Ретроградный солидус в системе эвтектического типа и относительное расположение кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала твердой и жидкой фаз при различных температурах

Однако видимых причин перемещения кривых изобарно-изо-

термического потенциала вдоль оси концентраций на основании соображений только геометрической термодинамики указать нельзя.

Следует отметить, что ретроградный характер солидуса возможен не только при наличии эвтектического трехфазного равновесия, но и в случае других возможных трехфазных равновесий в двухкомпонентной системе. Однако характер трехфазного равновесия в принципе не связан с сущностью рассматриваемого явления. Важно только, чтобы область двухфазного равновесия между твердым и жидким растворами была бы нисходящей. При наличии в системе трехфазного перитектического превращения имеется вполне конкретная определенность в отношении его расположения по температуре относительно точек плавления компонентов A и B, обозначенная неравенством (XI.63). Вполне естественно, что соотношение между температурами плавления компонентов может быть и обратным, однако температура трехфазного перитектического превращения также будет занимать промежуточное положение между температурами плавления A и B.

Следовательно, рассматривая вопрос о фазовых соотношениях в двухкомпонентной системе при наличии трехфазного перитектического превращения, мы можем нанести на диаграмму T—x положение перитектической горизонтали и обозначить температуры плавления компонентов A и B согласно соотношению (XI.63). Положение перитектической горизонтали обосновано при помощи кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала на рис. 52,*б*. Имея картину, представленную на рис. 52,*б* в качестве исходной, покажем, как будет изменяться относительное расположение кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала каждой из фаз, формирующих перитектическое равновесие в случае повышения и понижения температуры относительно перитектической горизонтали.

Анализ физико-химической сущности трехфазного перитектического равновесия дает основание для заключения, что оно представляет собой, как и эвтектическое трехфазное равновесие, сочетание тех же трех двухфазных равновесий $L \rightleftarrows \alpha$, $L \rightleftarrows \beta$ и $\alpha \rightleftarrows \beta$, однако в данном случае промежуточное по составу положение занимает фаза α, тогда как в случае эвтектического превращения это положение занимала жидкая фаза. Естественно, роль α-фазы в случае перитектического превращения существенно иная по сравнению с жидкой фазой в случае эвтектического, поскольку последняя является превращающейся, а первая образующейся согласно соотношениям (XI.53) и (XI.54). Поэтому α-фаза при охлаждении ниже температуры перитектического превращения стабилизируется, тогда как жидкая фаза при охлаждении ниже температуры эвтектики, напротив, исчезает. Это, по существу, обусловливает характер смещения концентрационной зависимости кривой изобарно-изотермического потенциала α-фазы при изменении температуры относительно перитектической горизонтали.

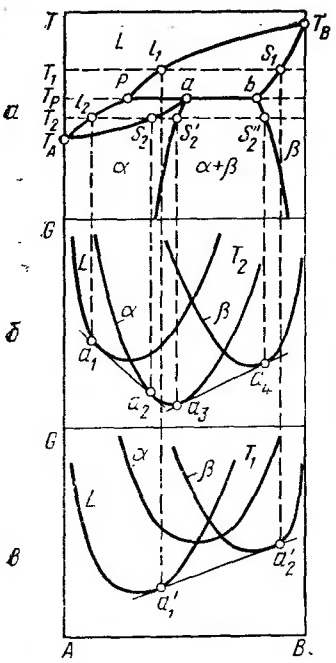

Рис. 55. Обоснование диаграммы состояния перитектического типа при помощи кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала

Учитывая изложенное выше, перитектическую горизонталь можно рассматривать как совокупность трех коннод, что отчетливо следует из рассмотрения общей касательной к кривым изобарно-изотермического потенциала всех трех фаз на рис. 54,*б*.

В соответствии с положением перитектической горизонтали относительно температур плавления компонентов A и B, обоснованным при помощи рис. 52,*б* [соотношение (XI.63)], можно сделать заключение, что при повышении температуры выше T_p будет стабилизироваться двухфазное равновесие $L \rightleftarrows \beta$, тогда как при понижении температуры ниже T_p в соответствующих концентрационных диапазонах стабильными будут два других двухфазных равновесия: $L \rightleftarrows \alpha$ и $\alpha \rightleftarrows \beta$.

На диаграмме изобарно-изотермический потенциал — состав это будет выражаться в относительном смещении кривых концентрационной зависимости G для каждой из рассматриваемых фаз. В соответствии с тем, что α-фаза образуется при охлаждении, кривая изобарно-изотермического потенциала этой фазы в случае понижения температуры, например до T_2 (рис. 55,*а*), сместится вниз, так чтобы минимум этой кривой оказался ниже минимума по крайней мере одной из кривых концентрационной зависимости G для двух других фаз (рис. 55,*б*). При повышении температуры, например, при нагреве, T_1 (рис. 55,*а*) кривая $G^{(\alpha)} \sim f(x_B)$ сместится вверх так, как это показано на рис. 55,*в*. Учитывая изложенные соображения по поводу относительного расположения кривых $G \sim f(x_B)$ для трех фаз, составляющих перитектическое равновесие, при повышении и понижении температуры мы в каждом случае для определения составов равновесных фаз должны провести возможные общие касательные к кривым концентрационной зависимости изобарно-изотермических потенциалов соответствующих фаз. Из рассмотрения картины при $T_1 > T_p$, представленной на рис. 55,*в*, нетрудно заключить, что в интервале концентраций между точками касания a'_1 и a'_2 стабильным будет двухфазное равновесие $L \rightleftarrows \beta$, поскольку изобарно-изотермический потенциал смеси двух этих фаз, определяемый для каждого состава положением на общей касательной $a'_1 — a'_2$, всюду ниже изобарно-изотермического потенциала каждой из фаз в отдельности. Проектируя составы, отве-

чающие точкам касания a'_1 и a'_2 к температуре T_1 на диаграмме T—x, получим фиксированное положение конноды l_1s_1, определяющей сопряженные точки на кривых ликвидуса и солидуса при данной температуре. Поступая точно так же при других температурах в интервале T_p—$T_{m,B}$, можем воспроизвести целиком кривые ликвидуса и солидуса, ограничивающие область двухфазного равновесия L$\rightleftarrows\beta$.

При температуре $T_2<T_p$ относительное расположение кривых концентрированной зависимости изобарно-изотермического потенциала таково (рис. 55,*б*), что к ним возможно провести две общие касательные a_1—a_2 и a_3—a_4. Это обусловлено смещением промежуточной кривой $G^{(\alpha)}$ вниз в связи со стабилизацией α-фазы при охлаждении. Очевидно, положение общей касательной a_1—a_2 ограничивает интервал концентраций, в пределах которого стабильна смесь фаз α и L при данной температуре. Положение касательной a_3—a_4 ограничивает при T_2 интервал устойчивости двухфазного равновесия $\alpha\rightleftarrows\beta$. Путем проектирования общей касательной a_3—a_4 к температуре T_2 на диаграмме T—x получим положение конноды s'_2—s''_2, определяющей составы равновесных фаз α и β при данной температуре. Изменяя температуру в пределах между T_p и $T_{m,A}$, можно описанным путем воспроизвести кривые ликвидуса и солидуса, ограничивающие интервал устойчивости двухфазного равновесия $\alpha\rightleftarrows$L, и соответствующие участки кривых сольвуса, ограничивающие положение области двухфазного равновесия $\alpha\rightleftarrows\beta$. Следует отметить, что при температуре T_2 в интервале концентраций между точками a_2 и a_3 кривая концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала α-фазы для каждого состава определяет наинизшее возможное значение этой функции, что и обусловливает стабильное однофазное состояние в этом концентрационном пределе при данной температуре. Ниже температуры плавления компонента А кривая $G^{(\alpha)}\sim f(x_B)$ окажется всюду ниже кривой $G^{(L)}\sim f(x_B)$, что в конечном итоге обусловит возможность определения области единственного стабильного в этом температурном интервале двухфазного равновесия $\alpha\rightleftarrows\beta$. В результате описанных построений на плоскости T—x воспроизводится диаграмма состояния перитектического типа (рис. 55,*а*), которая наряду с эвтектической является важнейшей типовой диаграммой, ибо иллюстрирует один из главных типов сочетаний трехфазного равновесия с соответствующими двухфазными.

Если не учитывать агрегатного состояния фаз, то рассмотренные выше эвтектическое и перитектическое равновесия в принципе охватывают полностью возможные сочетания трехфазного равновесия с двухфазным. Поэтому рассмотрение возможных вариантов равновесия с учетом иного агрегатного состояния фаз в двухкомпонентной системе с позиций геометрической термодинамики практически ничего нового в подходе не содержит. Это положение наглядно иллюстрируется на примере трехфазных равновесий с участием двух жидких фаз. Очевидно, либо одна, либо две жид-

кие фазы могут играть роль превращающихся. При этом образующимися фазами могут быть либо жидкая в сочетании с твердой, либо одна твердая. В первом случае, как отмечалось выше, трехфазное равновесие является монотектическим, а во втором — синтектическим. Наличие двух жидких фаз в двухкомпонентной системе сопряжено с разрывом растворимости в определенном концентрационном диапазоне и появлением двухфазного равновесия $L_1 \rightleftarrows L_2$, которое характеризуется на диаграмме фазового равновесия T—x наличием купола расслаивания типа, показанного на рис. 50. Этот купол может сочетаться с горизонталью трехфазного равновесия двояким путем. В первом случае, когда превращающейся является одна жидкая фаза, а образующимися твердая и другая жидкая фазы, формируется монотектическое равновесие (рис. 56,*а*), а во втором случае, когда превращающимися являются две жидкие фазы, а образующейся — твердая, формируется трехфазное синтектическое равновесие. В случае моно-

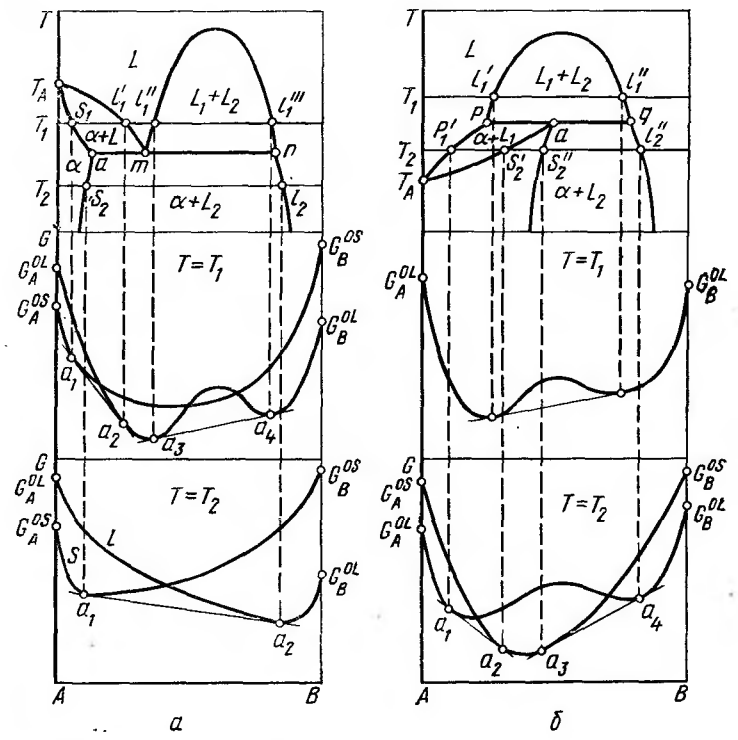

Рис. 56. Общая картина фазового равновесия в окрестности трехфазного монотектического (*а*) и синтектического (*б*) равновесия с соответствующим относительным расположением кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала при температуре выше и ниже температуры нонвариантного превращения

тектического равновесия жидкая фаза L_1 занимает промежуточное положение по составу между твердым раствором α (или β) и жидкой фазой L_2. Если температура плавления компонента А выше, чем компонента В, очевидно, что температура трехфазного монотектического равновесия T_M занимает промежуточное положение между $T_{m,A}$ и $T_{m,B}$.

Рассматривая горизонталь монотектического трехфазного равновесия по аналогии с описанным выше эвтектическим равновесием как сочетание трех коннод, будем иметь картину относительного расположения кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала трех равновесных фаз, геометрически полностью аналогичную показанной на рис. 52,*а*. Следовательно, рост температуры выше монотектической должен приводить к стабилизации двух двухфазных равновесий $L \rightleftarrows \alpha$ и $L_1 \rightleftarrows L_2$. Понижение температуры ниже монотектической горизонтали должно способствовать стабилизации равновесия $\alpha \rightleftarrows L_2$. Соответствующие картины, иллюстрирующие изменения относительного расположения кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала трех рассматриваемых фаз, будут в принципе аналогичны показанным на рис. 53,*в* для системы эвтектического типа. Однако, принимая во внимание факт расслоения в жидкости и учитывая, что при определенном перегреве две жидкие фазы перейдут в одну, вместо двух кривых концентрационной зависимости G, использованных в случае эвтектической системы, в данном случае следует применить одну кривую для жидкой фазы типа показанной на рис. 50. При этом относительное перемещение соответствующих участков указанной кривой и кривой $G^{(\alpha)} \sim f(x_B)$ при изменении температуры полностью аналогичны наблюдаемым в эвтектической системе.

Таким образом, с точки зрения геометрической термодинамики монотектическое трехфазное равновесие является аналогом эвтектического.

Совершенно аналогично рассматривая синтектическое трехфазное равновесие, когда две жидкие фазы L_1 и L_2 являются превращающимися, а твердый раствор α — образующимся, приходим к заключению, что, во-первых, горизонталь трехфазного синтектического равновесия располагается выше температуры плавления тугоплавкого компонента (например, А), а во-вторых, по аналогии с перитектическим равновесием нагрев выше температуры синтектического трехфазного равновесия T_S приводит к стабилизации двухфазного равновесия $L_1 \rightleftarrows L_2$ и охлаждение ниже T_S стабилизирует двухфазные равновесия $L_1 \rightleftarrows \alpha$ и $L_2 \rightleftarrows \alpha$.

При этом относительное расположение кривой $G^{(\alpha)} \sim f(x_B)$ и соответствующих участков единой кривой $G^{(L)} \sim f(x_B)$ при синтектической температуре аналогично показанному на рис. 52,*б*, а выше и ниже ее качественно воспроизводит картину, представленную на рис. 55,*б*, *в*, для перитектической системы. Таким образом, синтектическое трехфазное равновесие с точки зрения геометри-

ческой термодинамики является аналогом перитектического. Отличие заключается только в агрегатном состоянии одной из трех фаз, участвующих в равновесии. В итоге общая картина фазового равновесия в окрестностях синтактической горизонтали может быть представлена так, как это показано на рис. 56,*б*.

Заметим, что фиксированное положение линий моновариантного равновесия в системах, рассматриваемых на рис. 56, устанавливается в принципе так же, как и в случае систем эвтектического и перитектического типа при помощи кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала для различных температур.

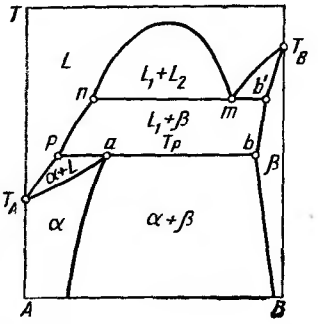

Рис. 57. Диаграмма фазового равновесия двухкомпонентной системы при наличии монотектического и перитектического трехфазных равновесий

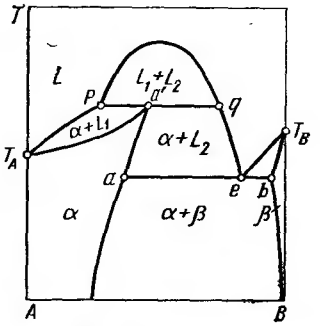

Рис. 58. Диаграмма фазового равновесия двухкомпонентной системы при наличии синтектического и эвтектического трехфазных равновесий

Однако при этом следует учитывать то отличие, о котором было упомянуто выше, относительно единой кривой концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала жидкой фазы (см. рис. 50). Общая картина относительного расположения кривых $G^{(\alpha)} \sim f(x_B)$ и $G^{(L)} \sim f(x_B)$ при температурах выше и ниже монотектической (синтектической) горизонтали показана на рис. 56.

Естественно, что монотектическое и синтектическое трехфазные равновесия вносят самостоятельный элемент в общую картину фазового равновесия двухкомпонентной системы, отличающейся разрывом растворимости в жидком состоянии, поскольку они завершаются стабилизацией либо одного (рис. 56,*а*), либо двух (рис. 56,*б*) двухфазных равновесий с участием жидких фаз, способных при дальнейшем охлаждении кристаллизоваться и, следовательно, формировать другие трехфазные равновесия — уже эвтектического либо перитектического типа. Варианты фазовых диаграмм при наличии в системе купола расслаивания и трехфазных монотектического и синтектического равновесий показаны на рис. 57 и 58. При наличии в системе двух трехфазных равновесий — монотектического и перитектического (рис. 57), разумеет-

ся, вместо перитектического равновесия возможно эвтектическое и наоборот — вместо эвтектического равновесия возможно перитектическое.

Как видим, появление дополнительно еще только одной жидкой фазы существенно усложняет общую картину фазового равновесия в двухкомпонентной системе. Очевидно, образование промежуточных твердых фаз в двухкомпонентной системе также должно внести самостоятельный элемент в диаграмму состояния. Как правило, промежуточные твердые фазы формируются на основе определенных химических соединений, которые могут плавиться конгруэнтно либо распадаться в результате перитектического превращения. Обсуждение характера концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала промежуточных фаз следует вести в соответствии со строго термодинамически обоснованным понятием фазы. При этом требуется уточнение принадлежности растворов на основе существующих в системе определенных химических соединений к одной или разным фазам. Как известно, природа фаз определяется особенностями межмолекулярного взаимодействия. Последнее в первую очередь обусловлено сортом частиц, их образующих, так как именно природа частиц, образующих данную фазу, обусловливает величину и характер сил обменного взаимодействия, что приводит к формированию вполне определенных химических связей. Если растворы и фазы различаются родом образующих их частиц (по сортности), то, следовательно, их химические составы (речь идет об истинных составах) качественно различны. Следствием этого является тот факт, что термодинамические характеристики фаз, различающихся родом частиц, описываются разными фундаментальными уравнениями. Это очень важное заключение с необходимостью приводит к выводу о том, что такие растворы даже в пределах одной гомогенной системы должны рассматриваться как самостоятельные фазы. Различие между зависимостями свойств растворов, имеющих качественно иные химические составы, от параметров состояния должно проявляться если не в виде функций, то по крайней мере в значениях постоянных величин, фигурирующих в уравнениях этих функций и отражающих специфику межчастичного взаимодействия, а следовательно, и химическую природу сравниваемых растворов. В случае растворов или фаз переменного состава данному качественному составу или, иначе говоря, данному набору частиц по сорту отвечает конечный интервал количественных составов в данной системе, в пределах которого только и существует строго определенный единственный вид зависимости термодинамических и иных свойств от параметров состояния. Положение о том, что характер зависимости свойств от параметров состояния определяется качественным химическим составом, весьма существенно и названо А. В. Сторонкиным *принципом качественного своеобразия определенных химических соединений.* Значение этого принципа заключается в том, что его использование позволяет четко определить принадлежность рас-

творов на основе определенных химических соединений к самостоятельным фазам, а это в свою очередь позволяет более строго использовать метод геометрической термодинамики при установлении общего характера фазового равновесия в системе с наличием промежуточных фаз.

Итак, если в системе образуется устойчивое недиссоциирующее химическое соединение A_mB_n, то, очевидно, растворы, образованные путем добавления компонента А к A_mB_n и В к A_mB_n, следует относить к различным фазам независимо от агрегатного состояния системы. В данном пункте мы приходим к важному выводу о том, что в результате взаимодействия между компонентами А и В образовалось химическое соединение A_mB_n, отличающееся собственной (как правило, совершенно иной в сравнении с А и В) кристаллической структурой, если речь идет о твердом состоянии, и собственной особой структурой ближнего порядка, если речь идет о жидком состоянии, а также собственным характером химической связи. На основании этого устойчивое химическое соединение в двухкомпонентной системе следует рассматривать как самостоятельный компонент, расчленяющий данную систему на самостоятельные подсистемы.

Заметим, что на этом важном выводе базируется дальнейшее рассмотрение фазовых соотношений в системах с промежуточными фазами на основе определенных химических соединений. Замечательно, что к этому заключению пришел Д. И. Менделеев, рассматривавший возможность образования определенных химических соединений в растворах. Он подчеркивал, что «растворы разбиты, расчленены определенными соединениями, если среди растворов они находятся».

Следует отметить, что строгое следование этому положению с учетом сказанного выше о принадлежности растворов на основе соединения к самостоятельным фазам коренным образом изменяет подход к установлению фазовых соотношений в системе при помощи кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала фаз, поскольку использование в качестве параметра состояния брутто-состава сплавов в пределах каждой частной системы при строгой оценке соответствующих термодинамических величин требует учета и внесения корректив.

В свете изложенного рассмотрим жидкий раствор, в котором образуется определенное недиссоциирующее соединение A_mB_n. Так как согласно принятому положению это соединение рассматривается как компонент при каждой данной температуре, оно характеризуется самостоятельным значением изобарно-изотермического потенциала. Растворы А—A_mB_n и A_mB_n—В, следовательно, являются самостоятельными фазами. На этом основании в соответствии с изложенными соображениями об изменении изобарно-изотермического потенциала общий характер этого изменения от брутто-состава жидкого раствора определится кривой (рис. 59). Таким образом, каждая частная система, имея свою жидкую фазу, характеризуется собственной кривой зависимости $G \sim f(x)$, кото-

рая в соответствии с установленными выше закономерностями всюду обращена выпуклостью к оси составов. При этом, очевидно, отпадает вопрос о возможности проведения общей касательной к двум указанным кривым, поскольку они принадлежат, по существу, разным системам, и только для наглядности и характеристики системы A—B в целом изменение изобарно-изотермического потенциала дано в функции брутто-состава, т. е. в зависимости от молярной доли компонента B.

Даже незначительная диссоциация соединения A_mB_n в корне изменяет положение дел. Качественный молекулярный состав слева от ординаты соединения перестает в принципе отличаться от состава справа от нее, и в итоге будем иметь одну жидкую фазу, концентрационная зависимость изобарно-изотермического потенциала которой должна описываться кривой типа показанной на рис. 45. При этом нет нужды обсуждать вопрос о возможности проведения общей касательной к кривым, представленным на рис. 59. Очевидно, нет необходимости специально обсуждать вопрос о правомерности перенесения указанных рассуждений на твердое состояние, поскольку принципиальной разницы между жидкими и твердыми растворами нет.

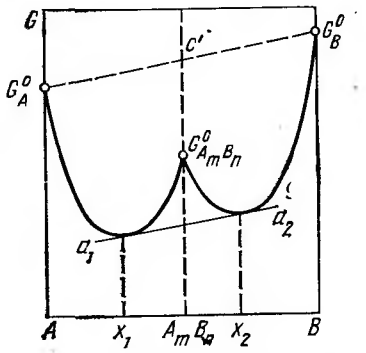

Рис. 59. Концентрационная зависимость изобарно-изотермического потенциала в системе с устойчивым недиссоцинрованным соединением A_mB_n в жидкой фазе

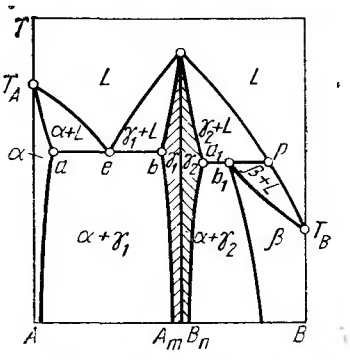

Рис. 60. Днаграмма состояния системы с конгруэнтно плавящимся недиссоциирующим соединением A_mB_n

Опираясь на изложенные выше общие положения, касающиеся систем с недиссоциирующими соединениями, а также растворов на их основе, мы можем перейти к конкретному рассмотрению двух принципиально различающихся типов диаграмм состояния с химическими соединениями. Различие заключается в том, что в одном случае соединения устойчивы вплоть до температуры плавления и переходят в жидкую фазу того же состава, т. е. плавятся *конгруэнтно*, а в другом случае соединения принимают участие в трехфазном перитектическом превращении в качестве промежуточной фазы, т. е. плавятся *инконгруэнтно*.

Конгруэнтно плавящиеся соединения при условии отсутствия диссоциации в твердом и жидком состоянии разделяют двойную систему А—В на соответствующее число подсистем, в пределах которых фазовое равновесие может быть представлено одним из описанных выше видов простых диаграмм состояния. При этом установление фиксированного положения линий фазовой диаграммы при помощи кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала в каждой частной системе осуществляется так, как это было описано в случае систем эвтектического или перитектического типа. На рис. 60 представлена диаграмма состояния системы с устойчивым конгруэнтноплавящимся соединением A_mB_n, которое при взаимодействии с компонентами А и В образует частные системы соответственно эвтектического и перитектического типа. Характер взаимодействия в данном случае выбран произвольно, а построение каждой частной системы при помощи кривых $G \sim f(x)$ показано на рис. 53 и 55. Картина может усложняться за счет возможного расслаивания в жидкой фазе частной системы, а также за счет полиморфизма как у компонентов А и В, так и у соединения A_mB_n.

Устойчивость соединения A_mB_n в твердом и жидком состоянии подчеркнута сингулярным характером максимума в точке плавления, соответствующей стехиометрическому составу, где сходятся ветви кривых ликвидуса и солидуса граничных частных систем.

В полном соответствии с изложенным относительно формирования диаграмм состояния частных систем типа $A—A_mB_n$ и $A_m—B_n—B$ из рис. 60 следует заключить, что образующиеся на основе соединения A_mB_n твердые растворы компонентов А и В суть различные фазы, а не одна γ-фаза, как это часто изображают в различных руководствах по фазовым равновесиям. Естественно, что эти растворы сформированы на базе одной кристаллической решетки соединения A_mB_n и, следовательно, являются изоморфными. Известно немало примеров, когда в системах эвтектического типа твердые растворы на основе компонентов имеют однотипные кристаллические структуры (например, система медь—серебро), однако совершенно очевидно, что их следует считать различными фазами. В данном случае, если последовательно использовать принцип качественного своеобразия химических соединений, с необходимостью приходим к выводу, что область гомогенности на основе устойчивого соединения слагается из двух областей, отвечающих двум хотя и изоморфным, но все же различным фазам, разграниченным друг относительно друга ординатой химического соединения.

Если соединение A_mB_n частично диссоциировано в жидкой фазе, то кривая ликвидуса в точке максимума несколько сглажена, причем степень диссоциации находится в прямой связи с радиусом кривизны ликвидуса. При этом соединение A_mB_n уже не делит жидкий раствор на две различные фазы в рамках единой гомогенной системы и в результате имеется только одна жидкая фаза во всей системе А—В. Это следует учитывать при соответствующих

построениях с помощью метода геометрической термодинамики. В случае диссоциации соединения A_mB_n не только в жидком, но и в твердом состоянии сглаженный максимум будет также и на кривой солидуса, причем так же, как и в случае жидкого состояния, величина радиуса кривизны будет характеризовать степень диссоциации соединения. Следует при этом иметь в виду, что в случае существенной диссоциации соединения максимум на диаграмме состояния может быть сдвинут относительно стехиометрического соотношения компонентов. Вполне очевидно, что на основе частично диссоциированного в твердом состоянии соединения формируется только одна, а не две фазы, как в случае соединения недиссоциированного. На рис. 61 показаны виды максимумов на кривых ликвидуса и солидуса, характеризующие различные варианты сочетания этих кривых в случае наличия или отсутствия диссоциации соединения A_mB_n в твердом и жидком состоянии. Однако независимо от вида максимума общий характер фазового равновесия в системе с промежуточной фазой определяется характером ее взаимодействия с компонентами в твердом и жидком состоянии, а следовательно, и видом возникающих трехфазных равновесий.

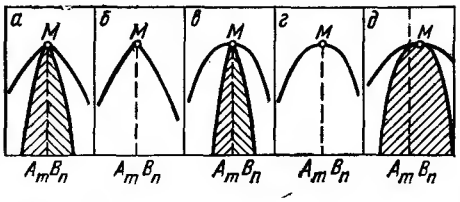

Рис. 61. Виды максимумов на кривых ликвидуса и солидуса при наличии в системе А—В соединения A_mB_n в зависимости от его термической устойчивости в твердом и жидком состояниях

В случае образования химического соединения по перитектической реакции общий принцип обоснования фазовых соотношений в окрестности перитектической горизонтали ничем не отличается от простой перитектической системы, которая была рассмотрена ранее (см. рис. 55). Однако, учитывая наличие твердого раствора на основе компонента А и соответствующего двухфазного равновесия $\alpha \rightleftarrows L$, возникает проблема сочетания последнего со стабилизирующимся при охлаждении ниже температуры перитектической горизонтали двухфазным равновесием с участием фазы на основе соединения A_mB_n. Возникающие при этом трехфазные равновесия могут быть различными. На рис. 62 показана одна из возможных диаграмм состояния с инконгруэнтно плавящимся соединением A_mB_n. Рассматривая возможность обоснования такой диаграммы при помощи кривых зависимости изобарно-изотермического потенциала от концентрации, необходимо иметь в виду, что на основе соединения образуется либо одна, либо две фазы, а следовательно, и при геометрических построениях следует использовать соответствующее числу фаз количество кривых $G=f(x)$. Иными словами, при термодинамическом обосновании систем типа показанной на рис. 62 следует учитывать принцип качественного своеобразия определенных химических соединений. Заметим, что формирование в про-

цессе перитектического превращения устойчивого соединения A_mB_n стехиометрического состава дает основание считать, что ниже перитектической горизонтали оно играет роль компонента со всеми вытекающими отсюда последствиями. В частности, при температуре перитектики равновесие фаз может быть обосновано путем проведения общей касательной через точку, отвечающую значению изобарно-изотермического потенциала соединения A_mB_n, к кривым концентрационной зависимости его для жидкой фазы L и твердой фазы β так, как это показано на рис. 63. Далее, проецируя составы, отвечающие точкам касания, к температуре T_p на диаграмме T—x, получим фиксированные положения фаз, находящихся при этой температуре в равновесии совместно с соединением A_mB_n.

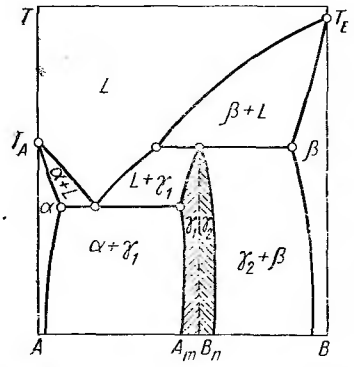

Рис. 62. Диаграмма состояния системы с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением A_mB_n

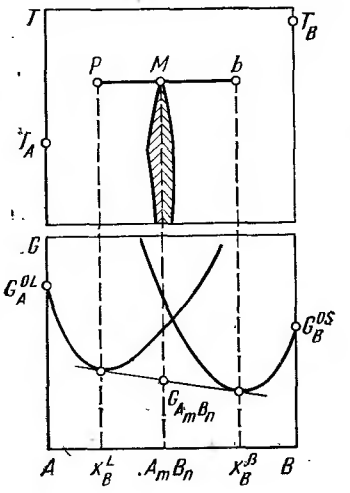

Рис. 63. Обоснование трехфазного перитектического равновесия в двухкомпонентной системе с инконгруэнтно плавящимся соединением A_mB_n методом геометрической термодинамики

Рассмотренный на рис. 63 вариант образования определенного соединения непосредственно в процессе перитектической реакции характерен именно для данного соотношения между температурами плавления компонентов и трехфазного равновесия. Естественно, что это соотношение может быть и иным, однако в принципе ход рассуждений будет точно таким же. Соединение A_mB_n может сочетаться с перитектической горизонталью в любой точке и в пределе может совпадать с точкой p.

Используя метод построения концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала фаз в двухкомпонентной системе, можно прогнозировать возможность экстраполяции линий моновариантного равновесия и при этом судить о правильности их относительного расположения. Суть принципа использования метода геометрической термодинамики заключается в том, что при проведении общих касательных к системе кривых G—$f(x)$, характеризующих метастабильное и соответственно стабильное состояние, последние должны располагаться в области более низких значений изобарно-изотермического потенциала. Приведенные примеры далеко не исчерпывают все-

го многообразия случаев сочетания однофазных, двухфазных и трехфазных равновесий и, следовательно, возможных диаграмм состояния. В частности, нами не затронуты системы, отличающиеся хотя и не полной растворимостью компонентов, но имеющие достаточно широкие области твердых растворов, характеризующихся наличием общей точки на кривых ликвидуса и солидуса, т. е. включающие элемент фазовых соотношений, иллюстрированный на рис. 51. Совершенно не рассмотрены системы с эвтектоидными либо перитектоидными трехфазными равновесиями, а также многие другие случаи. С другой стороны, полный перечень вероятных видов равновесия и невозможен пока в прин-

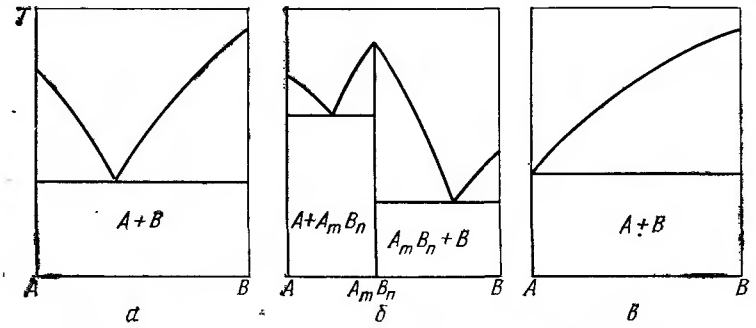

Рис. 64. Диаграммы состояния с пренебрежимо малыми областями растворимости в твердом состоянии

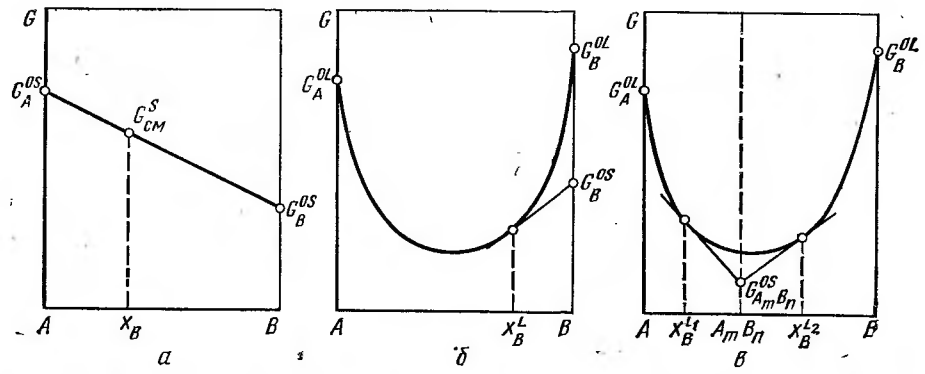

Рис. 65. Обоснование двухфазных равновесий в системах с пренебрежимо малыми областями растворимости в твердом состоянии:

а — смесь двух твердых компонентов; *б* — равновесие твердого компонента А и жидкого раствора; *в* — равновесие химического соединения и жидкого раствора

ципе. В этой связи уместно отметить, что рассмотрение видоизменения диаграмм состояния под влиянием в первую очередь давления и различных сочетаний кривых моновариантного равновесия на изобарических сечениях T—x представляет самостоятельную область физической химии, которая в настоящее время

развивается. Если растворимость на основе компонентов или соединений ничтожно мала, то характер фазовых равновесий в системе приближенно можно представить так, как показано на рис. 64,*а, б, в*.

В этом случае при обосновании двухфазной смеси двух компонентов либо компонента и жидкого раствора следует опираться на очевидные соотношения, иллюстрируемые рис. 65.

ГЛАВА XII
ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ РАСТВОРОВ

§ 1. Обобщенное понятие раствора. Термодинамическая классификация растворов

Растворами называются такие системы переменного состава, в которых одно вещество сравнительно равномерно распределено в среде другого или других веществ. Мы употребили выражение «сравнительно равномерно», поскольку полное однородное распределение встречается крайне редко. Раствор в общем случае может иметь любое агрегатное состояние — твердое, жидкое и газообразное, т. е. различают *газовые, жидкие* и *твердые растворы*. Жидкие растворы делят на две группы: *растворы неэлектролитов* и *растворы электролитов*. Для газообразной системы более принято говорить о газовой смеси, а не о газовом растворе. Твердые растворы менее обычны, чем жидкие, но с термодинамической точки зрения они аналогичны последним.

Процесс растворения отнюдь не представляет собой простого распределения молекул или ионов, поскольку в большинстве случаев он связан с проявлением различных взаимодействий между одноименными и разноименными частицами. Это обусловливает природу раствора и степень отклонения от идеальных закономерностей.

Подчеркнем, что неправильно сравнивать состояние растворенного вещества даже в очень разбавленном жидком растворе с состоянием его молекул в газе. Об этом весьма наглядно свидетельствует хотя бы тот факт, что теплота растворения твердого вещества обычно очень близка к теплоте плавления и значительно отличается от теплоты сублимации.

В теории растворов рассматриваются два основных класса: *идеальные* и *неидеальные (реальные) растворы*. Идеальные растворы подразделяются на *бесконечно разбавленные растворы*, в которых мольные доли всех растворенных веществ близки к нулю, и *совершенные растворы*. Последние остаются идеальными при любых концентрациях.

Простейшие составные части раствора, которые могут быть выделены в чистом виде и смешением которых можно получить растворы любого возможного состава, называются *компонентами раствора*.

С термодинамической точки зрения все компоненты раствора равноценны, поэтому деление их на растворитель и растворенное вещество носит условный характер, особенно для систем, представляющих собой непрерывные ряды растворов. Обычно растворителем называют компонент, присутствующий в растворе в значительно большем количестве по сравнению с другими компонентами, либо компонент, который в чистом виде приданных условиях имеет такое же агрегатное состояние, как и раствор (если другие компоненты в чистом виде имеют иное агрегатное состояние). Условимся в дальнейшем растворитель обозначать индексом 1, а индексы 2, 3, ... относить к различным растворяемым веществам.

Экстенсивные свойства растворов определяются давлением, температурой и количеством каждой составной части, а интенсивные — давлением, температурой и относительным количеством различных составных частей или составом.

Наиболее употребительным способом измерения концентраций в термодинамике растворов является способ, основанный на представлении о молярных долях [см. уравнения (I.1) и (I.2)]. В разбавленных растворах различные единицы концентрации пропорциональны друг другу. Заметим, что в случае пересчета объемных единиц концентрации на массовые или молярные и наоборот необходимо знать плотность раствора.

Равновесные свойства растворов относятся к раствору как к целому и могут быть весьма разнообразны вследствие взаимодействия между молекулами (или атомами) компонентов раствора. Ввиду этого разнообразия в поведении растворов необходимо ввести их классификацию. Термодинамическая классификация растворов, основана на характере уравнений для химических потенциалов компонентов раствора.

Химический потенциал i-го компонента в смеси идеальных газов, т. е. в газовом растворе, определяется выражением (VI.59).

В идеальном газовом растворе компоненты взаимодействуют между собой в форме упругих молекулярных соударений. Можно предположить, что имеют место конденсированные растворы, обладающие подобным характером взаимодействия. Будем считать, что в таких растворах химический потенциал i-го вещества зависит от состава точно таким же образом, как и в смеси идеальных газов. В пользу этого соображения говорят и следующие термодинамические рассуждения.

В соответствии с уравнением Гиббса—Дюгема при постоянных давлении и температуре для 1 моля раствора

$$\sum_i x_i d\mu_i = 0. \qquad \text{(XII.1)}$$

Молярные доли связаны друг с другом тождественным равенством (I.2), откуда

$$\sum_i x_i d \ln x_i = 0. \qquad \text{(XII.2)}$$

Из сравнения (XII.1) и (XII.2) приходим к выводу, что зависимость μ_i от параметров состояния должна иметь вид

$$\mu_i = A + B \ln x_i, \qquad \text{(XII.3)}$$

где A и B могут зависеть от температуры и давления, но не от состава. Методами статистической термодинамики можно показать, что для растворов, где взаимодействием между растворенными молекулами можно пренебречь, параметр A является функцией давления и температуры, а B равно RT, т. е. химический потенциал i-го компонента в растворе определяется выражением

$$\mu_i = A(T, p) + RT \ln x_i. \qquad \text{(XII.4)}$$

Сравнивая уравнения (VI.59) и (XII.4), нетрудно заметить, что в идеальном растворе при данных температуре и давлении химический потенциал каждого компонента зависит от его молярной доли точно таким же образом, как и в смеси идеальных газов при постоянной температуре и постоянном давлении.

Итак, идеальный раствор следует определить как такой раствор, в котором для каждого компонента при всех значениях T, p и x справедливо выражение (XII.4), которое можно представить в виде

$$\mu_{i,\text{ид}}(T, p, x) = \mu^0_i(T, p) + RT \ln x_i, \qquad \text{(XII.5)}$$

где $\mu^0_i(T, p)$ — химический потенциал i-го вещества в стандартном состоянии. Положив $i=1$, видим, что $\mu^0_i(T, p)$ есть просто химический потенциал чистого i-го компонента при той же температуре и давлении. Член $RT \ln x_i$, таким образом, соответствует изменению химического потенциала в результате смешения (при образовании идеального раствора).

Заметим, что несмотря на сходство в записи выражений (VI.59) и (XII.5) зависимость химического потенциала от приложенного давления совершенно различна в этих двух случаях.

По аналогии с уравнением (XII.5) зависимость химических потенциалов компонентов неидеального раствора от концентрации можно записать в виде

$$\mu_i(T, p, x) = \mu^0_i(T, p) + RT \ln x_i \gamma_i, \qquad \text{(XII.6)}$$

где γ_i — коэффициент активности. Стандартное значение химического потенциала $\mu^0_i(T, p)$ — это значение химического потенциала при активности ($x_i \gamma_i = a_i$), равной единице.

Обычно используют два способа нормировки стандартного состояния:

1. Для растворов, в которых оба компонента выступают как равноправные, за стандартное состояние каждого из компонентов принимают состояние чистого компонента. Это симметричный способ нормировки по отношению к веществам. Именно этот способ используют при расчете функций смешения на основании экспериментальных данных.

2. Так как все растворы при достаточном разбавлении приближаются к идеальным, весьма часто в качестве стандартного состояния компонентов выбирают их состояние в бесконечно разбавленном растворе. Это так называемый несимметричный способ нормировки. Сущность его заключается в следующем:

а) для вещества 1, являющегося растворителем, в качестве стандартного состояния выбирается состояние чистого вещества 1;

б) для растворенных веществ за стандартное состояние принимают их состояние в бесконечно разбавленном растворе, т. е.

$$\mu^0{}_i(T,\ p)=\lim_{x_i\to 0}(\mu_i - RT\ln x_i)\quad (i=2,\ 3,\ \ldots,\ k).$$

Выбор стандартного состояния подразумевает соответствующую нормировку коэффициентов активности:

для первого случая

$$\lim_{x_i\to 1}\gamma_i=1\quad (i=1,\ 2,\ \ldots,\ k); \tag{XII.7}$$

для второго случая

$$\lim_{x_1\to 1}\gamma^*{}_1=1,\ \lim_{x_i\to 0}\gamma^*{}_i=1\ (i=2,\ \ldots,\ k). \tag{XII.8}$$

Общее условие идеальности, как легко установить, сравнив (XII.5) и (XII.6), заключается в том, что для идеального раствора во всей области концентраций

$$\gamma_i(T,\ p,\ x_1,\ \ldots,\ x_k)=1\quad (i=1,\ 2,\ \ldots,\ k).$$

Основное преимущество, которое дает использование коэффициентов активности, состоит в том, что в уравнениях для реального раствора можно сохранить простое формальное сходство с уравнениями для идеальных растворов.

Коэффициент активности растворителя в противоположность коэффициентам растворенных компонентов из арифметических соображений не является наиболее подходящей функцией для измерения отклонений от идеальности. Поэтому для растворителя удобнее вместо коэффициента активности использовать другой поправочной фактор, называемый осмотическим коэффициентом Бьеррума и Гуггенгейма, который вводится так:

$$\mu_1=\mu^0{}_1(T,\ p)+\Phi RT\ln x_1, \tag{XII.9}$$

где $\Phi\to 1$ при $x_1\to 1$ и $x_{2,3}\to 0$. Сопоставляя это выражение с (IV.6), найдем, что

$$\Phi-1=\ln\gamma_1/\ln x_1. \tag{XII.10}$$

При использовании осмотического коэффициента формальное сходство с уравнением для идеальных растворов отчасти теряется, но зато коэффициент Φ намного больше чувствителен к небольшим отклонениям от идеальности, чем коэффициент активности.

§ 2. Термодинамические функции смешения. Основные свойства и законы идеальных растворов

До изложения основных свойств идеальных растворов дадим определение функции смешения. Пусть A — молярное значение некоторой аддитивной термодинамической функции (U, H, F, G, S, V и т. д.). Молярную функцию смешения обозначим символом A^M. По определению

$$A^M = A(x_1, \ldots, x_{k-1}, p, T) - \sum_i^k x_i A'_i(p, T) \qquad \text{(XII.11)}$$

или

$$A^M = A(x_1, \ldots, x_{k-1}, V, T) - \sum_i^k x_i A^0{}_i(V, T), \qquad \text{(XII.12)}$$

где $A^0{}_i$ — молярное значение термодинамической функции A для чистого i-го компонента.

Из определения следует, что функции смешения учитывают изменения термодинамических функций раствора при образовании его из чистых компонентов. С помощью функции смешения можно описать термодинамические свойства раствора в широкой области концентраций.

Согласно (XII.11) и (XII.12) для чистых компонентов функции смешения равны нулю.

Парциальная молярная функция смешения определяется разностью

$$A^M{}_i = A_i - A^0{}_i, \qquad \text{(XII.13)}$$

где согласно (I.55)

$$A_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{p,\, T,\, n_{j \neq i}}. \qquad \text{(XII.14)}$$

Так как любая аддитивная молярная величина связана с парциальными величинами соотношением

$$A = \sum_{i=1}^k x_i A_i, \qquad \text{(XII.15)}$$

то функцию смешения, учитывая выражение (XII.13), можно представить в виде

$$A^M = \sum_{i=1}^k x_i A_i - \sum_{i=1}^k x_i A^0{}_i = \sum_{i=1}^k x_i (A_i - A^0{}_i) = \sum_{i=1}^k x_i A_i^M. \qquad \text{(XII.16)}$$

Таким образом, соотношения, определяющие связь между функциями смешения A^M и $A^M{}_i$, совершенно аналогичны соотношениям, устанавливающим зависимость между аддитивной величиной термодинамической функции и парциальными молярными значениями этой функции. Основываясь на этой связи, нетрудно

убедиться, что для бинарной системы справедливо

$$\left.\begin{aligned}\mu_1 &= g^M - x_2\left(\frac{\partial g^M}{\partial x_2}\right)_{p,T};\\ \mu_2 &= g^M + x_1\left(\frac{\partial g^M}{\partial x_2}\right)_{p,T};\end{aligned}\right\} \qquad \text{(XII.17)}$$

$$\left.\begin{aligned}h_1^M &= h^M - x_2\left(\frac{\partial h^M}{\partial x_2}\right)_{p,T};\\ h_2^M &= h^M + x_1\left(\frac{\partial h^M}{\partial x_2}\right)_{p,T};\end{aligned}\right\} \qquad \text{(XII.18)}$$

$$\left.\begin{aligned}s_1^M &= s^M - x_2\left(\frac{\partial s^M}{\partial x_2}\right)_{p,T};\\ s_2^M &= s^M + x_1\left(\frac{\partial s^M}{\partial x_2}\right)_{p,T}.\end{aligned}\right\} \qquad \text{(XII.19)}$$

Пользуясь основным исходным выражением для определения идеального раствора (XII.5), можно вывести все другие свойства, которыми должен обладать идеальный раствор. На основании (XII.5) и (XII.13) можно записать

$$\mu^M{}_{i,\text{ид}} = \mu_{i,\text{ид}} - \mu^0{}_i = RT \ln x_i. \qquad \text{(XII.20)}$$

Отсюда, приняв во внимание (XII.16), выражение для изобарно-изотермического потенциала смешения можно записать следующим образом:

$$g^M_{\text{ид}} = \sum_{i=1}^{k} x_i \mu^M_{i,\text{ид}} = RT \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i \qquad \text{(XII.21)}$$

Такая простая форма уравнения для изменения свободной энергии при смешении характерна только для идеальных растворов. Соответствующая этому уравнению энтальпия смешения равна нулю. Действительно, на основании связи между изобарно-изотермическим потенциалом и энтальпией можно записать

$$h^M = -T^2\left[\frac{d(g^M/T)}{dT}\right]_{p,\,x_1,\,\ldots\,,\,x_k} \qquad \text{(XII.22)}$$

или после подстановки (XII.21) получаем

$$h^M = -T^2 \sum_{i=1}^{k} x_i \left[\frac{d(\mu^M_{i,\text{ид}}/T)}{dT}\right]_{p,\,x_1,\,\ldots\,,\,x_k} = 0. \qquad \text{(XII.23)}$$

Как видим, смешение компонентов, образующих идеальный раствор, происходит без изменения энтальпии. Это означает, что если компоненты смешиваются при постоянных p и T, то выделение или поглощение тепла не наблюдается. Объем системы при образовании идеального раствора также не изменяется, т. е. для идеальных растворов объем смешения равен нулю. Это следует из взаимосвязи между объемом и изобарно-изотермическим потен-

циалом при учете уравнения (XII.21):

$$v^M_{\text{ид}}=\left(\frac{\partial g^M_{\text{ид}}}{\partial p}\right)_{T,\,x_1,\,\ldots\,,\,x_k}=\sum_{i=1}^{k}x_i\left(\frac{\partial \mu^M_{i,\,\text{ид}}}{\partial p}\right)_{T,\,x_i}=0. \qquad \text{(XII.24)}$$

Таким образом, процесс смешения не сопровождается ни сжатием, ни расширением. Из (XII.23) и (XII.24) также следует, что внутренняя энергия смешения, равная

$$u^M=h^M-pv^M, \qquad \text{(XII.25)}$$

также должна быть равна нулю для идеального раствора.

Наконец, дифференцируя выражение (XII.21) по температуре, найдем энтропию смешения при образовании идеального раствора:

$$s^M_{\text{ид}}=-\left(\frac{\partial g^M_{\text{ид}}}{\partial T}\right)_{p,\,x_1,\,\ldots\,,\,x_k}=-R\sum_{i=1}^{k}x_i\ln x_i. \qquad \text{(XII.26)}$$

Все перечисленные выше свойства должны реализоваться для идеального раствора одновременно. Так, смесь, образующуюся без теплового эффекта и без изменения объема, еще нельзя считать идеальной. Необходимо, чтобы и энтропия смешения удовлетворяла соотношению (XII.26).

На основании выражений для химического потенциала идеального раствора и соотношений (VI.26) и (XII.29) легко убедиться, что в идеальном растворе парциальные молярные энтальпии $h_{i,\text{ид}}$ и парциальные молярные объемы $v_{i,\text{ид}}$ компонентов зависят только от T и p:

$$h_{i,\,\text{ид}}=-T^2\left[\frac{\partial\,(\mu_{i,\,\text{ид}}/T)}{\partial T}\right]_{p,\,x}=-T^2\left[\frac{\partial\,(\mu^0_i\,(T,\,p)/T)}{\partial T}\right]_p=h^0_i,$$

$$v_{i,\,\text{ид}}=\left[\frac{\partial \mu_{i,\,\text{ид}}}{\partial p}\right]_{T,\,x}=\left[\frac{\partial \mu^0_i\,(T,\,p)}{\partial p}\right]_T=v^0_i.$$

Для средней молярной энтальпии и среднего молярного объема идеального раствора можно на основании (XII.14) записать

$$\left.\begin{aligned} h&=\sum_{i=1}^{k}x_ih_{i,\,\text{ид}}=\sum_{i=1}^{k}x_ih^0_i,\\ v&=\sum_{i=1}^{k}x_iv_{i,\,\text{ид}}=\sum_{i=1}^{k}x_iv^0_i.\end{aligned}\right\} \qquad \text{(XII.27)}$$

В случае идеальных растворов эти формулы справедливы во всем интервале концентраций от $x_i=1$ до $x_i=0$. Отсюда следует, что в этом случае $h_{i,\text{ид}}$ и $v_{i,\text{ид}}$ равны соответственно молярной энтальпии h^0_i и молярному объему v^0_i чистого компонента i.

В то же время в растворе, который становится идеальным лишь при достаточном разбавлении, последние уравнения точно выполняются только при x_1, близком к единице. В крайне разбав-

ленном идеальном растворе для растворителя $h^*_{1,\text{ид}}=h^0_1$; $v_{1,\text{ид}}=v^0_1$, но для растворенных веществ в общем случае $h^*_{i,\text{ид}}\neq h^0_i$; $v^*_{i,\text{ид}}\neq v^0_i$, где звездочка означает принадлежность данной величины к бесконечно разбавленному раствору. Это различие между идеальным и идеальным разбавленным раствором является следствием того, что энтальпия и объем смешения, которые равны нулю для идеального раствора, не обязательно должны быть равны нулю для идеального разбавленного раствора. Рассмотрим крайне разбавленный двойной раствор. Энтальпия его компонентов до смешения $H=n_1h^0_1+n_2h^0_2$, тогда как энтальпия раствора $H=n_1h_1+n_2h^*_{2,\text{ид}}$. Отсюда нетрудно убедиться, что $h^M=x_2(h^*_{2,\text{ид}}-h^0_2)$. Таким образом, образование крайне разбавленного идеального раствора из чистых компонентов при постоянных T и p сопровождается тепловым эффектом, величина которого определяется последним уравнением. Аналогичным выражением определяется и объем смешения: $v^M=x_2(v^*_{2,\text{ид}}-v^0_2)$, где образование крайне разбавленного идеального раствора в общем случае определяется сжатием или расширением. Но несмотря на то, что образование раствора сопровождается изменением объема и тепловым эффектом, средняя молярная энтальпия и средний молярный объем в некотором интервале концентраций, отвечающем идеальному поведению, линейно зависит от молярной доли.

Учитывая, что при несимметричном способе нормировки для двойного крайне разбавленного идеального раствора

$$g=x_1\mu^0_1+x_2\mu^*_{2,\text{ид}}+RT(x_1\ln x_1+x_2\ln x_2),$$

имеем

$$s=(x_1s^0_1+x_2s^*_{2,\text{ид}})-R(x_1\ln x_1+x_2\ln x_2).$$

Отсюда видно, что энтропия смешения двух чистых компонентов при образовании крайне разбавленного идеального раствора не равна так называемой «идеальной» энтропии смешения и отличается от нее на величину $x_2(s^*_{2,\text{ид}}-s^0_2)$. «Идеальная» же энтропия смешения относится к процессу смешения чистого компонента 1 с гипотетическим веществом, молярная энтропия которого равна $s^*_{2,\text{ид}}$.

Из законов термодинамики трудно определить условия, при которых растворы становятся идеальными. Экспериментально установлено, что все достаточно разбавленные растворы, в которых молярные доли всех растворенных веществ достаточно близки к нулю, ведут себя, как идеальные. К такому же выводу приводит и статистическая механика. Концентрация, при которой в данном растворе начинают обнаруживаться заметные отклонения от идеальности, сильно зависит от природы образующих его веществ. Так, для растворов неэлектролитов соотношение (XII.5) соблюдается в пределах 10^{-3} молярной доли растворенного вещества. В водных растворах сильных электролитов отклонения от идеального поведения имеют место даже при очень малых концентрациях электролита порядка приблизительно 10^{-6} молярной доли растворенного вещества, что, очевидно, связано с дальнодействием

электростатических сил. В то же время существуют растворы, для которых отклонение от идеальности нельзя заметить на протяжении всего интервала концентраций. Правда, это исключительно редкие случаи, встречающиеся только тогда, когда растворитель и растворенное вещество обладают сходным химическим строением и имеют близкие термодинамические характеристики в чистом состоянии (температуры кипения, энергии испарения, давления паров при заданной температуре и т. д.).

Хотя область применения формулы (XII.5) для химического потенциала изменчива, идеальный раствор все же является удобным стандартом для сравнения с любым реальным раствором. Поэтому весьма важно детально раскрыть законы поведения идеальных растворов. Эти законы — законы идеальных растворов — являются, таким образом, предельными законами, соблюдающимися тем точнее, чем больше сходство между компонентами в отношении размера, формы и энергии молекул.

Закон Генри для давления пара растворенного вещества. Химический потенциал растворенного i-го компонента в идеальном растворе определяется выражением (XII.5). С другой стороны, согласно условию фазового равновесия химический потенциал любого компонента в конденсированной фазе равен химическому потенциалу этого компонента в паровой фазе, находящейся в равновесии с конденсированной.

Используя для химического потенциала растворенного i-го компонента в паре уравнение (VI.62), на основании сказанного можно записать

$$\mu_i^{0,\,j}(T,\ p)+RT\ln x^j{}_i=\mu_i^{0,\,V}(T)+RT\ln\varphi_i, \qquad \text{(XII.28)}$$

где φ_i — фугитивность i-го компонента в насыщенном паре над раствором, $j=L, S$.

Из соотношения (XII.28) находим

$$\varphi_i=k_i x_i^{(j)}, \qquad \text{(XII.29)}$$

где

$$k_i=\exp\left[\frac{\mu_i^{0,\,j}(T,\ p)-\mu_i^{0,\,V}(T)}{RT}\right]. \qquad \text{(XII.30)}$$

Если допустить, что паровая фаза является смесью идеальных газов, то соотношение (XII.29) запишется в виде

$$p_{i,\,\text{ид}}=k_i x_i^{(j)}, \qquad \text{(XII.31)}$$

где p_i — парциальное давление насыщенного пара компонента над раствором.

Формулы (XII.29) и (XII.31) выражают закон Генри: *парциальное давление пара растворенного вещества пропорционально его молярной доле.* Величина k_i называется коэффициентом Генри. Закон Генри был найден опытным путем для растворов газов в жидкостях.

Из уравнения (XII.30) следует, что величина k_i является функцией только p и T и не зависит от концентрации. Можно также показать, что при обычных давлениях значение k_i практически не зависит от давления. Для зависимости k_i от температуры имеем согласно (IV.30)

$$\frac{d\ln k_i}{dT}=\frac{1}{R}\frac{d[\mu_i^{0,\,\mathrm{L}}(T,\ p)/T]}{dT}-\frac{1}{R}\frac{d[\mu_i^{0,\,\mathrm{V}}(T)/T]}{dT}=$$

$$=\frac{-h_i^{0,\,\mathrm{L}}+h_i^{0,\,\mathrm{V}}}{RT^2}=\frac{\Delta h^0{}_{i,\,\mathrm{V}}}{RT^2}, \qquad \text{(XII.32)}$$

где $\Delta h^0{}_{i,\mathrm{V}}$ — молярная теплота испарения компонента i из идеального раствора в равновесный с ним пар.

Так как величина $\Delta h^0{}_{i,\mathrm{V}}$ всегда положительна, то значение константы Генри k_i с ростом температуры увеличивается, следовательно, растет и парциальное давление или фугитивность растворенного вещества.

Ранее мы выбрали формулу (XII.5) для химических потенциалов как растворителя, так и растворенных компонентов в качестве термодинамического определения идеального раствора. Другим более узким определением идеального раствора может служить утверждение, что все растворенные компоненты подчиняются закону Генри (XII.29) или (XII.31).

Закон Рауля для растворителя. Исходя из закона Генри, пользуясь соотношением Гиббса—Дюгема, можно вывести закон Рауля. При $dT=0$; $dp=0$

$$x_1 d\mu_1+\sum_i^{k-1} x_i d\mu_i=0 \qquad \text{(XII.33)}$$

или, принимая во внимание (XII.28),

$$x_1 d\ln\varphi_1+\sum_i^{k-1} x_i d\ln\varphi_i=0. \qquad \text{(XII.34)}$$

Но согласно закону Генри $d\ln\varphi_i=d\ln x_i$. Отсюда

$$x_i d\ln\varphi_i=dx_i \qquad \text{(XII.35)}$$

и, приняв во внимание, что

$$\sum_i^{k-1} x_i d\ln\varphi_i=\sum_i^{k-1} dx_i=-dx_1, \qquad \text{(XII.36)}$$

подставив (XII.36) в (XII.34), получим

$$d\ln\varphi_1=\frac{dx_1}{x_1}=d\ln x_1. \qquad \text{(XII.37)}$$

Интегрируя (XII.37), получим

$$\ln\varphi_1=\ln x_1+C. \qquad \text{(XII.38)}$$

Величину постоянной интегрирования C находим из условия $x_1=1$. Тогда, очевидно,

$$C=\ln \varphi^0_1 \qquad \text{(XII.39)}$$

и, следовательно,

$$\varphi_1=\varphi^0_1 x_1. \qquad \text{(XII.40)}$$

Уравнение (XII.40) носит название закона Рауля. В случае идеального поведения газовой смеси над раствором закон Рауля приобретает вид

$$p_{1,\text{ид}}=p^0_1 x_1, \qquad \text{(XII.41)}$$

где p^0_1 — давление насыщенного пара чистого растворителя.

Уравнения (XII.29) и (XII.31) справедливы для всех концентраций в идеальном растворе, следовательно, и уравнения (XII.40), (XII.41) также справедливы для всех концентраций.

Поскольку деление на растворитель и растворенное вещество условно, то можно утверждать, что в идеальном растворе давление пара каждого из компонентов пропорционально его молярной доле.

Запишем закон Рауля (XII.41) в несколько иной форме. Согласно (I.2) для k-компонентного раствора можно записать

$$x_1=1-\sum_i^{k-1} x_i. \qquad \text{(XII.42)}$$

На основании (XII.41) с учетом (XII.42) имеем

$$\frac{p^0_1-p_1}{p^0_1}=\sum_i^{k-1} x_i. \qquad \text{(XII.43)}$$

Это уравнение показывает, что *относительное понижение парциального давления пара растворителя равно сумме молярных долей растворенных веществ.*

Общее давление пара раствора определяется законом Дальтона. Отсюда, учитывая (XII.41), получим

$$p=\sum_{i=1}^{k} p_i=\sum_{i=1}^{k} p^0_i x_i. \qquad \text{(XII.44)}$$

Для двухкомпонентного раствора соотношение (XII.44) запишется в виде

$$p=p^0_1(1-x_2)+p^0_2 x_2=p^0_1+(p^0_2-p^0_1)x_2, \qquad \text{(XII.45)}$$

так что общее давление пара идеального бинарного раствора является также линейной функцией молярной доли.

Отметим еще раз, что выполнение уравнений (XII.41) или (XII.43) при нескольких различных концентрациях означает, что химические потенциалы компонентов имеют форму (XII.5), и раствор, следовательно, является идеальным. Изучение давления пара позволяет, таким образом, судить об идеальности данного раствора.

Составы идеального раствора и его насыщенного пара различны, т. е. $x^{(L)} \neq x^{(V)}$. В данном случае легко найти связь между ними. Согласно закону Дальтона

$$p_2 = p x_2^{(V)}. \qquad \text{(XII.46)}$$

Подставив в это уравнение значения p_2 из уравнения закона Рауля (XII.41) и значение p из уравнения (XII.45) и введя обозначение $p^0{}_2/p^0{}_1 = a$, получим

$$x_2^{(V)} = \frac{p^0{}_2 x_2^{(L)}}{p^0{}_1 + x_2^{(L)}(p^0{}_2 - p^0{}_1)} = \frac{a x_2^{(L)}}{1 + (a-1) x_2^{(L)}}. \qquad \text{(XII.47)}$$

Отсюда видно, что $x^{(L)} = x^{(V)}$ при всех концентрациях только в том случае, если $a = 1$, т. е. при равенстве давлений насыщенного пара обоих чистых компонентов. Следует отметить, что величина a, и, следовательно, характер зависимости $x^{(V)}$ от $x^{(L)}$ могут сильно изменяться с температурой.

Точка кипения идеального раствора. Если все компоненты раствора, за исключением самого растворителя, нелетучи, точка кипения раствора является температурой, при которой раствор находится в равновесии с парами растворителя при данном давлении (обычно при атмосферном).

Этот случай приближенно реализуется в двойной смеси, для которой кривые кипения и конденсации описываются диаграммой состояния типа показанной схематически на рис. 49. Молярной доле $x_2^{(L)}$ в растворе соответствует молярная доля $x_2^{(V)}$ в паре, которая настолько мала, что пар можно считать состоящим из растворителя. При дальнейших рассуждениях мы примем, что величины $x_2^{(V)}, \ldots, x_k^{(V)}$ можно считать равными нулю. Тогда растворитель является единственным веществом, которое присутствует как в жидкой, так и в газовой фазах. Условием равновесия будет

$$\mu_1^{(L)} = \mu^{0\,(V)}_1. \qquad \text{(XII.48)}$$

Для изменений температуры и состава, совместимых с поддержанием равновесия при постоянном давлении (обычно атмосферном), имеем

$$d\mu_1^{(L)} = d\mu^{0\,(V)}_1. \qquad \text{(XII.49)}$$

Полный дифференциал химического потенциала имеет вид

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dp + D\mu_i. \qquad \text{(XII.50)}$$

С помощью этого выражения условие равновесия (XII.49) при $p = \text{const}$ можно представить в виде

$$-s_1^{(L)} dT + D\mu_1^{(L)} = -s^{0\,(L)} dT. \qquad \text{(XII.51)}$$

На основании (V.68) для рассматриваемого случая

$$\left.\begin{aligned} Ts_1^{(L)} &= h_1^{(L)} - \mu_1^{(L)}, \\ Ts_1^{0\,(V)} &= h_1^{0\,(V)} - \mu_1^{0\,(V)}. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XII.52)}$$

Учитывая уравнения (XII.52) и условие равновесия (XII.48), перепишем соотношение (XII.51)

$$\frac{h_1^{(L)} - h_1^{0\,(V)}}{T}\,dT = D\mu_1^{(L)} \qquad \text{(XII.53)}$$

или, принимая во внимание, что в идеальном растворе $h_1^{(L)} = h_1^{0\,(L)}$,

$$\frac{-\Delta h^0_1(T)}{T}\,dT = D\mu_1^{(L)}, \qquad \text{(XII.54)}$$

где $\Delta h^0_1(T)$ — скрытая теплота испарения растворителя из раствора в расчете на 1 моль при температуре Т.

Для изменения химического потенциала растворителя при постоянных температуре и давлении в идеальном растворе согласно (XII.5) получим

$$D\mu_1 = \sum_i^{k-1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_i}\right)_{T,\ p,\ x_{j\neq i}} dx_i = RT\,d\ln x_1. \qquad \text{(XII.55)}$$

Отсюда дифференциальное уравнение для зависимости точки кипения идеального раствора от состава

$$-\frac{\Delta h^0_{1,\,V}(T)}{T}\,dT = RT\,d\ln x_1. \qquad \text{(XII.56)}$$

Так как рассматриваем изменение равновесия между раствором и чистым растворителем в паре при постоянном давлении, то, воспользовавшись формулой Кирхгофа и учтя, что в идеальном растворе парциальная молярная теплоемкость i-го компонента не отличается от молярной теплоемкости, будем иметь

$$\frac{d\Delta h^0_{1,\,V}(T)}{dT} = c^{0\,(V)}_{p,\,1} - c^{0\,(L)}_{p,\,1}. \qquad \text{(XII.57)}$$

Интегрируя (XII.57) при условии, что величина разности $c_1^{0\,(V)} - c_1^{0\,(L)}$ в интервале температур между точкой кипения раствора и точкой кипения чистого растворителя не зависит от температуры, получим

$$\Delta h^0_{1,V}(T) = \Delta h^0_{1,V} + (c^{0\,(V)}_{p,\,1} - c^{0\,(L)}_{p,\,1})(T - T^0_{1,b}), \qquad \text{(XII.58)}$$

где $\Delta h^0_{1,V}$ — молярная теплота кипения чистого растворителя в точке кипения; $T^0_{1,b}$ — температура кипения чистого растворителя при данном давлении. Подставив $\Delta h^0_{1,V}(T)$ из (XII.58) в (XII.56),

будем иметь

$$d\ln x_1 = -\frac{\Delta h^0_{1,\,V}}{RT^2} + \frac{(c^{0\,(V)}_{p,\,1} - c^{0\,(L)}_{p,\,1})\,(T - T^0_{1,\,b})}{RT^2}\,dT. \qquad \text{(XII.59)}$$

Интегрирование этого уравнения приводит к выражению

$$\ln x_1 = \frac{\Delta h^0_{1,\,V}}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0_{1,\,b}}\right] - \frac{(c^{0\,(V)}_{p,\,1} - c^{0\,(L)}_{p,\,1})}{R}\left[\ln\frac{T}{T^0_{1,\,b}} - \left(1 - \frac{T^0_{1,\,b}}{T}\right)\right]. \qquad \text{(XII.60)}$$

Обозначим повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем через Θ:

$$\Theta \equiv T - T^0_{1,b}. \qquad \text{(XII.61)}$$

Подстановка (XII.61) в (XII.60) приводит к уравнению

$$\ln x_1 = \frac{\Delta h^0_{1,\,V}}{RT^0_{1,\,b}}\left[-1 + \frac{1}{1 + \Theta/T^0_{1,\,b}}\right] - \frac{c^{0\,(V)}_{p,\,1} - c^{0\,(L)}_{p,\,1}}{R}\left[\ln\left(1 + \frac{\Theta}{T^0_{1,\,b}}\right) - 1 + \frac{1}{1 + \Theta/T^0_{1,\,b}}\right]. \qquad \text{(XII.62)}$$

Разлагая в ряд по степеням $\Theta/T^0_{1,\text{в}}$ и пренебрегая кубом этой величины, получим

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta h^0_{1,\,V}\Theta}{RT^{02}_{1,\,b}} + \left(\frac{\Theta}{T^0_{1,\,b}}\right)^2\left[\frac{\Delta h^0_{1,\,V}}{RT^0_{1,\,b}} + \frac{c^{0\,(V)}_{p,\,1} - c^{0\,(L)}_{p,\,1}}{2R}\right]. \qquad \text{(XII.63)}$$

При больших разведениях член $(\Theta/T^0_{1,b})^2$ будет мал, и мы приближенно получим

$$-\ln x_1 \approx \sum_i^{k-1} x_i \approx \frac{\Delta h^0_{1,\,V}\Theta}{RT^{02}_{1,\,b}}, \qquad \text{(XII.64)}$$

Если перейти к моляльностям, (XII.64) приобретает вид

$$\Theta = \frac{RT^{02}_{1,\text{в}}}{\Delta h^0_{1,\,V}}\,\frac{M_1}{1000}\sum_i^{k-1} m_i = \Theta_e \sum_i^{k-1} m_i, \qquad \text{(XII.65)}$$

где m_i — моляльности i-го компонента, а величина Θ_e, определяемая только свойствами растворителя, называется *эбуллиоскопической постоянной*. При выводе (XII.65) предполагалось, что растворенное вещество электролитически не диссоциировано.

Из уравнения (XII.65) следует, что повышение температуры кипения, происходящее при добавлении к растворителю известного массового количества растворяющегося в нем вещества, позволяет вычислить его молекулярную массу.

Точка замерзания идеального раствора. Вывод формулы для зависимости точки замерзания от состава идеального раствора

в точности аналогичен с выводами, применимыми для точки кипения. Получается формула

$$\ln\frac{1}{x_1}=\frac{\Delta h^0_{1,m}}{RT^{02}_{m,1}}\Delta T+\left(\frac{\Delta T}{T^0_{m,1}}\right)^2\left[\frac{\Delta h^0_{1,m}}{RT^0_{m,1}}-\frac{c^{(L)}_{p,1}-c^{(S)}_{p,1}}{2R}\right], \quad \text{(XII.66)}$$

где $\Delta T=T^0_m-T$ — понижение точки замерзания; $T^0_{m,1}$ — точка плавления чистого растворителя, $\Delta h^0_{1,m}$ — молярная теплота плавления чистого растворителя в точке плавления.

При больших разведениях, когда можно пренебречь членами вида $(\Delta T/T^0_m)^2$, формула (XII.66) упрощается:

$$\ln\frac{1}{x_1}=\frac{\Delta h^0_{1,m}}{RT^{02}_{m,1}}\Delta T. \quad \text{(XII.67)}$$

Закон действия масс для идеальных растворов. Константа равновесия реакции, протекающей в растворителе, который не принимает в ней участия, определяется уравнением (X.3). Если мы сделаем подстановку в закон действия масс (X.3) из закона Генри (XII.31), которому подчиняется в идеальном растворе каждый компонент, то получим

$$\frac{(x'_1)^{\nu'_1}(x'_2)^{\nu'_2}\ldots}{x_1^{\nu_1}x_2^{\nu_2}}=K_p^{\text{ид}}(T)\frac{k_1^{\nu_1}k_2^{\nu_2}}{(k'_1)^{\nu'_1}(k'_2)^{\nu'_2}}=K_x^{\text{ид}}(T,\ p), \quad \text{(XII.68)}$$

где $K_x^{\text{ид}}(T,\ p)$ — константа для данных растворителя, температуры и давления. При больших разведениях константу равновесия (XII.68) можно выразить через молярные концентрации или моляльности. Для выяснения зависимости $K_x^{\text{ид}}(T,\ p)$ от температуры на основании уравнения изобары Вант-Гоффа (X.39), а также соотношений (XII.68) и (XII.32) получаем

$$\left[\frac{\partial\ln K_x^{\text{ид}}(T,\ p)}{\partial T}\right]_p=\frac{\Delta H^{0\,(V)}}{RT^2}-\sum_i\nu_i\frac{\Delta h^0_{i,V}}{RT^2}=\frac{\Delta H^{0\,(L)}}{RT^2}, \quad \text{(XII.69)}$$

где $\Delta H^{0(L)}$ — теплота реакции при постоянном давлении в идеальном растворе. Подобным же образом для зависимости $K_x^{\text{ид}}(T,\ p)$ от давления получаем, используя (XII.68), (XII.30) и (VI.26),

$$\left[\frac{\partial\ln K^{\text{ид}}(T,\ p)}{\partial p}\right]_T=-\sum_i\frac{\nu_i v^0_i}{RT}=-\frac{\Delta V^{0\,(L)}}{RT}, \quad \text{(XII.70)}$$

где $\Delta V^{0(L)}$ — изменение объема реакции, протекающей в идеальном растворе.

Закон распределения Нернста. Пусть имеются две фазы α и β, каждая из которых является идеальным раствором. Общее условие химического равновесия для данной системы в отношении i-го

компонента

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)}. \qquad \text{(XII.71)}$$

Далее в соответствии с (XII.28) это условие можно переписать в виде

$$\varphi_i^{(\alpha)} = \varphi_i^{(\beta)}. \qquad \text{(XII.72)}$$

Так как оба раствора, по нашему предположению, идеальны, каждый из них подчиняется закону Генри (XII.31), и таким образом

$$\left.\begin{aligned} p_i^{(\alpha)} &= k_i^{(\alpha)} x_i^{(\alpha)}, \\ p_i^{(\beta)} &= k_i^{(\beta)} x_i^{(\beta)}. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XII.73)}$$

На основании (XII.73) и (XII.72) имеем

$$\frac{x_i^{(\beta)}}{x_i^{(\alpha)}} = \frac{k_i^{(\alpha)}}{k_i^{(\beta)}} = K_i(p, T), \qquad \text{(XII.74)}$$

где $K_i(p, T)$ — коэффициент распределения растворенного i-го компонента между двумя фазами α и β. Формула (XII.74) известна как закон распределения Нернста для идеальных растворов, согласно которому отношение молярных долей компонента в двух идеальных растворах, находящихся в равновесии между собой, зависит только от температуры и давления и не зависит от состава растворов.

Сравнивая (XII.32) и (XII.74), получаем зависимость $K_i(p, T)$ от температуры:

$$\left[\frac{\partial \ln K_i(T, p)}{\partial T}\right]_p = \left(\frac{\partial \ln k_i^{(\alpha)}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \ln k_i^{(\beta)}}{\partial T}\right)_p = \frac{L_i^{(\alpha\to\beta)}}{RT^2}, \qquad \text{(XII.75)}$$

где $L_i^{(\alpha\to\beta)}$ — теплота, поглощенная при переносе 1 моля i-го компонента из α в β.

§ 3. Законы и свойства неидеальных растворов. Отклонения от идеальности

Коэффициент активности в неидеальных растворах. Как известно, коэффициент активности компонента в неидеальном растворе является функцией температуры, давления и состава раствора. На основании уравнения Гиббса — Гельмгольца (VI.29) имеем

$$\left[\frac{\partial (\mu_i/T)}{\partial T}\right]_{p, n} = -\frac{h_i}{T^2}.$$

Отсюда легко убедиться, что коэффициент активности i-го компонента в неидеальном растворе зависит от температуры следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p, n} = \frac{1}{R}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i - \mu^0{}_i}{T}\right)\right]_{p, n} = -\frac{h_i - h^0{}_i}{RT^2}, \qquad \text{(XII.76)}$$

где h^0_i — парциальная молярная энтальпия i-го компонента в стандартном состоянии.

Если за стандартное состояние растворенного вещества принять его состояние в бесконечно разбавленном растворе, то физический смысл величины $h_i - h^*_i$ соответствует теплоте, поглощенной при переносе 1 моля компонента i при постоянных температуре и давлении из очень большого количества бесконечно разбавленного раствора компонента в том же растворителе в очень большую массу раствора, имеющего интересующую нас концентрацию. Поэтому $h_i - h^*_i$ можно рассматривать как теплоту переноса i-го компонента от бесконечного разведения к данному раствору.

Аналогичным образом на основании (VI.21) и (XII.6) можно получить

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_T = \frac{v_i - v^0_i}{RT}, \qquad \text{(XII.77)}$$

где v^0_i — парциальный молярный объем i-го компонента в стандартном состоянии.

Приняв за стандартное состояние растворенного вещества его состояние в бесконечно разбавленном растворе, физический смысл величины $v_i - v^*_i$ можно рассматривать как изменение объема при переносе 1 моля компонента i при постоянных температуре и давлении в изучаемый раствор из бесконечно разбавленного раствора в том же растворителе.

Если мы сделаем подстановку из (XII.6) в уравнение Гиббса—Дюгема, то для 1 моля смеси получим

$$\sum_{i=1}^{k} x_i D\mu_i = RT\left\{\sum_{i=1}^{k} x_i D(\ln x_i) + \sum_{i=1}^{k} x_i D(\ln \gamma_i)\right\} = 0. \qquad \text{(XII.78)}$$

Однако первое выражение в правой части равенства (XII.78) тождественно равно нулю. Отсюда как следствие должна равняться нулю и вторая сумма:

$$\sum_{i=1}^{k} x_i D(\ln \gamma_i) = 0 \qquad \text{(XII.79)}$$

или, учитывая различие между растворителем и растворенными компонентами,

$$x_1 D \ln \gamma_1 + \sum_{i=2}^{k} x_i D \ln \gamma_i = 0. \qquad \text{(XII.80)}$$

Итак, если мы знаем зависимость коэффициента активности γ_i каждого растворенного компонента от состава, то можем вывести зависимость коэффициента активности γ_1 растворителя от состава.

С другой стороны, если мы знаем зависимость от состава коэффициентов активности растворителя и всех растворенных компонентов, кроме какого-либо одного, мы можем вычислить коэффициент активности этого последнего растворенного компонента.

В частности, для вычисления коэффициентов активности компонентов бинарного раствора достаточно знать коэффициент активности одного компонента. Это особенно важно в тех случаях, когда один из компонентов раствора обладает измеримым давлениям пара.

Состояние бинарного раствора можно определить переменными T, p, x_2, что позволяет записать уравнение (XII.80) в такой форме:

$$(1-x_2)\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2}\right)_{p,T}+x_2\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2}\right)_{p,T}=0. \qquad \text{(XII.81)}$$

Связь между коэффициентами активности и осмотическим коэффициентом растворителя. Вводя осмотический коэффициент растворителя, определяемый уравнением (XII.9), для изменений состава при постоянных температуре и давлении в соответствии с (XII.80) можно записать

$$x_1 D\left[(1-\Phi)\ln\frac{1}{x_1}\right]+\sum_{i=2}^{k} x_i D\ln\gamma_i=0 \qquad \text{(XII.82)}$$

или

$$-x_1\ln\frac{1}{x_1}D\Phi-(1-\Phi)\,dx_1+\sum_{i=2}^{k} x_i D\ln\gamma_i=0, \qquad \text{(XII.83)}$$

откуда

$$-x_1\ln\frac{1}{x_1}D\Phi+(1-\Phi)\sum_{i=2}^{k} dx_i+\sum_{i=2}^{k} x_i D\ln\gamma_i=0. \qquad \text{(XII.84)}$$

Это уравнение выведено Бьеррумом. В частности, для бинарного раствора (XII.84) можно записать

$$(1-x_2)\ln(1-x_2)D\Phi+(1-\Phi)\,dx_2+x_2 D\ln\gamma_2=0 \qquad \text{(XII.85)}$$

или в интегральной форме

$$-\ln\gamma_2=\int_0^{x_2}\frac{1-x_2}{x_2}\ln(1-x_2)\,D\Phi+\int_0^{x_2}(1-\Phi)\,d\ln x_2. \qquad \text{(XII.86)}$$

Таким образом, коэффициент активности растворенного вещества в данном неидеальном бинарном растворе может быть вычислен, если осмотический коэффициент растворителя известен для всех растворов, более разбавленных, чем рассматриваемый раствор, при тех же самых температуре и давлении.

Давление пара растворенного компонента и растворителя. Выбор системы сравнения и переход от одной системы сравнения к другой. Уравнение Дюгема — Маргулеса. Исходя из уравнения (XII.6) для химического потенциала компонента неидеального раствора, вместо (XII.31) получим

$$p_i=k_i x_i\gamma_i. \qquad \text{(XII.87)}$$

С помощью (XII.87), (XII.37) и (XII.76) легко показать, что

$$\left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial T}\right)_{p,n}=\left(\frac{\partial \ln k_i}{\partial T}\right)_{p,n}+\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p,n}=\frac{\Delta h_{i,v}(T)}{RT^2}, \quad \text{(XII.88)}$$

где $\Delta h_{i,v}(T)$ — молярная теплота испарения i-го вещества из данного раствора. Подобным же образом на основании (XII.87), (XII.30), (VI.26) и (XII.77) получим

$$\left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial p}\right)_{T,n}=\frac{v^{0\,(L)}}{RT}+\frac{v_i^{(L)}-v_i^{0\,(L)}}{RT}=\frac{v_i^{(L)}}{RT}. \quad \text{(XII.89)}$$

Численные значения k_i и γ_i зависят от выбора нормировки, но произведение $k_i\gamma_i$ равно отношению p_i/x_i и не зависит от выбора стандартного состояния. Как уже отмечалось, обычно используют два способа нормировки: несимметричный и симметричный. На примере бинарного раствора рассмотрим переход от одной системы сравнения к другой. Обозначим коэффициенты активности в несимметричном способе нормировки через γ^*_1 и γ^*_2, а в симметричном способе — через γ_1 и γ_2. Воспользуемся сначала несимметричным способом нормировки, когда в соответствии с (XII.8)

$$\lim_{x_1\to 1}\gamma^*_1=1;\quad \lim_{x_i\to 0}\gamma^*_i=1 \quad (i=2,\ 3,\ \ldots,\ k).$$

Видно, что условия $\gamma^*_i\to 1$ несимметричны, так как они отвечают разным состояниям компонентов раствора.

Если в (XII.87) положить $x_1=1$, то, поскольку $\gamma^*_1=1$,

$$k_1=p^0_1. \quad \text{(XII.90)}$$

Таким образом, при несимметричном способе нормировки для бинарного раствора можно записать

$$p_1=p^0_1x_1\gamma^*_1, \quad \text{(XII.91)}$$

$$p_2=k_2x_2\gamma^*_2. \quad \text{(XII.92)}$$

В рассматриваемом случае идеальным законом для растворителя (вещество 1) будет закон Рауля (XII.41), а для растворенного компонента (вещество 2) — закон Генри (XII.31):

$$p_{2,\text{ид}}=k_2x_2. \quad \text{(XII.93)}$$

Сравнивая (XII.91) и (XII.41) или (XII.92) и (XII.93), видим, что при несимметричном способе нормировки для любого компонента величина коэффициента активности будет выражаться отношением действительного давления пара к идеальному:

$$\gamma^*_1=\frac{p_1}{p_{1,\text{ид}}};\quad \gamma^*_2=\frac{p_2}{p_{2,\text{ид}}}. \quad \text{(XII.94)}$$

В симметричном способе нормировки согласно (XII.7) коэффициенты активности γ_i становятся равными единице в каждом из чистых компонентов i.

Из уравнения давления пара (XII.87) следует, что в этом случае

$$\left.\begin{array}{l}\text{при } x_1=1 \quad p^0{}_1=k_1,\\ \text{при } x_2=1 \quad p^0{}_2=k_2,\end{array}\right\} \qquad \text{(XII.95)}$$

т. е.

$$p_1=p^0{}_1x_1\gamma_1; \quad p_2=p^0{}_2x_2\gamma_2. \qquad \text{(XII.96)}$$

Отсюда

$$\gamma_1=\frac{p_1}{p_{1,\text{ид}}}; \quad \gamma_2=\frac{p_2}{p_{2,\text{ид}}}, \qquad \text{(XII.97)}$$

где

$$p_{1,\text{ид}}=p^0{}_1x_1; \quad p_{2,\text{ид}}=p^0{}_2x_2. \qquad \text{(XII.98)}$$

Таким образом, преимущество симметричного способа нормировки заключается в том, что в нем все компоненты рассматриваются одним и тем же способом; это особенно удобно при изучении концентрированных растворов. Коэффициенты активности (XII.97) имеют простой смысл. Они равны отношению реального парциального давления к тому, которое наблюдалось бы, если бы раствор был идеальным. Таким образом, при использовании симметричного способа нормировки коэффициента активности являются непосредственной мерой отклонения раствора от идеальности.

Из уравнений (XII.41), (XII.93), (XII.94), (XII.97) и (XII.98) следует, что

$$\gamma_1=\gamma^*{}_1=\frac{p_1}{p^0{}_1x_1} \qquad \text{(XII.99)}$$

и

$$\frac{\gamma_2}{\gamma^*{}_2}=\frac{k_2}{p^0{}_2}. \qquad \text{(XII.100)}$$

Поскольку $\gamma^*{}_2\to 1$ при $x_i\to 0$, последнее уравнение означает, что

$$\lim_{x_2\to 0}\gamma_2=\frac{k_2}{p^0{}_2}. \qquad \text{(XII.101)}$$

Поэтому уравнению (XII.100) можно придать вид

$$\frac{\gamma_2}{\gamma^*{}_2}=\lim_{x_2\to 0}\gamma_2 \qquad \text{(XII.102)}$$

или

$$\frac{\gamma^*{}_2}{\gamma_2}=\lim_{x_2\to 0}\gamma_2^{-1}. \qquad \text{(XII.103)}$$

С помощью этих уравнений можно легко переходить от одного способа нормировки к другому. Если, например, мы определили γ_2 как функцию состава, то (XII.102) позволяет нам вычислить величину $\gamma^*{}_2$.

Формулы для давления пара растворителя совершенно аналогичны тем, которые были выведены для растворенных компонен-

тов. Формулы, относящиеся к данному случаю, следующие:

$$p_1 = p^0{}_1 x_1 \gamma_1, \qquad \text{(XII.104)}$$

$$\left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial T}\right)_{p,\, n} = \frac{\Delta h_{1,\, v}}{RT^2}, \qquad \text{(XII.105)}$$

$$\left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial p}\right)_{T,\, n} = \frac{v_1^{(j)}}{RT} \; (j = \mathrm{L},\ \mathrm{S}). \qquad \text{(XII.106)}$$

Подставив в (XII.81) значения коэффициентов активности (XII.96), получим

$$(1 - x_2)\left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial x}\right)_{T,\, p} + x_2 \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial x_2}\right)_{T,\, p} = 0. \qquad \text{(XII.107)}$$

В соответствии с (XII.106)и (XII.89) парциальные давления компонентов зависят от общего давления, но при обычных давлениях возможные изменения p_i с давлением ничтожно малы в связи с малыми значениями v_i. Поэтому (XII.107) практически сводится к уравнению Дюгема — Маргулеса

$$(1 - x_2)\left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial x_2}\right)_T + x_2 \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial x_2}\right)_T = 0, \qquad \text{(XII.108)}$$

в котором постоянной при дифференцировании остается только температура.

Это уравнение, связывающее парциальные давления, справедливо при любых отклонениях от идеальности в растворе. При его выводе допускалось лишь, что газообразная фаза является идеальной газовой смесью и что парциальные молярные объемы компонентов в растворе пренебрежимо малы.

Допустим, что p_1 и p_2 определены экспериментально. Тогда уравнение (XII.108) приводит к простому критерию, с помощью которого можно оценить точность результатов эксперимента. Уравнение (XII.108) можно переписать в виде

$$\frac{dp_1/dx_1}{p_1/x_1} = \frac{dp_2/dx_2}{p_2/x_2}. \qquad \text{(XII.109)}$$

При графической интерпретации полученного результата можно заключить, что dp_2/dx_2 есть наклон касательной к кривой $p_2 \simeq f(x_2)$ в точке x, а $p_2 x_2$ есть наклон прямой, соединяющей точку x с началом координат. К таким же заключениям можно прийти, рассматривая кривую $p_1 = f(x_1)$.

Точка замерзания неидеального раствора. Вывод зависимости точки замерзания от концентрации для неидеальных растворов совершенно аналогичен выводу уравнения (XII.63).

Рассмотрим систему из k компонентов и допустим, что эти компоненты полностью смешиваются в жидком состоянии, но практически не смешиваются в твердом состоянии. При замерзании раствора образуются различные виды кристаллов, причем кристаллы каждого вида состоят практически только из одного компонента, так как образованием твердых растворов мы по условию

пренебрегаем. Раствор, находящийся в равновесии с кристаллами компонента i, называется насыщенным относительно данного компонента, а концентрация i-го компонента в растворе — растворимостью компонента. С точки зрения термодинамики, условие насыщения раствора компонентом i запишется следующим образом:

$$\mu_i^{0\,(S)}(T,\ p) = \mu_i^{(L)}(T,\ p) = \text{const}. \qquad \text{(XII.110)}$$

Отсюда, учтя (XII.6), можем записать

$$\ln (x\gamma)_i^{(L)} = \frac{\mu_i^{0\,(S)}(T,\ p) - \mu_i^{0\,(L)}(T,\ p)}{RT}. \qquad \text{(XII.111)}$$

Дифференцируя обе части уравнения по температуре при постоянном давлении и используя соотношение Гиббса — Гельмгольца, получим

$$\left[\frac{\partial \ln (x\gamma)_i}{\partial T}\right]_p^{(L)} = \frac{h_i^{0\,(L)} - h_i^{0\,(S)}}{RT^2} = \frac{\Delta h^0_{i,m}(T)}{RT^2}, \qquad \text{(XII.112)}$$

где $\Delta h^0_{i,m}(T)$ — теплота плавления i-го вещества при температуре T.

Чтобы точно проинтегрировать это уравнение, необходимо принять во внимание изменение $\Delta h^0_{i,m}$ с температурой, используя уравнение Кирхгофа, которое в рассматриваемом случае будет иметь вид

$$\Delta h^0_{i,m}(T) = \Delta h^0_{i,m} + \int_{T^0_{m,i}}^{T} (c_{p,i}^{0\,(S)} - c_{p,i}^{0\,(L)})\, dT.$$

Для большинства практических целей можно достичь достаточной точности, приняв, что разность $c_{p,i}^{0\,(S)} - c_{p,i}^{0\,(L)}$ постоянна в рассматриваемом температурном интервале. Тогда, интегрируя (XII.112), получим

$$-\ln (x\gamma)_i^{(L)} = \frac{\Delta h^0_{i,m}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0_{i,m}}\right) -$$

$$- \frac{c_{p,i}^{0\,(S)} - c_{p,i}^{0\,(L)}}{R}\left[\ln\left(\frac{T^0_{i,m}}{T}\right) + 1 - \frac{T^0_{i,m}}{T}\right]. \qquad \text{(XII.113)}$$

Разлагая в ряд по степеням $\Delta T/T^0_{i,m}$ (где $\Delta T = T^0_{i,m} - T$) и пренебрегая кубом этой величины, получим

$$-\ln (x\gamma)_i^{(L)} = \frac{\Delta h^0_{i,m}}{RT^{02}_{i,m}}\Delta T + \left(\frac{\Delta T}{T^0_{i,m}}\right)^2\left[\frac{\Delta h^0_{i,m}(T^0_{i,m})}{R} - \frac{c_{p,i}^{0\,(L)} - c_{p,i}^{0\,(S)}}{2R}\right]. \qquad \text{(XII.114)}$$

Если пренебречь величиной $\Delta c^0_{p,i}$ и принять, что теплота плавления $\Delta h^0_{i,m}$ не зависит от температуры, получим

$$-\ln (x\gamma)_i^{(L)} = \frac{\Delta h^0_{i,m}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0_{i,m}}\right). \qquad \text{(XII.115)}$$

Применяя выражение (XII.113) к растворителю и учитывая соотношение (XII.10), можно записать

$$-\Phi \ln x_1^{(L)} = \frac{\Delta h^0_{1,m}}{RT^{02}_{1,m}}\Delta T + \left(\frac{\Delta T}{T^0_{1,m}}\right)^2\left[\frac{\Delta h^0_{1,m}}{R} - \frac{c^{0\,(L)}_{p,1} - c^{0\,(S)}_{p,1}}{2R}\right], \qquad \text{(XII.116)}$$

где Φ — значение осмотического коэффициента в растворе при температуре его замерзания. Это значение для неидеальных растворов отличается от значений при других температурах согласно уравнению (XII.6).

Химическое равновесие в неидеальных растворах. Условие равновесия для химической реакции, протекающей в растворителе, который не принимает в ней участия, определяется уравнением (IX.32). Подставив в это равенство значение μ_i из уравнения (XII.6), легко убедиться, что для закона действия масс в неидеальных растворах справедливо равенство

$$\ln \prod_i (x_i\gamma_i)^{\nu_i} = -\frac{\sum_i \nu_i \mu^0{}_i\,(T,\ p)}{RT} = \ln K_a(T,\ p) \qquad \text{(XII.117)}$$

или

$$\prod_i (x_i\gamma_i)^{\nu_i} = \frac{(x'_1\gamma'_1)^{\nu'_1}(x'_2\gamma'_2)^{\nu'_2}}{(x_1\gamma_1)^{\nu_1}(x_2\gamma_2)^{\nu_2}} = K_a(T,\ p), \qquad \text{(XII.118)}$$

где константа равновесия $K_a(T, p)$ для данных растворителя, температуры и давления постоянна. Равным образом равенство (XII.118) можно переписать в виде

$$\frac{(x'_1)^{\nu'_1}(x'_2)^{\nu'_2}}{(x_1)^{\nu_1}(x_2)^{\nu_2}} = K_a(T,\ p)\frac{(\gamma_1)^{\nu_1}(\gamma_2)^{\nu_2}}{(\gamma'_1)^{\nu'_1}(\gamma'_2)^{\nu'_2}} = K'_x, \qquad \text{(XII.119)}$$

где величина K'_x не будет независима от концентрации.

Зависимость $K_a(T, p)$ от температуры и давления для неидеального раствора согласно (XII.117), (VI.29) и (VI.26) имеет вид

$$\left[\frac{\partial \ln K_a(T,\ p)}{\partial T}\right]_p = \frac{\Delta H^0(j)}{RT^2};\quad \left[\frac{\partial \ln K_a(T,\ p)}{\partial p}\right]_T = -\frac{\Delta V^0(j)}{RT}\ (j = \text{L, S}), \qquad \text{(XII.120)}$$

где ΔH^0 и ΔV^0 — теплота реакции и изменение объема в реакции при стандартных условиях.

В соответствии с (XII.119) имеем

$$\left(\frac{\partial \ln K'_x}{\partial T}\right)_p = \left[\frac{\partial \ln K_a(T,\ p)}{\partial T}\right]_p - \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_p. \qquad \text{(XII.121)}$$

На основе этого уравнения при учете соотношений (XII.76) и (XII.120) получим

$$\left(\frac{\partial \ln K'_x}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H(i)}{RT^2}, \qquad \text{(XII.122)}$$

где ΔH — теплота реакции в данном растворе. Аналогичным образом нетрудно убедиться, что

$$\left(\frac{\partial \ln K'_x}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V(i)}{RT}, \qquad \text{(XII.123)}$$

где ΔV — изменение объема при протекании реакции в данном растворе.

Закон распределения Нернста. Рассматривая, как и ранее, процесс перехода компонента i из одной фазы в другую как химическую реакцию, на основании (IX.32) и (XII.6) при равновесии будем иметь

$$\mu_i^{(\alpha)} - \mu_i^{(\beta)} = \mu_i^{0\,(\alpha)} - \mu_i^{0\,(\beta)} + RT \frac{x_i^{(\alpha)}\gamma_i^{(\alpha)}}{x_i^{(\beta)}\gamma_i^{(\beta)}} =$$

$$= RT \ln K_i(T, p) + RT \ln \frac{x_i^{(\alpha)}\gamma_i^{(\alpha)}}{x_i^{(\beta)}\gamma_i^{(\beta)}}. \qquad \text{(XII.124)}$$

В уравнении (IV.124) введено обозначение

$$\mu_i^{0\,(\alpha)} - \mu_i^{0\,(\beta)} = RT \ln K_i(T, p). \qquad \text{(XII.125)}$$

Отсюда

$$K_i(T, p) = \frac{x_i^{(\beta)}\gamma_i^{(\beta)}}{x_i^{(\alpha)}\gamma_i^{(\alpha)}}, \qquad \text{(XII.126)}$$

где коэффициент распределения $K_i(T, p)$ для данной пары растворителей является функцией только температуры и давления. Уравнение (XII.126) представляет собой общую форму закона распределения Нернста.

Если одна из фаз является крайне разбавленным идеальным раствором, а другая — нет, то уравнение (XII.126) позволяет рассчитать коэффициент активности i в неидеальной фазе.

По аналогии с предыдущим имеем

$$\left[\frac{\partial \ln K_i(T, p)}{\partial T}\right]_p = \frac{h_i^{0\,(\beta)} - h_i^{0\,(\alpha)}}{RT^2} = \frac{L_i^{0\,(\alpha\to\beta)}}{RT^2}, \qquad \text{(XII.127)}$$

$$\left[\frac{\partial \ln K_i(T, p)}{\partial p}\right]_T = -\frac{\Delta V_i^{0\,(\alpha\to\beta)}}{RT}, \qquad \text{(XII.128)}$$

где $L_i^{0\,(\alpha\to\beta)}$ — стандартное изменение энтальпии, а $\Delta V_i^{0\,(\alpha\to\beta)}$ — стандартное изменение объема при переносе 1 моля компонента i из раствора α в раствор β. Величины $L_i^{0\,(\alpha\to\beta)}$ и $\Delta V_i^{0\,(\alpha\to\beta)}$ являются функциями только от T и p и не зависят от состава фаз.

Из уравнения (XII.126) и соотношений (XII.76) и (XII.127) следует также, что

$$\left[\frac{\partial \ln (x_i^{(\beta)}/x_i^{(\alpha)})}{\partial T}\right]_p = \frac{h_i^{(\beta)} - h_i^{(\alpha)}}{RT^2} = \frac{L_i^{(\alpha\to\beta)}}{RT^2}, \qquad \text{(XII.129)}$$

где $L_i^{(\alpha\to\beta)}$ — изменение энтальпии переноса 1 моля компонента из раствора α в раствор β.

Избыточные термодинамические функции. Знать активность и коэффициент активности каждого компонента недостаточно для выяснения причин отклонений реальных растворов от идеального поведения. Поэтому в термодинамике растворов широко используются так называемые избыточные величины термодинамических функций.

Ранее на примере идеальных растворов было введено понятие о термодинамических функциях смешения. Определение этих функций легко распространяется и на неидеальные растворы.

Разность между термодинамической функцией смешения A^M для реального раствора и значением этой функции для идеального раствора $A^M_{\text{ид}}$ при тех же T и p называется избыточной термодинамической функцией. Избыточные термодинамические функции обозначают символом A^E (E — первая буква английского слова excess — избыточный). Таким образом, согласно определению

$$A^E = A^M - A^M_{\text{ид}}. \qquad \text{(XII.130)}$$

Величина A^E представляет собой избыток (положительный или отрицательный) данного термодинамического свойства раствора по отношению к тем же свойствам идеального раствора сравнения, составленного из тех же компонентов. Для чистых компонентов, очевидно, $A^E = 0$.

Для изобарно-изотермического потенциала при смешении компонентов, приводящем к образованию неидеального раствора, вместо (XII.21) следует записать

$$g^M = \sum_{i=1}^{k} x_i \mu_i^M = RT \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i \gamma_i. \qquad \text{(XII.131)}$$

При выводе уравнения (XII.131), как и других избыточных термодинамических функций, используется симметричный способ нормировки. Сравнивая (XII.21) и (XII.131), получаем

$$g^E = g^M - g^M_{\text{ид}} = RT \sum_{i=1}^{k} x_i \ln \gamma_i, \qquad \text{(XII.132)}$$

где g^E — избыточный изобарно-изотермический потенциал. На основании (XII.132) при учете (XII.16) и (XII.17) для двухкомпо-

нентного раствора можно записать

$$\left.\begin{aligned}\mu_1^E &= RT\ln\gamma_1 = g^E - x_2\left(\frac{\partial g^E}{\partial x_2}\right)_{T,p},\\ \mu_2^E &= RT\ln\gamma_2 = g^E + x_1\left(\frac{dg^E}{\partial x_2}\right)_{T,p}.\end{aligned}\right\} \quad \text{(XII.133)}$$

Аналогичные выражения справедливы и для других избыточных термодинамических величин:

$$\left.\begin{aligned}s_1^E &= s^E - x_2\left(\frac{\partial s^E}{\partial x_2}\right)_{p,T},\\ s_2^E &= s^E + x_1\left(\frac{\partial s^E}{\partial x_2}\right)_{p,T};\end{aligned}\right\} \quad \text{(XII.134)}$$

$$\left.\begin{aligned}h_1^E &= h^E - x_2\left(\frac{\partial h^E}{\partial x_2}\right)_{p,T},\\ h_2^E &= h^E + x_1\left(\frac{\partial h^E}{\partial x_2}\right)_{p,T}.\end{aligned}\right\} \quad \text{(XII.135)}$$

Избыточные термодинамические функции легко рассчитываются на основе общетермодинамических соотношений. На основании соотношения (V.30) избыточная энтропия определяется путем дифференцирования (XII.132) по температуре

$$s^E = -RT\sum_{i=1}^{k} x_i\left(\frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial T}\right)_{p,n} - R\sum_{i=1}^{k} x_i\ln\gamma_i. \quad \text{(XII.136)}$$

Избыточная энтальпия определяется путем комбинирования соотношений (XII.132) и (XII.136) на основе уравнения (V.68):

$$h^E = -RT^2\sum_{i=1}^{k} x_i\left(\frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial T}\right)_{p,n}. \quad \text{(XII.137)}$$

Избыточный объем определяется путем дифференцирования (XII.132) по давлению на основании соотношения (V.31):

$$v^E = RT\sum_{i=1}^{k} x_i\left(\frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial p}\right)_{T,n}. \quad \text{(XII.138)}$$

Избыточная внутренняя энергия определяется путем комбинирования соотношений (XII.137) и (XII.138) на основе уравнения (II.16):

$$u^E = -RT\left[T\sum_{i=1}^{k} x_i\left(\frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial T}\right)_{p,n} + p\sum_{i=1}^{k} x_i\left(\frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial p}\right)_{T,n}\right]. \quad \text{(XII.139)}$$

Избыточные термодинамические функции тесно связаны с экспериментально измеряемыми величинами, такими, как давление па-

ра над раствором, теплота смешения при постоянном давлении и др.

На основе анализа соотношений между избыточными термодинамическими функциями наиболее удобно рассматривать реальные растворы и оценивать характер межмолекулярного взаимодействия в них. По характеру отклонений от идеальности раствора можно судить о природе растворов и классифицировать их. При этом целесообразно различать два предельных случая:

1) регулярные растворы, для которых

$$h^E \gg T|s^E| \qquad \text{(XII.140)}$$

и, следовательно,

$$g^E \simeq h^E. \qquad \text{(XII.141)}$$

В этом случае отклонения от идеальности обусловлены главным образом теплотой смешения;

2) атермальные растворы, для которых

$$h_E \ll T|s^E| \qquad \text{(XII.142)}$$

и, следовательно,

$$g^E \simeq -Ts^E. \qquad \text{(XII.143)}$$

В этом случае отклонения от идеальности в значительной мере обусловлены энтропийными изменениями.

§ 4. Концепция регулярного раствора. Квазихимическое приближение

Осуществление анализа фазовых равновесий на строго термодинамической основе возможно двумя методами. Один из них — аналитический — использует дифференциальные уравнения типа уравнения Ван-дер-Ваальса — Сторонкина, а другой — геометрический — дает картину фазовых соотношений с помощью кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала. Оба метода, будучи в принципе абсолютно строгими, не позволяют рассматривать конкретные системы, так как дают только качественную картину фазовых соотношений. Для перехода к численным решениям требуется привлечь модельные представления о характере межмолекулярного взаимодействия в растворах, позволяющие получить конкретную форму выражения термодинамических функций, чтобы определить соотношения между параметрами состояния рассматриваемой системы.

Привлечение моделей, характеризующих строение раствора, дает возможность связать экспериментальные данные с фундаментальными термодинамическими соотношениями и тем самым конкретизировать анализ реальных систем и получить определенную числовую информацию. Естественно, что привлечение любой модели всегда приводит к определенным отклонениям от истины, поскольку любая, даже самая хорошая модель не адекватна реальной картине. В то же время с помощью модельных представлений возможно не только рассчитывать определенные свойства

и сравнивать их с экспериментом, но также высказать важные суждения по поводу определенных отклонений рассматриваемой системы от модели, что тоже дает весьма ценную информацию относительно физико-химической природы фаз, образующих эту систему.

Существенную роль в развитии термодинамического описания фазовых равновесий сыграла модель *регулярного раствора* и ее последующие модификации. Эта модель основана на представлении о независимости энергии системы от характера распределения атомов.

Сам термин «регулярный раствор» впервые был введен Гильдебрандом. Согласно определению Гильдебранда регулярный раствор характеризуется нулевыми значениями избыточного объема и избыточной энтропии смешения, а концентрационная зависимость энтропии определяется так же, как и для идеального раствора, т. е.

$$\left.\begin{aligned} &s^E = 0;\ v^E = 0;\\ &s^M = s^M_{\text{ид}} = -R\sum_i x_i \ln x_i. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XII.144)}$$

Следовательно, для регулярного конденсированного раствора имеем приближенное соотношение

$$g^E \simeq u^E \simeq h^E. \qquad \text{(XII.145)}$$

В настоящее время широко используется подход, получивший название *квазихимического приближения.* Одно из основных допущений квазихимической теории растворов заключается в том, что взаимодействие атомов осуществляется при помощи сил ближнего порядка, т. е. учитывается только энергия взаимодействия соседних атомов. В связи с этим энергия, так же как и энтальпия, может рассматриваться как линейная функция числа различных пар связей.

Допуская полностью неупорядоченное состояние, свободное от упорядочивающего влияния сил протяжения, и пренебрегая изменением объема при образовании раствора, энергию 1 моля раствора, отнесенную к состоянию идеального газа, можно выразить следующим образом:

$$-u = \frac{a_{11}v_1^{0\,2}x^2_1 + 2a_{12}v^0{}_1v^0{}_2x_1x_2 + a_{22}v_2^{0\,2}x^2_2}{x_1v^0{}_1 + x_2v^0{}_2} \qquad \text{(XII.146)}$$

или иначе

$$-u = (x_1v^0{}_1 + x_2v^0{}_2)(a_{11}\Phi^2{}_1 + 2a_{12}\Phi_1\Phi_2 + a_{22}\Phi^2{}_2), \qquad \text{(XII.147)}$$

где a_{ii} — постоянные, эквивалентные константам Ван-дер-Ваальса, деленным на v^2; Φ_i — объемная доля i-го компонента и u — внутренняя энергия раствора.

В выражении (XII.147) величина u может быть заменена на h, поскольку членом pv можно пренебречь. Молярные энтальпии

чистых компонентов 1 и 2 равны $-h^0_1=a_{11}v^0_1$ и $-h^0_2=a_{22}v^0_2$ соответственно.

С учетом этого на основании (XII.147) получим следующее выражение для избыточной энтальпии раствора:

$$h^E=h-x_1h^0_1-x_2h^0_2=(x_1v^0_1+x_2v^0_2)(a_{11}+ \\ +a_{22}-2a_{12})\Phi_1\Phi_2=(x_1v^0_1+x_2v^0_2)A_{12}\Phi_1\Phi_2, \qquad \text{(XII.148)}$$

где

$$A_{12}=a_{11}+a_{22}-2a_{12}. \qquad \text{(XII.149)}$$

Отсюда получаются следующие уравнения для коэффициентов активностей компонентов:

$$\left.\begin{aligned} RT\ln\gamma_1&=A_{12}v^0_1\Phi^2_2,\\ RT\ln\gamma_2&=A_{12}v^0_2\Phi^2_1,\end{aligned}\right\} \qquad \text{(XII.150)}$$

где коэффициент A_{12} может принимать как положительные, так и отрицательные значения в зависимости от того, образование каких пар энергетически более выгодно.

Перепишем (XII.150) в форме, приспособленной для вычислений, допуская, что $v^0_1=v^0_2$:

$$RT\ln\gamma_1=\omega x^2_2, \qquad \text{(XII.151)}$$

$$RT\ln\gamma_2=\omega x^2_1, \qquad \text{(XII.152)}$$

где ω — энергия взаимообмена.

Отметим свойство регулярных растворов, вытекающее из соотношений (XII.144) и (XII.132). Условие $s^E=0$, характеризующее регулярные растворы, означает, что

$$\left.\begin{aligned} \ln\gamma_1&\sim 1/T,\\ \ln\gamma_2&\sim 1/T.\end{aligned}\right\} \qquad \text{(XII.153)}$$

Действительно, s^E равно нулю при любых значениях чисел молей компонентов, т. е.

$$\frac{\partial s^E}{\partial n_1}=0;\quad \frac{\partial s^E}{\partial n_2}=0. \qquad \text{(XII.154)}$$

В соответствии с выражением (V.30) на основании (XII.154) можно записать

$$\frac{\partial^2 g^E}{\partial n_1\partial T}=0;\quad \frac{\partial^2 g^E}{\partial n_2\partial T}=0. \qquad \text{(XII.155)}$$

Отсюда, принимая во внимание выражение (XII.132) и соотношение Гиббса — Дюгема, нетрудно убедиться, что

$$\frac{\partial RT\ln\gamma_1}{\partial T}=0;\quad \frac{\partial RT\ln\gamma_2}{\partial T}=0, \qquad \text{(XII.156)}$$

что эквивалентно выражениям (XII.153). И наоборот, соблюдение (XII.153) означает, что $s^E=0$.

Таким образом, в регулярных растворах логарифм коэффициента активности обратно пропорционален абсолютной температуре.

Из уравнения (XII.132) и соотношений (XII.151) и (XII.152) вытекает, что избыточный термодинамический потенциал при образовании регулярного раствора, а следовательно, и его энтальпия определяются относительно простым выражением

$$g^E \simeq h^E = \omega x_1 x_2. \qquad \text{(XII.157)}$$

Так как избыточная энтропия регулярного раствора принята равной нулю, то в соответствии с уравнением (V.30) из (XII.157) следует, что параметр ω не должен зависеть от температуры.

Поведение некоторых реальных растворов приблизительно удовлетворяет уравнению параболы (XII.157). Однако параболическая форма для h^E или g^E не должна рассматриваться как доказательство того, что раствор регулярен. Действительно, если допустить, что параметр ω линейно зависит от температуры, то тогда будем иметь

$$g^E = (a - bT)\, x_1 x_2. \qquad \text{(XII.158)}$$

Принимая во внимание выражение (V.68) в приложении к избыточным величинам, получим

$$\left.\begin{aligned} h^E &= a x_1 x_2, \\ s^E &= b x_1 x_2, \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XII.159)}$$

т. е. условия (XII.144) не выполняются.

Используя соотношение Гиббса — Дюгема $x_1 d\ln\gamma_1 + x_2 d\ln\gamma_2 = 0$, нетрудно убедиться, что в интервале концентраций, где коэффициент активности растворителя определяется уравнением вида, аналогичного (XII.151), коэффициент активности растворенного вещества

$$RT\ln\gamma_2 = \alpha x_1^2 + I \ldots, \qquad \text{(XII.160)}$$

где I — постоянная интегрирования; α — постоянный параметр.

Очевидно, что система уравнений

$$\left.\begin{aligned} RT\ln\gamma_1 &= \alpha x_2^2, \\ RT\ln\gamma_2 &= \alpha x_1^2 + I \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XII.161)}$$

не идентична системе уравнений (XII.151) и (XII.152).

Из сопоставления уравнений (XII.151), (XII.152) и (XII.161) следует, что если уравнения вида (XII.151) и (XII.152) справедливы для всей концентрационной области от $x_1=0$ до $x_1=1$, то константа интегрирования в (XII.161), очевидно, должна равняться нулю. Однако такое заключение не согласуется с экспериментальными данными для многих реальных систем.

Как уже отмечалось, энтропия регулярного раствора должна быть равна энтропии идеального раствора, и отклонения от иде-

альности обусловлены только тем, что энтальпия смешения не равна нулю. По существу, это допущение основано лишь на предположении о независимости изменения энтропии при образовании смеси от теплового эффекта, что строго выполняется только для идеальных смесей, где H^M равна нулю.

Разница (s^E) даже в тех случаях, когда она составляет незначительную часть от $s^M_{\text{ид}}$, играет существенную роль для многих свойств смесей, так как значение Ts^E обычно того же порядка, что и соответствующие изменения свободной энергии и теплоты образования смеси. Вследствие этого пренебречь величиной s^E (как это принято в теории регулярных растворов) в неидеальных системах нельзя, кроме отдельных случаев.

Казалось бы, регулярные растворы невозможны вообще. Однако в природе не существует таких растворов, которые были бы регулярными при всех температурах, и наоборот, всякий нерегулярный раствор, если только энергия взаимообмена ω не является функцией состава, начиная с некоторой температуры, при которой величину $\omega/2RT$ можно считать малой по сравнению с единицей, становится регулярным. Таким образом, при h^E, отличной от нуля, при достаточно высоких температурах довольно часто оказывается, что

$$s^M_{\text{ид}} \simeq s^M_{\text{реальн}};$$

$$s^M_{i,\text{ид}} \simeq s^M_{i,\text{реальн}}.$$

Следовательно, класс регулярных растворов не так обширен, как предполагалось при введении понятия о регулярных растворах, но такие растворы встречаются чаще, чем можно было бы считать исходя из общих соображений.

РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ

ОСНОВЫ УЧЕНИЯ О ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЯХ

ГЛАВА XIII

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ*

§ 1. Особенности строения поверхности раздела фаз. Адсорбция

Анализ гетерогенных равновесий показывает, что непременным условием их существования является наличие границы раздела фаз. Состояние атомов или молекул на границе отличается от состояния в объеме фаз вследствие нескомпенсированности атомных полей частиц, выходящих на поверхность. Состояние поверхности и поверхностные силы играют существенную роль в тех случаях, когда поверхность сильно развита, например, при раздробленном мелкодисперсном состоянии вещества либо при получении его в виде тонких пленок, когда сфера действия приповерхностных сил соизмерима с толщиной пленок. Следует отметить, что при анализе гетерогенных равновесий предполагается, что каждая фаза во всех ее точках совершенно однородна, т. е. состав ее всюду одинаков. В действительности вблизи поверхности раздела двух фаз это условие не соблюдается и концентрации компонентов отличаются от концентраций в объемах сосуществующих фаз. Например, концентрация газа у поверхности какой-нибудь твердой или жидкой фазы возрастает — *положительная адсорбция*. Обратный случай — уменьшение концентрации какого-либо компонента вблизи поверхности раздела — называют *отрицательной адсорбцией*.

Количество вещества, поглощенное или адсорбированное единицей поверхности раздела, называют поверхностной концентрацией или поверхностной плотностью данного вещества и обозначают буквой *Г*. Эта величина является еще одной переменной, новой по отношению к рассматривавшимся ранее при анализе гетерогенных равновесий. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, а поглощаемое из соседней или окружающей фазы — *абсорбатом*. Явление адсорбции впервые наблюдал шведский ученый Карл Шееле (1773) в Швеции.

---

* Материал данной главы частично заимствован из учебника «Курс физической химии»/ Под ред. Я. И. Герасимова, М., Химия, 1967.

Фонтэна (Франция, 1777) и Ловиц (Россия, 1785) наблюдали поглощение углем газов и органических веществ из растворов. Это явление было использовано М. С. Цветом в Варшаве при анализе смесей в 1903 г. и легло в основу хроматографии и Н. Д. Зелинским для создания противогаза во время первой мировой войны.

Адсорбционные явления на поверхности твердого тела относят к физической адсорбции, если молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность, а силы адсорбции аналогичны силам Ван-дер-Ваальса в реальных газах, или к химической адсорбции, если адсорбируемая молекула образует с твердым телом химическое соединение, что сопровождается обменным взаимодействием, включающим и межионное взаимодействие. Согласно Леннард-Джонсу, потенциальная кривая *1* (рис. 66) характеризует химическую адсорбцию, а кривая *2* — физическую адсорбцию. Видно, что кривая *1* обладает более глубоким минимумом. Равновесные расстояния r_1 и r_2 определяют положение минимума потенциальной энергии. Для физической адсорбции r_1 всегда больше r_2 для химической. Потенциальный барьер, высота которого отождествляется с энергией активации, соответствует точке пересечения кривых *1* и *2*.

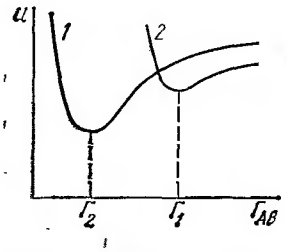

Рис. 66. Потенциальные кривые взаимодействия при химической (*1*) и физической (*2*) адсорбции

Теоретически, рассматривая физическую адсорбцию, полагают, что твердое тело и адсорбат являются двумя независимыми системами. Воздействие адсорбируемой молекулы на решетку твердого тела принимается за слабое возмущение. В случае химической адсорбции адсорбент и адсорбат рассматриваются как единая квантомеханическая система. Разные пути подхода к рассмотрению адсорбционной системы требуют надежных критериев, дающих возможность различать оба типа адсорбции.

§ 2. Изотермы адсорбции газов

При адсорбции газов образуется мономолекулярный слой, толщина которого определяется размерами молекул адсорбата и их ориентацией на поверхности. Согласно общему закону распределения

$$\frac{c_a\gamma_a}{c\gamma} = K, \qquad \text{(XIII.1)}$$

где c_a — концентрация адсорбируемого вещества в адсорбционном слое; γ_a — коэффициент активности адсорбата; c и γ — соответственно концентрация и коэффициент активности данного компонента в окружающем газе. Из (XIII.1) имеем

$$c_a = Kc\frac{\gamma}{\gamma_a}, \qquad \text{(XIII.2)}$$

где K — константа при постоянной температуре, не зависящая от концентрации. При малых значениях c $\gamma \approx 1$ и

$$c_a = K\frac{c}{\gamma_a}. \qquad \text{(XIII.3)}$$

При малых значениях c_a $\gamma_a \approx 1$ и, следовательно,

$$c_a \approx Kc. \qquad \text{(XIII.4)}$$

Для идеальных газов концентрация может быть выражена так:

$$c = \frac{p}{RT}, \qquad \text{(XIII.5)}$$

и, следовательно,

$$c_a = K\frac{p}{RT}, \qquad \text{(XIII.6)}$$

где p — парциальное давление адсорбируемого компонента в окружающем газе. Полное количество адсорбата, приходящегося на 1 г адсорбента,

$$a = V_a c_a, \qquad \text{(XIII.7)}$$

где

$$V_a = S^*\delta, \qquad \text{(XIII.8)}$$

S^* — удельная поверхность адсорбента, δ — толщина адсорбционного слоя.

Количество адсорбата, приходящееся на единицу поверхности адсорбента, определяет поверхностную концентрацию α и составляет

$$\alpha = a/S = \delta c_a. \qquad \text{(XIII.9)}$$

Из уравнений (XIII.4), (XIII.6) и (XIII.7) имеем

$$a = V_a Kc = V_a K(p/RT). \qquad \text{(XIII.10)}$$

Так как удельная поверхность адсорбента и толщина адсорбционного слоя являются постоянными при данной температуре, то $V_a = \text{const}$, и поэтому

$$a = K_a p \qquad \text{(XIII.11)}$$

и в расчете на единицу поверхности

$$\alpha = K_\alpha p, \qquad \text{(XIII.12)}$$

т. е. при малых давлениях газа величина адсорбции пропорциональна концентрации или давлению адсорбата в газовой фазе. Это уравнение аналогично уравнению закона Генри для растворимости газа и называется *уравнением изотермы адсорбции Генри.* Постоянная K в этом уравнении носит название *константы Генри.* Величины a и α определяются только физико-химической природой системы адсорбент — адсорбат и, следовательно, являются физико-химическими константами для данных значений параметров состояния p и T.

Для удобства дальнейших выводов целесообразно ввести поня-

тие степени заполнения поверхности адсорбента данным адсорбатом:

$$\theta = \frac{c_a}{c_{am}} = \frac{a}{a_m} = \frac{\alpha}{\alpha_m}, \qquad \text{(XIII.13)}$$

где индекс m указывает на предельное значение данной величины. Величины в знаменателе выражения (XIII.13) соответствуют плотному заполнению поверхности адсорбента мономолекулярным слоем молекул адсорбата. Выражая закон Генри через θ, получим

$$\theta = \frac{K}{c_{am}} \frac{p}{RT} = \frac{K_a p}{a_m} = \frac{K_\alpha p}{\alpha_m}, \qquad \text{(XIII.14)}$$

Следовательно, заполнение поверхности адсорбента в «области Генри» пропорционально давлению адсорбата в газовой фазе. Число мест на поверхности адсорбента ограничено, и величина c_a в мономолекулярном слое может возрастать до определенного предельного значения c_{am}, при котором все места на поверхности адсорбента заняты. Если, попадая на поверхность, молекула адсорбата теряет способность свободно по ней перемещаться, то адсорбция считается локализованной. Очевидно, хемосорбция локализована, физическая адсорбция, как правило, локализована при низких температурах. Для вывода изотермы локализованной адсорбции рассмотрим равновесие

$$A_m + \square \rightleftarrows (A_m \square), \qquad \text{(XIII.15)}$$

где □ — свободное место на поверхности адсорбента; A_m — молекула газа; $(A_m\square)$ — локализованный адсорбционный комплекс. Если не учитывать взаимодействия между молекулами адсорбата и влияния образовавшихся адсорбционных комплексов на оставшиеся свободные места, то можно записать константу равновесия (XIII.15) при учете (XIII.13) следующим образом:

$$K' = \frac{\alpha}{p\alpha_\square} = \frac{\theta}{p\theta_\square}, \qquad \text{(XIII.16)}$$

где $\alpha_\square$ и $\theta_\square$ — поверхностная концентрация свободных мест и степень заполнения ими поверхности соответственно. Очевидно;

$$\theta_\square = \frac{\alpha_\square}{\alpha_m}. \qquad \text{(XIII.17)}$$

Поскольку сумма занятых и свободных мест (если учитывать, что каждое свободное место может образовать один адсорбционный комплекс) постоянна и равна общему числу мест, то

$$\alpha + \alpha_\square = \alpha_m \qquad \text{(XIII.18)}$$

или

$$\theta + \theta_\square = 1. \qquad \text{(XIII.19)}$$

Подставляя значения $\alpha_\square$ из (XIII.18) или $\theta_\square$ из (XIII.19) в (XIII.16), получим

$$K' = \frac{\alpha}{p(\alpha_m - \alpha)} = \frac{\theta}{p(1-\theta)}. \qquad \text{(XIII.20)}$$

Отсюда имеем

$$\theta = \frac{K'p}{1+K'p}, \qquad \text{(XIII.21)}$$

$$p = \frac{\theta}{K'(1-\theta)}, \qquad \text{(XIII.22)}$$

$$\alpha = \frac{\alpha_m K' p}{1+K'p}, \qquad \text{(XIII.23)}$$

$$a = \frac{a_m K' p}{1+K'p}. \qquad \text{(XIII.24)}$$

Уравнения (XIII.21)—(XIII.24) называются уравнениями изотермы адсорбции Лэнгмюра. В области малых концентраций, когда $K'p \ll 1$, имеем

$$\theta = K'p, \qquad \text{(XIII.25)}$$

$$\alpha = \alpha_m K' p, \qquad \text{(XIII.26)}$$

$$a = a_m K' p. \qquad \text{(XIII.27)}$$

Иначе говоря, в области малых концентраций или давлений уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра переходят в уравнения Генри. Уравнения Лэнгмюра можно привести к линейному виду

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_m K'} + \frac{1}{a_m} p, \qquad \text{(XIII.28)}$$

или

$$\frac{\alpha}{p} = K'\alpha_m - K'\alpha, \qquad \text{(XIII.29)}$$

или

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m K'} \frac{1}{p}. \qquad \text{(XIII.30)}$$

Следовательно, графическое изображение указанных зависимостей в координатах $(p/a) - p$ или $(\alpha/p) - \alpha$ или $1/a - 1/p$ дает прямые линии, по наклону которых и отрезкам, отсекаемым на осях ординат, можно определить константы уравнения Лэнгмюра K', α_m и a_m. Величину a_m, соответствующую количеству адсорбата, покрывающего адсорбент монослоем, называют емкостью монослоя. Зная эту величину, можно определить удельную поверхность адсорбента S^*, если известна площадь, занимаемая молекулой адсорбата ω_m. Очевидно,

$$S^* = a_m N_A \omega_m, \qquad \text{(XIII.31)}$$

где N_A — постоянная Авогадро.

Зная величину S^*, можно определить поверхностную концентрацию

$$\alpha = a/S^* \qquad \text{(XIII.32)}$$

и степень заполнения поверхности

$$\theta = \alpha/\alpha_m = \alpha\omega_m \qquad \text{(XIII.33)}$$

(при выражении α через число молекул на единицу поверхности).

Константа адсорбционного равновесия K' в полном соответствии с учением о химическом равновесии определяется из уравнения

$$\Delta F^0 = \Delta U^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K'. \qquad \text{(XIII.34)}$$

Потенцируя это выражение, получаем

$$K' = \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta U^0}{RT}\right). \qquad \text{(XIII.35)}$$

Принимая во внимание равенство (III.6), имеем

$$\bar{Q} = -\Delta U^0 > 0, \qquad \text{(XIII.36)}$$

где $\bar{Q}$ — теплота адсорбции. Учитывая неравенство (XIII.36), уравнение (XIII.35) можно переписать следующим образом:

$$K' = g \exp(\bar{Q}/RT), \qquad \text{(XIII.37)}$$

где g — так называемый энтропийный множитель.

Очевидно, с ростом температуры величина K' уменьшается. Поэтому при повышении температуры уменьшается заполнение поверхности.

Для случая адсорбции из смеси газов можно представить процесс в виде соответствующего числа адсорбционных равновесий типа (XIII.16). Например, для случая двухкомпонентной смеси имеем

$$K'_1 = \frac{\theta_A}{p_1(1 - \theta_A - \theta_B)}, \qquad \text{(XIII.38)}$$

$$K'_2 = \frac{\theta_B}{p_2(1 - \theta_A - \theta_B)}, \qquad \text{(XIII.39)}$$

где θ_A и θ_B — степени заполнения поверхности адсорбента компонентами A и B.

Из уравнений (XIII.38) и (XIII.39) следует, что

$$\frac{\theta_A}{\theta_B} = \frac{K'_1 p_1}{K'_2 p_2}. \qquad \text{(XIII.40)}$$

Определяя из (XIII.40) θ_B и подставляя его в (XIII.38), получаем после соответствующих преобразований уравнение изотермы адсорбции для компонента A

$$\theta_A = \frac{K'_1 p_1}{1 + K'_1 p_1 + K'_2 p_2}, \qquad \text{(XIII.41)}$$

а для компонента B

$$\theta_B = \frac{K'_2 p_2}{1 + K'_1 p_1 + K'_2 p_2}. \qquad \text{(XIII.42)}$$

Следовательно, адсорбция из бинарной смеси увеличивается с увеличением парциального давления соответствующего компонента. В случае многокомпонентной смеси

$$\theta_i = \frac{K'_i p_i}{1 + K_1 p_1 + K_2 p_2 + \cdots + K_i p_i + \cdots}. \qquad \text{(XIII.43)}$$

§ 3. Полимолекулярная адсорбция паров

Адсорбция паров отличается от адсорбции газов тем, что она характеризует переход к объемной конденсации при предельном давлении, равном давлению насыщенного пара жидкости, т. е.

$$p=p_s. \qquad \text{(XIII.44)}$$

При этих условиях величина адсорбции паров жидкостей, смачивающих твердое тело, оказывается бесконечной. По мере приближения p к p_s рост адсорбции с повышением давления должен увеличиваться. Адсорбционный слой при этом утолщается, и в момент достижения условия (XIII.44) наступает объемная конденсация, в результате чего адсорбция становится полимолекулярной, а на изотерме адсорбции появляется точка перегиба (рис. 67). Начальный участок соответствует уравнению Лэнгмюра.

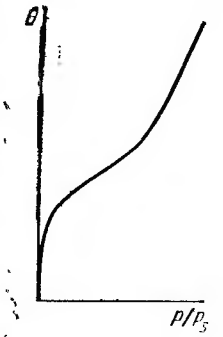

Рис. 67. Типичная изотерма полимолекулярной адсорбции пара

Подход к анализу полимолекулярной адсорбции основан на предположении о том, что при адсорбции пара его молекулы, попадая на занятые места, образуют кратные адсорбционные комплексы (рис. 68). По мере приближения к условию (XIII.44) число свободных мест уменьшается, далее растет, а затем уменьшается число единичных адсорбционных комплексов, затем двойных, тройных комплексов и т. д.

При теоретической оценке процесса адсорбции пара взаимодействием между молекулами адсорбата вдоль адсорбционного слоя можно пренебречь, а в случае образования единичных комплексов справедливы те же допущения, что и при выводе уравнения Лэнгмюра для адсорбции в первом слое. В соответствии с этим полимолекулярную адсорбцию пара на однородной поверхности можно рассматривать как серию квазихимических реакций типа

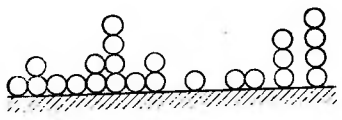
Рис. 68. Схема полимолекулярной адсорбции по теории БЭТ

$$П+□ \rightleftarrows A_I \qquad \text{(XIII.45)}$$

$$П+A_I \rightleftarrows A_{II} \qquad \text{(XIII.46)}$$

$$П+A_{II} \rightleftarrows A_{III} \qquad \text{(XIII.47)}$$

где A_I, A_{II}, A_{III} — единичные, двойные и тройные адсорбционные комплексы соответственно.

Общая величина адсорбции с учетом кратности каждого комплекса

$$a=a_m(\theta'+2\theta''+3\theta'''+\ldots), \qquad \text{(XIII.48)}$$

где a_m — емкость одного плотного слоя, а θ', θ'', θ''' — доли поверхности, покрытые единичными, двойными и тройными комплексами соответственно.

В соответствии с принятыми обозначениями выражения для констант равновесия реакций (XIII.45)—(XIII.47) будет иметь вид

$$K_1=\frac{\theta'}{p\theta_\square};\quad K_2=\frac{\theta''}{p\theta'};\quad K_3=\frac{\theta'''}{p\theta''},\qquad \text{(XIII.49)}$$

где $\theta_\square$ — доля свободной поверхности.

При сопоставлении абсолютных значений констант (XIII.49) важно подчеркнуть, что константа K_1, как правило, значительно больше, чем K_{II}, поскольку взаимодействие между адсорбентом и адсорбатом резко уменьшается с ростом расстояния.

В то же время разница между константами K_{II} и K_{III} существенно меньше, и поэтому в первом приближении можно записать

$$K_{II}\simeq K_{III}\simeq\ldots\simeq K_L,\qquad \text{(XIII.50)}$$

где K_L — константа равновесия пар — жидкость или константа конденсации.

Из теории химического равновесия мы знаем, что

$$K_L=1/p_S.\qquad \text{(XIII.51)}$$

При учете сделанных допущений из уравнений (XIII.49) следует:

$$\theta''=K_{II}p\theta'=K_Lp\theta'=\frac{p}{p_S}\theta',\qquad \text{(XIII.52)}$$

$$\theta'''=K_{III}p\theta''=(K_Lp)^2\theta'=\left(\frac{p}{p_S}\right)^2\theta',\qquad \text{(XIII.53)}$$

$$\theta''''=K_{IV}p\theta'''=(K_Lp)^3\theta'=\left(\frac{p}{p_S}\right)^3\theta'\qquad \text{(XIII.54)}$$

и т. д. Подставляя полученные выражения в уравнение (XIII.48), получаем

$$a=a_mK_1p\theta_\square\left[1+2\frac{p}{p_S}+3\left(\frac{p}{p_S}\right)^2+\ldots\right].\qquad \text{(XIII.55)}$$

В то же время суммарное заполнение первого слоя

$$\theta_\square+\theta'+\theta''+\theta'''+\ldots=\theta_\square\left\{1+K_1p\left[1+\frac{p}{p_S}+\left(\frac{p}{p_S}\right)^2+\ldots\right]\right\}=1.\qquad \text{(XIII.56)}$$

Сумма членов убывающей геометрической прогрессии

$$1+\frac{p}{p_S}+\left(\frac{p}{p_S}\right)^2+\left(\frac{p}{p_S}\right)^3+\ldots=\frac{1}{1-p/p_S}.\qquad \text{(XIII.57)}$$

Очевидно, ряд, заключенный в квадратные скобки уравнения (XIII.55), представляет собой производную ряда (XIII.57) по p/p_s. Следовательно,

$$1+2\frac{p}{p_S}+3\left(\frac{p}{p_S}\right)^2+\ldots=\frac{1}{\left(1-\frac{p}{p_S}\right)^2}.\qquad \text{(XIII.58)}$$

Подставляя выражение (XIII.58) в (XIII.55), получаем

$$a = a_m \frac{K_I p \theta_\square}{(1 - p/p_S)^2}, \qquad \text{(XIII.59)}$$

Из уравнений (XIII.56) и (XIII.57) следует, что

$$\theta_\square = \frac{1}{1 + \frac{K_I p}{1 - p/p_S}} = \frac{1 - p/p_S}{1 + K_I p - p/p_S}. \qquad \text{(XIII.60)}$$

Подставляя значение $\theta_\square$ из (XIII.60) в (XIII.59), получим

$$a = \frac{a_m K_I p}{(1 - p/p_S)(1 + K_I p - p/p_S)}. \qquad \text{(XIII.61)}$$

Выражая давление через относительную величину p/p_s, т. е. принимая

$$p = p_S \frac{p}{p_S} = \frac{1}{K_L} \frac{p}{p_S}, \qquad \text{(XIII.62)}$$

и обозначая отношения констант через K:

$$K = \frac{K_I}{K_L}, \qquad \text{(XIII.63)}$$

получаем окончательные выражения для полимолекулярной адсорбции:

$$a = \frac{a_m k (p/p_S)}{(1 - p/p_S)[1 + (k - 1)(p/p_S)]} \qquad \text{(XIII.64)}$$

или

$$a = \frac{a_m k (p/p_S)}{(1 - p/p_S)[1 + (k - 1)(p/p_S)]} \qquad \text{(XIII.65)}$$

и, наконец,

$$\theta = \frac{k (p/p_S)}{(1 - p/p_S)[1 + (k - 1)(p/p_S)]}. \qquad \text{(XIII.66)}$$

Уравнения полимолекулярной адсорбции были получены Брунауэром, Эмметтом и Теллером и носят название уравнений БЭТ.

В соответствии с уравнениями (XIII.35) и (XIII.37)

$$K_1 = g' \exp(\bar{Q}_1 / RT), \qquad \text{(XIII.67)}$$

где $\bar{Q}_1$ — теплота адсорбции в первом слое. По уравнению Клаузиуса — Клапейрона

$$K_L = g_L \exp(L/RT), \qquad \text{(XIII.68)}$$

где g_L — энтропийный множитель, а L — теплота коиденсации. Подставляя значения K_I и K_L из (XIII.67) и (XIII.68) в (XIII.63),

получим

$$k=g\exp[(\bar{Q}_1-L)/RT], \qquad \text{(XIII.69)}$$

где

$$g=g'/g_L. \qquad \text{(XIII.70)}$$

Таким образом, при адсорбции паров играет роль разность между полной теплотой адсорбции в первом слое и теплотой конденсации $(\bar{Q}_1-L)$ или так называемая чистая теплота адсорбции.

При малых значениях p/p_S и $k\gg1$ уравнение БЭТ переходит в уравнение Лэнгмюра, поскольку притяжение адсорбат — адсорбент при выводе БЭТ во внимание не принималось. Следовательно, чем больше энергия взаимодействия адсорбент — адсорбат в сравнении с таковой для системы адсорбат — адсорбат, тем лучше выполняется уравнение БЭТ.

Иными словами, уравнение БЭТ хорошо выполняется при больших значениях чистой теплоты адсорбции $(\bar{Q}_1-L)$.

Уравнение БЭТ (XIII.64) содержит только одну константу равновесия k, поэтому его очень удобно применять для определения емкости монослоя. Если неизвестна поверхность адсорбента S^*, то, определив емкость монослоя на адсорбенте, можно вычислить удельную поверхность адсорбента по уравнению (XIII.31). Для определения констант k и a_m уравнение (XIII.64) целесообразно привести к линейной форме:

$$\frac{p/p_S}{a(1-p/p_S)}=\frac{1}{a_mk}+\frac{k-1}{a_mk}\frac{p}{p_S}. \qquad \text{(XIII.71)}$$

Следовательно, если представить изотерму адсорбции в координатах

$$\frac{p/p_S}{a(1-p/p_S)}=Y=f(p/p_S),$$

то в соответствии с уравнением (XIII.71) она будет прямой. Из наклона этой прямой и отрезка, отсекаемого на оси ординат, можно определить константы a_m и k.

Для определения удельной поверхности S^* обычно пользуются построением изотерм адсорбции паров простых веществ N_2, Ar, Kr при низких температурах. Эти вещества отличаются большими значениями константы k. За стандарт принимается величина ω_m, т. е. площадь, занимаемая одной молекулой азота, адсорбированной при 78 К графитированной сажей. При этих условиях $\omega_m=0{,}162$ нм^2.

Определяя с помощью стандартного пара удельную поверхность S^*, решают и обратную задачу, т. е. определение величины ω_m для любого адсорбата путем построения изотермы адсорбции его пара с последующим определением емкости монослоя a_m из графика, построенного в координатах $Y-p/p_S$.

В области значений $p/p_S>(0{,}3\div0{,}5)$ уравнение БЭТ обычно не выполняется, поскольку при этом начинает существенно сказываться разница в значениях констант $K_П$ и $K_{ПП}$ и т. д.

При малых значениях чистых теплот адсорбции ($\bar{Q}$—L) константа k в уравнении БЭТ мала. При значениях $k<2$ уравнение БЭТ описывает вогнутую изотерму адсорбции. Следует подчеркнуть, что при малых энергиях взаимодействия адсорбат — адсорбент нельзя пренебрегать взаимодействием между молекулами адсорбата. При этом изотерма адсорбации имеет более сложный вид.

§ 4. Термодинамическое равновесие поверхностного слоя с объемными фазами

Условия термодинамического равновесия адсорбционного слоя конечной толщины с соприкасающимися объемными фазами по существу определяются общими условиями гетерогенного равновесия.

Рассмотрим неоднородный слой с поверхностью s между двумя объемными фазами, обозначенными одним и двумя штрихами (рис. 69). Толщина этого слоя τ. Толщины его по обе стороны границы раздела, соответственно τ' и τ'', определяются таким образом, что за их пределами фазы совершенно однородны. Очевидно, $\tau=\tau'+\tau''$. Величина τ относительно невелика, поскольку отличие молекулярных сил у поверхности раздела от молекулярных сил внутри объемных фаз, определяющее неоднородность поверхностного слоя, быстро падает по мере удаления от поверхности. Толщина поверхностного слоя τ выбирается таким образом, чтобы он стал практически автономным, т. е. мог находиться отдельно от объемных фаз. Такое представление позволяет применить к «поверхностной» фазе общие уравнения гетерогенного равновесия.

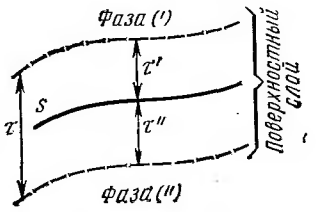

Рис. 69. Схема поверхностного слоя между двумя однородными фазами

Общим условием равновесия любой замкнутой однородной системы при постоянстве общей энтропии, общего объема и общей массы каждого из компонентов является минимальное значение ее внутренней энергии (см. гл. IX). Для замкнутой системы двух объемных фаз и поверхностного слоя между ними, рассматриваемого как «поверхностная фаза», условие равновесия определится из выражения

$$d(U'+U''+U^{(\sigma)})_{S,\,(V),\,n_i}=0, \qquad \text{(XIII.72)}$$

где U' и U'' — внутренние энергии объемных фаз, а $U^{(\sigma)}$ — внутренняя энергия поверхностного слоя между ними. Индекс (V) указывает на неизменность границ системы. Заметим, что это условие, строго говоря, отличается от условия постоянства объема системы.

Изменение внутренней энергии соприкасающихся со слоем s объемных фаз можно записать в соответствии с объединенным уравнением первого и второго начал термодинамики следующим

образом:

$$dU' = T'dS' - p'dV' + \sum_i \mu'_i dn'_i, \qquad \text{(XIII.73)}$$

$$dU'' = T''dS'' - p''dV'' + \sum_i \mu''_i dn''_i. \qquad \text{(XIII.74)}$$

Упростим вначале задачу, заменив поверхностный слой конечной толщины идеализированной, бесконечно тонкой поверхностью раздела, отделяющей обе объемные фазы, которую будем просто называть поверхностью.

Предположим, что положение поверхности раздела фиксировано, следовательно,

$$dV' = dV'' = 0. \qquad \text{(XIII.75)}$$

Тогда внутренняя энергия поверхностного слоя и объемных фаз будет зависеть от энтропии и мольных количеств образующих компонентов n_i. Следовательно, можно записать

$$\left.\begin{aligned} dU^{(\sigma)} &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)^{(\sigma)}_{V,\, n_i} dS^{(\sigma)} + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)^{(\sigma)}_{V,\, S,\, n_{j\neq i}} dn_i^{(\sigma)}, \\ dU' &= T'dS' + \sum_i \mu'_i dn'_i, \\ dU'' &= T''dS'' + \Sigma \mu''_i dn''_i, \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XIII.76)}$$

где $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)^{(\sigma)}_{(V),\, n_i} = T^{(\sigma)}$, $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)^{(\sigma)}_{(V),\, S,\, n_{j\neq i}} = \mu_i^{(\sigma)}$

являются факторами интенсивности. Суммируя согласно (XIII.72) значения dU', dU'' и $dU^{(\sigma)}$ и приравнивая сумму нулю, получим условия минимума внутренней энергии и, следовательно, условие равновесия:

$$\begin{aligned} &T'dS' + \mu'_1 dn'_1 + \mu'_2 dn'_2 + \ldots + \mu'_i dn'_i + \ldots + T''dS'' + \\ &+ \mu''_1 dn''_1 + \mu''_2 dn''_2 + \ldots + \mu''_i dn''_i + \ldots + T^{(\sigma)} dS^{(\sigma)} + \\ &+ \mu_1^{(\sigma)} dn_{(1)}^{(\sigma)} + \mu_{(2)}^{(\sigma)} dn_2^{(\sigma)} + \ldots + \mu_i^{(\sigma)} dn_i^{(\sigma)} + \ldots = 0. \end{aligned} \qquad \text{(XIII.77)}$$

Учитывая, что система является замкнутой, общие значения объема, энтропии и количества компонентов постоянны и, следовательно,

$$dV' + dV'' = 0, \qquad \text{(XIII.78)}$$

$$dS' + dS'' + dS^{(\sigma)} = 0, \qquad \text{(XIII.79)}$$

$$\left.\begin{aligned} dn'_1 + dn''_1 + dn_1^{(\sigma)} &= 0, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots & \\ dn'_i + dn''_i + dn_i^{(\sigma)} &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XIII.80)}$$

К этим условиям следует добавить условие (XIII.75).

Учитывая уравнения (XIII.79) и (XIII.80), общее условие равновесия (XIII.77) можно свести к следующим частным требованиям. Для обращения в нуль суммы величин, входящих в первый столбец равенства (XIII.77), необходимо и достаточно, чтобы

$$T' = T'' = T^{(\sigma)}, \tag{XIII.81}$$

т. е. температуры сосуществующих фаз и промежуточного слоя должны быть одинаковыми. При соблюдении условия (XIII.80) для обращения в нуль суммы второго и последнего столбцов в выражении (XIII.77) необходимо и достаточно, чтобы

$$\left.\begin{aligned} \mu'_1 &= \mu''_1 = \mu_1^{(\sigma)}, \\ &\cdots\cdots\cdots \\ \mu'_i &= \mu''_i = \mu_i^{(\sigma)}, \end{aligned}\right\} \tag{XIII.82}$$

т. е. химические потенциалы компонентов в сосуществующих фазах и в поверхностном слое должны быть одинаковыми. Таким образом, условия (XIII.81) и (XIII.82), соответствующие условиям термического и химического равновесий для системы из двух фаз с промежуточным слоем, полностью аналогичны соответствующим условиям равновесия объемных однородных фаз. Следует подчеркнуть, что наличие промежуточного слоя определяет избыточные значения энергии, энтропии и числа молей компонентов, которые, собственно, и характеризуют его состояние как отличное от состояния объемных фаз. Эти избыточные величины могут иметь различные знаки, т. е. быть как положительными, так и отрицательными. Обозначим избыточные значения внутренней энергии, энтропии и концентрации через $U^{(\sigma)}$, $S^{(\sigma)}$ и $n_i^{(\sigma)}$ Согласно определению их можно выразить через соответствующие разности:

$$U^{(\sigma)} = U - U' - U'', \tag{XIII.83}$$

$$S^{(\sigma)} = S - S' - S'', \tag{XIII.84}$$

$$n_i^{(\sigma)} = n_i - n'_i - n''_i. \tag{XIII.85}$$

Эти избыточные величины являются полной поверхностной энергией, полной поверхностной энтропией и избытком числа молей компонентов в слое соответственно.

Если представим теперь, что объем V' заполнен целиком веществом фазы ($'$), а объем V'' — веществом фазы ($''$), то для рассматриваемого случая, когда $V = V' + V''$, соотношение (XIII.83) можно переписать в виде

$$U^{(\sigma)} = U - U' - U'' = U - u_V^{(')} V + (u_V^{(')} - u_V^{('')}) V', \tag{XIII.86}$$

где u_V — плотность энергии в объемной фазе. Аналогичные выражения можно получить и для других избыточных величин. Поскольку плотности энергии, энтропии и компонентов в сосуществу-

ющих фазах имеют, строго говоря, различные значения, из формулы (XIII.86) следует, что величина $U^{(\sigma)}$ (аналогично и величины $S^{(\sigma)}$ и $n_i^{(\sigma)}$) помимо физического состояния определяется и выбором положения разделяющей поверхности.

При изменении поверхности раздела s по величине и положению имеет место дополнительное изменение полной поверхностной энергии, т. е. в уравнение (XIII.6) следует ввести еще одну составляющую, характеризующую это изменение.

В общей форме это выглядит следующим образом:

$$dU^{(\sigma)} = TdS^{(\sigma)} + \sum_i \mu_i dn_i^{(\sigma)} + \left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)^{(\sigma)}_{S,\,(V),\,n_i} ds^{(\sigma)} . \qquad \text{(XIII.87)}$$

В этом выражении

$$\left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)^{(\sigma)}_{S\,(V),\,n_i} = \sigma, \qquad \text{(XIII.88)}$$

где σ — фактор интенсивности, аналогичный давлению в объемной фазе, который называется поверхностным натяжением.

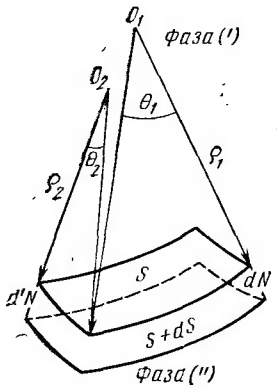

Рис. 70. Схема смещения элемента поверхности s по нормали N

Смещение поверхности s вызывает изменение объема соседних слоев в сосуществующих фазах (′) и (″) на dV' и dV''. Однако поскольку объем системы остается постоянным, то в соответствии с условием (XIII.78)

$$dV'' = -dV'. \qquad \text{(XIII.89)}$$

В соответствии с уравнениями (XIII.73) и (XIII.74) эти изменения объема приведут к дополнительным изменениям внутренней энергии равновесных фаз (′) и (″) на величины $(-p'dV')$ и $(-p''dV'')$. Общее изменение энергии, связанное со смещением поверхности s, при равновесии равно нулю. Отсюда условие механического равновесия системы из двух фаз и промежуточного слоя между ними

$$dU = -p'dV' - p''dV'' + \sigma dS^{(\sigma)} = 0 \qquad \text{(XIII.90)}$$

или, учитывая (XIII.89),

$$(p' - p'')\,dV' = \sigma ds^{(\sigma)} . \qquad \text{(XIII.91)}$$

Это выражение означает, что в случае возможного изменения поверхностного раздела s статические давления в объемных фазах не равны друг другу.

Изменения объема dV' и поверхности ds зависят друг от друга. Для выяснения этой зависимости рассмотрим элемент поверхности раздела (рис. 70):

$$s = \rho_1\theta_1\rho_2\theta_2, \qquad \text{(XIII.92)}$$

где ρ_1 и ρ_2 — главные радиусы кривизны, а θ_1 и θ_2 соответствующие углы. Центры кривизны лежат в пределах фазы ($'$). Увеличение объема V' на dV' можно выразить через смещение на dN элемента поверхности раздела фаз s по нормали N:

$$dV'=-dV''=sdN. \qquad \text{(XIII.93)}$$

Соответствующее значение поверхности ds можно найти по разности величины поверхности в смещенном и начальном положении; поскольку в смещенном положении значение поверхости $s+ds$, то

$$ds=(\rho_1+dN)\theta_1(\rho_2+dN)\theta_2-\rho_1\theta_1\rho_2\theta_2 \qquad \text{(XIII.94)}$$

или

$$ds=[(\rho_1+\rho_2)dN+(dN)^2]\,\theta_1\theta_2. \qquad \text{(XIII.95)}$$

Пренебрегая бесконечно малой величиной второго порядка и вводя в выражение (XIII.95) значение $\theta_1\theta_2$ из (XIII.92), получим

$$ds=s\left(\frac{1}{\rho_1}+\frac{1}{\rho_2}\right)dN \qquad \text{(XIII.96)}$$

или

$$ds=s(k_1+k_2)dN, \qquad \text{(XIII.97)}$$

где k_1 и k_2 — главные кривизны поверхности s. Подставляя значение ds из (XIII.97) в (XIII.91) и учитывая выражение (XIII.93), получим

$$p'-p''=\sigma(k_1+k_2). \qquad \text{(XIII.98)}$$

Уравнение (XIII.98) справедливо при условии, что центры кривизны лежат в пределах фазы ($'$). Если центры кривизны лежат в пределах фазы ($''$), то справедливо

$$p''-p'=\sigma(k_1+k_2). \qquad \text{(XIII.99)}$$

Величина $(p''-p')$ в случае сферической поверхности называется поверхностным давлением или давлением Лапласа. Уравнения (XIII.98) и (XIII.99) показывают, что разность статических давлений в смежных фазах равна произведению межфазного поверхностного натяжения на кривизну поверхности. Очевидно, для плоской поверхности

$$p''=p', \qquad \text{(XIII.100)}$$

поскольку при этом

$$k_1=k_2=0. \qquad \text{(XIII.101)}$$

Частными случаями применения уравнений (XIII.98) и (XIII.99) являются: а) определение давления внутри сферического пузырька; б) капиллярное поднятие жидкости. В первом случае на осно-

вании (XIII.98) имеем

$$p_{\text{вн}} - p_L = \frac{2\sigma}{r}, \qquad \text{(XIII.102)}$$

$$p_L - p_{\text{нар}} = \frac{2\sigma}{r + dr}. \qquad \text{(XIII.103)}$$

Пренебрегая величиной dr, которая мала по сравнению с r, из уравнения (XIII.102) и (XIII.103) получаем

$$p_{\text{вн}} - p_{\text{нар}} = \frac{4\sigma}{r}, \qquad \text{(XIII.104)}$$

где r — радиус сферы. Из уравнения (XIII.104) следует, что давление внутри пузырька больше внешнего давления на величину $4\sigma/r$. Чем меньше размер пузырька, тем выше внутреннее давление. При размерах пузырька, отвечающих размеру коллоидных частиц, т. е. $(10^{-4} \div 10^{-6})$ см, разность давлений доходит до миллиона гектопаскалей.

Во втором случае центр кривизны поверхности, разделяющей газ [фаза (′)] и жидкость [фаза (″)] в капилляре, может лежать как в газовой, так и в жидкой фазе. Если центр кривизны располагается в газовой фазе, то на основании (XIII.98), принимая во внимание соотношение

$$p' - p'' = (\sigma'' - \sigma')gh, \qquad \text{(XIII.105)}$$

имеем

$$\sigma = \frac{(\sigma' - \sigma'')\, grh}{2\cos\theta} \cong \frac{\delta'' grh}{2\cos\theta}, \qquad \text{(XIII.106)}$$

где θ — угол смачивания; g — ускорение силы тяжести; δ' и δ'' — плотности газа и жидкости; h — высота капиллярного поднятия. Из этого выражения, зная радиус капилляра и экспериментально находя высоту капиллярного поднятия, можно определить поверхностное натяжение.

Если центр кривизны лежит в жидкой фазе (случай несмачивающей жидкости), то $\cos\theta$ и величина h становятся отрицательными.

§ 5. Классические термодинамические соотношения для поверхностного слоя. Адсорбционная формула Гиббса. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества

Полная поверхностная энергия слоя на основании (XIII.87) и (XIII.88) является однородной функцией первой степени факторов емкости $S^{(\sigma)}$, $s^{(\sigma)}$ и $n_i^{(\sigma)}$. Следовательно, мы можем записать

$$U^{(\sigma)} = TS^{(\sigma)} + \sum_i \mu_i n_i^{(\sigma)} + \sigma s^{(\sigma)}. \qquad \text{(XIII.107)}$$

Для полного дифференциала $U^{(\sigma)}$ на основании (XIII.107) можно записать

$$dU^{(\sigma)} = TdS^{(\sigma)} + S^{(\sigma)}\,dT + \sigma ds^{(\sigma)} + s^{(\sigma)}d\sigma + \sum_i \mu_i dn_i^{(\sigma)} + \Sigma n_i^{(\sigma)} d\mu_i. \quad \text{(XIII.108)}$$

Это выражение совместимо с уравнением (XIII.87) при условии

$$S^{(\sigma)}dT + s^{(\sigma)}d\sigma + \sum_i n_i^{(\sigma)} d\mu_i = 0. \quad \text{(XIII.109)}$$

Следовательно, при постоянной температуре согласно (XIII.109) имеем

$$s^{(\sigma)}d\sigma + \sum_i n_i^{(\sigma)} d\mu_i = 0. \quad \text{(XIII.110)}$$

Уравнения (XIII.107) и (XIII.109) получены Гиббсом и являются фундаментальными термодинамическими соотношениями для межфазного поверхностного слоя. Поскольку величины, входящие в уравнения (XIII.107) и (XIII.109), зависят от значения поверхности раздела, то целесообразно рассматривать абсолютные величины, отнесенные к единице поверхности:

$$u_\sigma = U^{(\sigma)}/s, \quad \text{(XIII.111)}$$

$$s_\sigma = S^{(\sigma)}/s, \quad \text{(XIII.112)}$$

$$\Gamma_i = n_i^{(\sigma)}/s. \quad \text{(XIII.113)}$$

Величина Γ_i, введенная Гиббсом, есть избыток числа молей i-го компонента в объеме поверхностного слоя площадью $s=1$ по сравнению с числом молей в том же объеме, если бы смежные фазы переходили одна в другую без изменения плотности. Эта величина называется абсолютной величиной адсорбции i-го компонента у данной поверхности. Для определения направленности адсорбционных процессов и устойчивости образующихся слоев целесообразно определить избыточную свободную энергию Гельмгольца поверхностного слоя или свободную поверхностную энергию Гельмгольца. В соответствии с уравнением (XIII.107) можно записать

$$F^{(\sigma)} = U^{(\sigma)} - TS^{(\sigma)} = \sigma s + \sum_i \mu_i n_i^{(\sigma)}. \quad \text{(XIII.114)}$$

Из этого уравнения при учете (XIII.109) имеем

$$dF^{(\sigma)} = -S^{(\sigma)}dT + \sigma ds^{(\sigma)} + \sum_i \mu_i dn_i^{(\sigma)}. \quad \text{(XIII.115)}$$

При постоянстве T и n_i на основании (XIII.115) имеем

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)^{(\sigma)}_{T,\, n_i^{(\sigma)}}. \qquad \text{(XIII.116)}$$

Отсюда можно заключить, что межфазное поверхностное натяжение представляет собой свободную поверхностную энергию Гельмгольца единицы поверхности при постоянных T, V и постоянной концентрации слоя. Иначе поверхностное натяжение можно рассматривать как силу, действующую на единицу длины контура поверхности раздела фаз. Из уравнений (XIII.110) и (XIII.112) следует, что при постоянной температуре для единицы поверхности изменение поверхностного натяжения определяется следующим выражением:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \qquad \text{(XIII.117)}$$

Это уравнение и есть известная адсорбционная формула Гиббса. Свободная поверхностная энергия Гельмгольца слоя с площадью, равной единице, согласно (XIII.114) определится выражением

$$F_\sigma = \sigma + \sum_i \mu_i \Gamma_i. \qquad \text{(XIII.118)}$$

Если рассматривать систему из двух практически нерастворимых друг в друге компонентов, один из которых образует жидкую, а другой газовую фазу, то адсорбционное уравнение Гиббса (XIII.117) принимает следующий вид:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2. \qquad \text{(XIII.119)}$$

Поскольку влиянием растворимости можно пренебречь, химический потенциал компонента, образующего жидкую фазу, практически не изменяется ($d\mu_1 = 0$) и, следовательно, из уравнения (XIII.119) получаем

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2. \qquad \text{(XIII.120)}$$

Учитывая, что изменение химического потенциала идеального газа при давлении p определяется из уравнения (VI.51), на основании (XIII.120) получаем

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT}\frac{\partial \sigma}{\partial \ln p} = -\frac{p}{RT}\frac{\partial \sigma}{\partial p}. \qquad \text{(XIII.121)}$$

Таким образом, определяя зависимость поверхностного натяжения в нерастворяющей жидкости (компонента) от давления пара второго компонента, получаем величину адсорбции этого компонента на поверхности жидкости. Схематически типовая зависимость поверхностного натяжения от парциального давления и рассчитанная на ее основе с помощью уравнения (XIII.121) кривая адсорбции представлены на рис. 71.

Если второй компонент растворяется в объеме первого, то, очевидно, химический потенциал растворителя будет изменяться.

Однако, выбирая положение поверхности, относительно которой определяется величина адсорбции, таким образом, чтобы ад-

сорбция самого растворителя оказалась равной нулю ($\Gamma_1=0$), можно использовать уравнение (XIII.120). Указанного положения можно достичь, перемещая поверхность в сторону фазы (′) или фазы (″) до тех пор, пока положительный избыток первого компонента по одну сторону поверхности не будет точно равен отрицательному избытку его по другую сторону. В этом случае

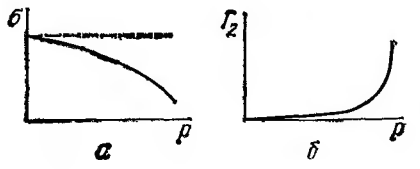

Рис. 71. Зависимость поверхностного натяжения от парциального давления (*а*) и рассчитанная по уравнению (XIII.121) кривая адсорбции (*б*)

$$-d\sigma=\Gamma'_2 d\mu_2. \qquad \text{(XIII.122)}$$

Индекс (′) у величины адсорбции Γ_2 указывает на выбор положения поверхности, при котором $\Gamma_1=0$. Такой прием является искусственным и представляет известные неудобства вследствие неопределенности выбора указанного положения, однако при малых концентрациях C_2 объемного раствора в случае достаточно сильно адсорбирующихся веществ положение поверхности, при котором $\Gamma_1=0$, практически не отличается от физической поверхности раздела между фазами.

Принимая во внимание уравнение (VI.63) в его дифференциальной форме, на основании (XIII.121) будем иметь

$$\Gamma_2^{(\prime)}=-\frac{1}{RT}\frac{\partial\sigma}{\partial\ln a_2}=-\frac{a_2}{RT}\frac{\partial\sigma}{\partial a_2}. \qquad \text{(XIII.123)}$$

Учитывая, что в сильно разбавленных растворах $a_2\simeq C_2$, получим

$$\Gamma_2^{(\prime)}=-\frac{C_2}{RT}\frac{\partial\sigma}{\partial C_2}. \qquad \text{(XIII.124)}$$

С помощью этой формулы можно рассчитать изотерму адсорбции, зная концентрационную зависимость поверхностного натяжения $\sigma_2\sim f(C_2)$.

Предельное значение понижения поверхностного натяжения с концентрацией, т. е. величина $-(\partial\sigma/\partial C_2)$ при $C_2\longrightarrow 0$, называется поверхностной активностью. Те вещества, которые при добавлении к данному растворителю снижают его поверхностное натяжение, называются *поверхностно-активными*. Для поверхностно-активных веществ

$$\frac{d\sigma}{dC_2}<0;\quad \Gamma'_2>0. \qquad \text{(XIII.125)}$$

Вещества, повышающие поверхностное натяжение, адсорбируются отрицательно. Такие вещества называются *поверхностно-инактивными*. Для поверхностно-инактивных веществ

$$\frac{d\sigma}{dC_2}>0;\quad \Gamma'_2<0. \qquad \text{(XIII.126)}$$

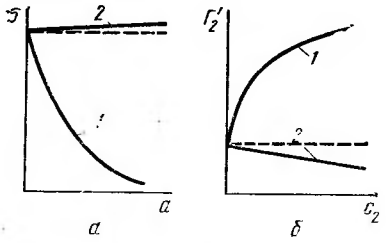

Рис. 72. Изотермы поверхностного натяжения (*а*) и адсорбции (*б*): *1* — для поверхностно-активных; *2* — для поверхностно-инактивных веществ

Следует подчеркнуть, что в случае поверхностно-инактивных веществ концентрация растворителя в поверхностном слое изменяется слабо и величина отрицательной адсорбции, следовательно, незначительна. На рис. 72 схематически представлена концентрационная зависимость поверхностного натяжения и рассчитанные на ее основе при помощи уравнения (XIII.124) кривые адсорбции соответственно для поверхностно-активных (кривая *1*) и поверхностно-инактивных (кривая *2*) веществ.

§ 6. Изменение свободной энергии при адсорбции. Энтропия и теплота адсорбции

Рассмотрим систему, которая в начальном состоянии состоит из чистого адсорбента (1) с поверхностью $s=1$ и поверхностным натяжением σ_1 и из n_2 молей чистого жидкого адсорбата (2), находящегося отдельно под давлением p_S. При этом согласно уравнению (XIII.118) свободная энергия Гельмгольца системы

$$F^0_\sigma = \sigma_1 + \Gamma^0_1\mu^0_1 + n_2\mu^0_2. \qquad \text{(XIII.127)}$$

В этом уравнении Γ^0_1 — величина автоадсорбции или величина адсорбции самого адсорбента у поверхности раздела, μ^0_1 и μ^0_2 — химические потенциалы адсорбента и адсорбата в начальном состоянии. Введем теперь n_2 молей второго вещества в пространство с адсорбентом. Величина адсорбции этого вещества на поверхности адсорбента, очевидно, будет Γ_2. Следовательно, в газовой фазе над адсорбентом останется n'_2 молей второго вещества, причем

$$n'_2 = n_2 - \Gamma_2. \qquad \text{(XIII.128)}$$

В конечном итоге при достижении равновесия свободная энергия Гельмгольца системы в соответствии с уравнением (XIII.118) при учете уравнений (I.26), (V.27) и (V.63) определится из выражения

$$F_\sigma = \sigma + \Gamma_1\mu_1 + \Gamma_2\mu_2 + n'_2(\mu_2 - RT). \qquad \text{(XIII.129)}$$

В уравнении (XIII.129) σ — конечное поверхностное натяжение после адсорбции, Γ_1 и Γ_2 — величины адсорбции, μ_1 и μ_2 — химические потенциалы адсорбента и адсорбата в состоянии установившегося равновесия. Изменение свободной энергии при переходе из начального в конечное состояние определится, очевидно, на основе разности уравнений (XIII.129) и (XIII.127) при учете (XIII.128), т. е.

$$F_\sigma - F^0_\sigma = \sigma - \sigma_1 + \Gamma_1\mu_1 - \Gamma^0_1\mu^0_1 + \Gamma_2(\mu_2 - \mu^0_2) + n'_2(\mu_2 - \mu^0_2 - RT). \qquad \text{(XIII.130)}$$

Обычно свободное пространство над адсорбентом мало, и поэтому $n'_2 \longrightarrow 0$. Следовательно, можно принять, что $\Gamma_2 \simeq n_2$. Отсюда

$$F_\sigma - F^0_\sigma = \sigma - \sigma_1 + \Gamma_2(\mu_2 - \mu^0_2) + \Gamma_1\mu_1 - \Gamma^0_1\mu^0_1. \quad \text{(XIII.131)}$$

Если адсорбент практически не растворяет вещество адсорбата, то тогда $\mu_1 \cong \mu^0_1$ и $\Gamma_1 \cong \Gamma^0_1$. Следовательно, в этом случае

$$\Delta F_a = \Delta\sigma + \Gamma_2\Delta\mu_2. \quad \text{(XIII.132)}$$

Таким образом, когда химический потенциал адсорбата при адсорбции изменяется, общее изменение свободной энергии Гельмгольца при адсорбции не определяется только изменением поверхностного натяжения, а превышает его на величину $\Gamma_2\Delta\mu_2$. Значение $\Delta\mu_2$ можно получить, зная давление насыщенного пара адсорбата p_S в исходном состоянии над чистой жидкостью и давлением пара адсорбата p, находящегося в равновесии с адсорбционным слоем при величине адсорбции Γ_2. Согласно (VI.57) имеем

$$\Delta\mu_2 = RT \ln (p/p_S). \quad \text{(XIII.133)}$$

Подставляя это выражение в (XIII.132), получим

$$\Delta F_a = \Delta\sigma + \Gamma_2 RT \ln (p/p_S). \quad \text{(XIII.134)}$$

При адсорбции на твердых адсорбентах изотерму поверхностного натяжения измерить трудно. Измеряется (или снимается) обычно изотерма адсорбции. Поэтому для определения ΔF_a величину $\Delta\sigma$ целесообразно выразить через изотерму адсорбции, используя адсорбционное уравнение Гиббса (XIII.120). Учитывая, что σ_1 и μ^0_2 — постоянные величины, т. е. они относятся к произвольно выбранному начальному состоянию чистого адсорбента I и чистой жидкости II, уравнение (XIII.120) можно записать следующим образом:

$$-d\Delta\sigma = \Gamma_2 d\Delta\mu_2. \quad \text{(XIII.135)}$$

После интегрирования от начального состояния, отвечающего чистой поверхности адсорбента, имеем

$$-\Delta\sigma = \int \Gamma_2 d\Delta\mu_2. \quad \text{(XIII.136)}$$

Подставляя это выражение в уравнение (XIII.132), получаем

$$\Delta F_a = \Gamma_2\Delta\mu_2 - \int \Gamma_2 d\Delta\mu_2. \quad \text{(XIII.137)}$$

Применяя метод интегрирования по частям, в итоге получаем

$$\Delta F_a = \int_0^{\Gamma_2} \Delta\mu_2 d\Gamma_2 \quad \text{(XIII.138)}$$

или, учитывая (XIII.133),

$$\Delta F_a = \int_0^{\Gamma_2} RT \ln (p/p_S)\, d\Gamma_2, \quad \text{(XIII.139)}$$

где ΔF_σ — интегральное изменение свободной энергии Гельмгольца при адсорбции. Убыль свободной энергии определяет работу ад-

сорбции:

$$-\Delta F_a = A_a. \qquad \text{(XIII.140)}$$

Если выражение (XIII.138) продифференцировать по Γ_2, то получим выражение дифференциального изменения свободной энергии при адсорбции

$$\frac{\partial \Delta F_a}{\partial \Gamma_2} = \Delta\mu_2. \qquad \text{(XIII.141)}$$

Из уравнения (XIII.141) следует, что дифференциальное изменение свободной энергии Гельмгольца в процессе адсорбции равно изменению химического потенциала адсорбата при переходе 1 моля его из исходного состояния, т. е. из жидкости ($p = p_S$) в адсорбционный слой. Совершаемая при этом работа адсорбции определится из выражения

$$A_a = -\Delta\mu_2 = RT \ln (p_S/p). \qquad \text{(XIII.142)}$$

Величина A_a является дифференциальной работой адсорбции.

Дифференцируя уравнение (XIII.141) по температуре, можно получить выражение для дифференциальной энтропии адсорбции

$$\frac{\partial \Delta S_a}{\partial \Gamma_2} = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \Delta F_\sigma}{\partial \Gamma_2}\right) \qquad \text{(XIII.143)}$$

или

$$\frac{\partial \Delta S_a}{\partial \Gamma_2} = -\left(\frac{\partial \Delta\mu_2}{\partial T}\right) = R\left[T\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\Gamma_2} + T\left(\frac{d \ln p_S}{dT}\right) - \ln\frac{p}{p_S}\right]. \qquad \text{(XIII.144)}$$

В уравнение (XIII.144) входит температурный коэффициент равновесного давления при постоянной адсорбции $(\partial \ln p/\partial T)_{\Gamma_2}$, который называется изостерическим температурным коэффициентом. Знание этого коэффициента необходимо для вычисления энтропии адсорбции.

Изменение внутренней энергии системы при адсорбции определится из выражения

$$\frac{\partial \Delta U_\sigma}{\partial \Gamma_2} = \frac{\partial}{\partial \Gamma_2}(\Delta F_a + T\Delta S_a). \qquad \text{(XIII.145)}$$

Подставляя в (XIII.145) значения $(\partial \Delta F_a/\partial \Gamma_2)$ и $(\partial \Delta S_a/\partial \Gamma_2)$ из (XIII.141) и (XIII.143) при учете (XIII.144) будем иметь

$$-\frac{\partial \Delta U_a}{\partial \Gamma_2} = RT^2\left[\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\Gamma_2} - \frac{d \ln p_S}{dT}\right]. \qquad \text{(XIII.146)}$$

Первый член правой части уравнения (XIII.146) определяет дифференциальную теплоту адсорбции, а второй — теплоту испарения. Обозначая первую $\bar{Q}_a$, а вторую L', можем уравнение (XIII.146) представить в виде

$$-\frac{\partial \Delta U}{\partial \Gamma_2} = \bar{Q}_a - L'. \qquad \text{(XIII.147)}$$

Разность $\bar{Q}_a - L'$ называется чистой теплотой адсорбции.

При адсорбции газов их исходное давление не зависит от температуры, в связи с чем на основании (XIII.146) имеем

$$-\frac{\partial \Delta U}{\partial \Gamma_2} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\Gamma_2}. \qquad \text{(XIII.148)}$$

Теплоту адсорбции можно определить на основе данных по температурной зависимости равновесного давления p. При этом необходимо для одного и того же количества адсорбата определить адсорбционные равновесия минимум при двух температурах T' и T''. В этом случае

$$\bar{Q}_a = R \frac{T'T''}{T'' - T'} \left(\ln \frac{p''}{p'}\right)_{\Gamma_2}. \qquad \text{(XIII.149)}$$

Для более строгого определения $\bar{Q}_a$ адсорбционные равновесия необходимо исследовать при нескольких температурах. При этом получают несколько изотерм адсорбции и, проводя изостеры (рис.

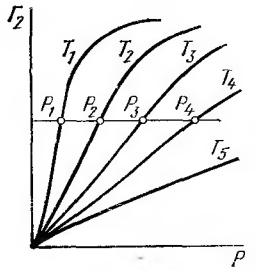

Рис. 73. Зависимость адсорбции Γ_2 от давления p при разных температурах T

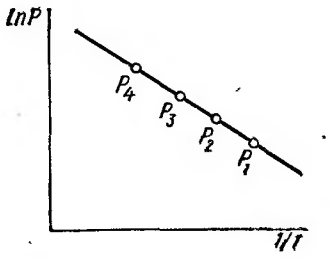

Рис. 74. Изостера в виде линии $\ln p \simeq f(1/T)$

73), т. е. линии равной адсорбции (Γ_2=const), определяют соответствующие значения равновесного давления p при каждой данной температуре. Далее, откладывая соответствующие значения $\ln p$ в зависимости от обратной температуры (рис. 74), изображают изостеры в виде прямых, наклон которых определяется $\bar{Q}_a$ (при учете, что теплота адсорбции мало зависит от температуры). В соответствии с изложенным имеем

$$-\frac{\bar{Q}_a}{R} = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T}\right)_{\Gamma_2} \qquad \text{(XIII.150)}$$

или, учитывая практическую независимость ω_m от температуры, можно записать

$$-\frac{\bar{Q}_a}{R} \cong \left(\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T}\right)_{\theta}. \qquad \text{(XIII.151)}$$

По мере заполнения поверхности и соответствующего увеличения θ растет энергия взаимодействия адсорбат — адсорбат, вследствие чего наклон изостер растет, а при переходе к полимолекулярной адсорбции, наоборот, уменьшается. Построение изостер позволяет

для различных степеней заполнения поверхности установить зависимость дифференциальной теплоты адсорбции от величины адсорбции, которая, как показывает эксперимент, носит сложный характер. В свою очередь, зная характер зависимости $\bar{Q}_a \sim f(\Gamma_2)$ или $\bar{Q}_a \sim f(\theta)$ и определив с помощью одной из изотерм адсорбции зависимость дифференциальной работы адсорбции от степени заполнения поверхности $A_a \sim f(\theta)$, можно установить соответствующую зависимость для дифференциальной энтропии адсорбции:

$$\frac{\partial \Delta S_a}{\partial \Gamma_2} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \Delta U_a}{\partial \Gamma_2} - \frac{\partial \Delta F_a}{\partial \Gamma_2}\right) = -\frac{1}{T}(\bar{Q}_a - A_a). \qquad \text{(XIII.152)}$$

Зависимость $(\partial \Delta S_a/\partial \Gamma_2) \sim f(\theta)$ также носит сложный характер. Отметим, что процесс погружения чистого адсорбента в жидкость сопровождается выделением теплоты смачивания.

§ 7. Монослойные пленки. Поверхностное давление и уравнение состояния монослоя

В случае очень незначительной взаимной растворимости адсорбента и адсорбата молекулы поверхностно-активных веществ образуют на поверхности так называемые монослои толщиной в одну молекулу. Рассмотрим плоскую кювету (рис. 75) с подвижной перегородкой. В кювету помещена жидкость. Если по обе стороны перегородки поверхность жидкости одинакова, то перегородка останется неподвижной. Если же по одну сторону перегородки образовался монослой поверхностно-активного вещества, то перегородка начнет перемещаться в сторону, указанную стрелкой, под действием силы, равной

$$\pi = \sigma_1 - \sigma, \qquad \text{(XIII.153)}$$

где σ_1 — поверхностное натяжение чистого растворителя; σ — поверхностное натяжение монослоя. Поскольку монослой образует поверхностно-активное вещество, то, следовательно, $\sigma_1 > \sigma$. Устройство, схема которого показана на рис. 75, называется весами Лэнгмюра—Адама.

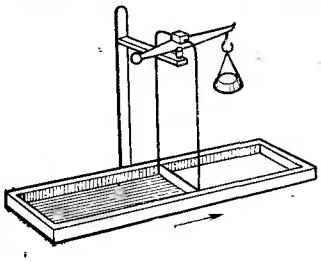

Рис. 75. Схема весов Лэнгмюра — Адама

Создавая противовес силе, действующей на подвижную перегородку, можно измерить величину π, т. е. ту силу, которая стремится расширить монослой. Эта сила называется *поверхностным давлением монослоя*. Она представляет собой двумерный аналог давления объемных фаз. Площадь, приходящаяся в поверхностном слое на одну молекулу адсорбата (ω), можно считать двумерным аналогом молярного объема. Двумерный молярный объем, очевидно, получается путем деления площади монослоя на число образующих его молекул.

Взаимосвязь между π и ω аналогична взаимосвязи между давлением и объемом и может быть выражена (в случае разрежен-

ных монослоев) уравнением, аналогичным уравнению состояния Клапейрона для идеального газа:

$$\pi\omega = kT, \qquad \text{(XIII.154)}$$

где k — постоянная Больцмана. При отклонениях от идеальности можно ввести соответствующие поправки. В этой связи можно записать двумерный аналог уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$\left(\pi + \frac{a}{\omega^2}\right)(\omega + b) = kT, \qquad \text{(XIII.155)}$$

где a и b — константы, из которых первая характеризует силы взаимного притяжения молекул адсорбата, а вторая — силы отталкивания или площадь, приходящуюся на одну молекулу адсорбата в плотном монослое. Эмпирически найдено, что сильно сжатые пленки подчиняются уравнению

$$\pi = m - n\omega, \qquad \text{(XIII.156)}$$

где n и m — константы при условии T=const. При сжатии монослоев возможна переориентация молекул адсорбата на поверхности адсорбента в направлении уменьшения ω. Предельные значения ω для сильно сжатых слоев характеризуют размеры и конфигурацию сложных молекул. Получение и исследование монослоев играет исключительную практическую роль в микроэлектронике, поскольку при этом определяются возможности микроминиатюризации.

При образовании практически нерастворимых монослоев исследуют адсорбцию на жидких поверхностях. При этом измеряют поверхностное давление π в зависимости от площади ω, приходящейся на одну молекулу. В этом случае величину адсорбции на поверхности жидкости можно определить, зная количество нанесенного на поверхность малолетучего и практически нерастворимого вещества, образующего монослой, и площадь, занимаемую монослоем на поверхности жидкости.

При образовании монослоев хорошо растворимых и летучих веществ изучают поверхностное натяжение в зависимости от концентрации c_2 поверхностно-активного вещества в объемной фазе. При этом величина адсорбции на поверхности непосредственно не измеряется, а рассчитывается с помощью уравнения Гиббса, записанного в форме (XIII.123), (XIII.124). В случае же адсорбции на поверхности высокодисперсных твердых тел изучают зависимость величины адсорбции от парциального давления или концентрации адсорбата в объемной фазе. В этом случае с помощью уравнения Гиббса можно определить поверхностное давление π, поскольку уравнения Гиббса характеризуют взаимосвязь между поверхностным натяжением, адсорбцией и давлением адсорбируемого вещества в газовой фазе. Из уравнения (XIII.153) следует, что

$$d\pi = -d\sigma. \qquad \text{(XIII.157)}$$

При адсорбции из паров или несильно сжатых газов, или достаточно разбавленных растворов имеем

$$\Gamma \cong a = \frac{1}{\omega}. \qquad \text{(XIII.158)}$$

Подставляя (XIII.158) в уравнение Гиббса, записанное в форме (XIII.121), получаем

$$a = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{kT}\frac{d\pi}{d\ln p}. \qquad \text{(XIII.159)}$$

Решая это уравнение относительно $d\ln p$, имеем

$$d\ln p = \frac{1}{akT}d\pi = \frac{\omega}{kT}d\pi. \qquad \text{(XIII.160)}$$

Интегрирование уравнения (XIII.160) дает

$$\ln p = \frac{1}{kT}\int \omega d\pi + B, \qquad \text{(XIII.161)}$$

где B — константа интегрирования, зависящая от температуры. Подставляя в уравнение (XIII.161) зависимость π от ω [в форме уравнения состояния (XIII.154)], получаем уравнение изотермы адсорбции. Если уравнение изотермы адсорбции известно, то, подставляя его в уравнение Гиббса, записанное в форме (XIII.159), получают соответствующее уравнение состояния

$$d\pi = akT\frac{dp}{p} \qquad \text{(XIII.162)}$$

или

$$d\pi = \frac{kT}{\omega}\frac{dp}{p}. \qquad \text{(XII.163)}$$

В области Генри согласно (XIII.12) адсорбция пропорциональна давлению, откуда следует, что

$$d\ln a = d\ln p. \qquad \text{(XIII.164)}$$

Учитывая это, из уравнения (XIII.162) получаем

$$d\pi = kTda. \qquad \text{(XIII.165)}$$

или после интегрирования

$$\pi = kTa. \qquad \text{(XIII.166)}$$

Нетрудно видеть, что уравнение (XIII.166) соответствует уравнению состояния (XIII.154). Отсюда следует важный вывод, что уравнение изотермы адсорбции Генри соответствует уравнению состояния идеального двумерного газа.

В случае отклонения адсорбционного слоя от идеальности, учитываемого в форме двумерного уравнения Ван-дер-Ваальса, для нелокализованного адсорбционного слоя можно подстановкой значения поверхностного давления из уравнения состояния в уравнение (XIII.161) получить уравнение адсорбции в данном приближении.

Из уравнения (XIII.155) вытекает равенство

$$\pi=\frac{kT}{\omega-b}-\frac{a}{\omega^2}, \qquad \text{(XIII.167)}$$

откуда после дифференцирования имеем

$$d\pi=-\frac{kTd\omega}{(\omega-b)^2}+\frac{2ad\omega}{\omega^3}. \qquad \text{(XIII.168)}$$

Подставляя значение $d\pi$ из (XIII.168) и (XIII.161), получаем

$$\ln p=-\int\frac{\omega d\omega}{(\omega-b)^2}+\frac{2a}{kT}\int\frac{d\omega}{\omega^2}+B. \qquad \text{(XIII.169)}$$

Несложные преобразования дают

$$\frac{\omega}{(\omega-b)^2}=\frac{1}{\omega-b}+\frac{b}{(\omega-b)^2}. \qquad \text{(XIII.170)}$$

Подставляя (XIII.170) и (XIII.169) и интегрируя, получим

$$\ln p=-\ln(\omega-b)+\frac{b}{\omega-b}-\frac{2a}{kT\omega}+B. \qquad \text{(XIII.171)}$$

Учитывая, что в плотном монослое

$$b=\omega_m, \qquad \text{(XIII.172)}$$

где ω_m — площадь, занимаемая одной молекулой, и учитывая также, что согласно (XIII.33)

$$\frac{\omega_m}{\omega}=\frac{\alpha}{\alpha_m}=\theta, \qquad \text{(XIII.173)}$$

получаем значение константы B в виде

$$B=\ln\omega_m-\ln k_1, \qquad \text{(XIII.174)}$$

где k_1 — константа, учитывающая взаимодействие адсорбент — адсорбат.

Подставляя значение B из (XIII.174) в (XIII.171) и потенциируя получившееся при этом выражение, получим уравнение изотермы адсорбции в следующем виде:

$$p=\frac{\theta}{k_1(1-\theta)}\exp\left[\frac{\theta}{(1-\theta)}-\frac{2a\theta}{kTb}\right] \qquad \text{(XIII.175)}$$

или, обозначив $2a/kTb=k_2$, окончательно получим

$$p=\frac{\theta}{k_1(1-\theta)}\exp\left[\frac{\theta}{(1-\theta)}-k_2\theta\right]. \qquad \text{(XIII.176)}$$

Уравнение (XIII.176) — уравнение Хилла для мономолекулярной нелокализованной адсорбции на однородной поверхности — приближенно учитывает взаимодействие между молекулами адсорбата. Форма изотермы адсорбции зависит от соотношения констант k_1 и k_2. Линейная форма уравнения (XIII.176) имеет вид

$$\frac{\theta}{1-\theta}+\ln\frac{\theta}{1-\theta}-\ln p=\ln k_1+k_2\theta. \qquad \text{(XIII.177)}$$

Построение графика линейной функции

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}+\ln\frac{\theta}{1-\theta}-\ln p\right)\sim f(\theta)$$

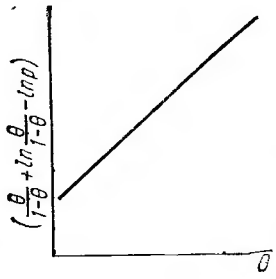

Рис. 76. Графическая интерпретация уравнения (XIII.177)

для нелокализованной мономолекулярной адсорбции на однородной поверхности дает возможность определить константы k_1 и k_2. График указанной функции имеет вид, показанный на рис. 76. Наклон этой прямой дает величину k_2, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает константу k_1. Знание константы k_2 позволяет найти постоянную a. Зная величину константы k_2 и учитывая (XIII.172), постоянную a получим из соотношения

$$a=\frac{k_2kT\omega_m}{2}. \qquad \text{(XIII.178)}$$

Знание констант a и b дает возможность найти зависимость поверхностного давления от величины площади, приходящейся на одну молекулу адсорбата (ω).

РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

ГЛАВА XIV

ОСНОВЫ УЧЕНИЯ ОБ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

§ 1. Общие определения и понятия

Электрохимия — раздел физической химии, изучающий процессы превращения энергии химической реакции в электрическую и, наоборот, электрической энергии в химическую. Первый процесс протекает в гальванических элементах, второй — при электролизе.

Такое определение нельзя считать полным, поскольку превращению химической энергии в электрическую и обратно сопутствуют некоторые побочные явления. Например, при окислении цинка в разбавленной серной кислоте химическая энергия превращается в теплоту, а не в электрическую энергию, хотя процесс в целом подчиняется электрохимическим закономерностям. Поверхностное натяжение капли ртути, находящейся в растворе, изменяется с изменением состава раствора. Это явление не сопровождается превращением химической энергии в электрическую или наоборот, но объясняется при помощи представлений электрохимии. Подобных примеров можно было бы привести множество.

Общая черта описанных явлений — участие в них двух фаз, имеющих общую границу раздела. При соприкосновении двух фаз происходит материальный обмен между ними. В одном случае молекула вещества, например сахара, переходит из твердой фазы в жидкую, что приводит к уменьшению массы твердого тела и увеличению концентрации раствора. Этот процесс называют *растворением*. Он сопровождается противоположным процессом, называемым *кристаллизацией*. При равенстве скоростей двух этих процессов устанавливается фазовое равновесие гетерогенной системы.

В другом случае соприкосновения двух фаз ион, например металла, переходит в раствор, что приводит к возникновению электрических зарядов у обеих фаз, участвующих в обмене, и образованию двойного электрического слоя. Последний характеризуется величиной скачка электрического потенциала на границе раздела фаз.

Равновесия, обусловленные обменом лишь одной из составляющих фаз, называются *мембранными*. Равновесия, обусловленные обменом ионами между фазами с последующим возникновением

двойного электрического слоя и скачка потенциала на границе раздела фаз, называются *электрохимическими.* При обычном равновесии химические потенциалы каждого из компонентов в каждой фазе равны. При электрохимическом равновесии кроме отмеченного равенства добавляется еще один фактор — скачок потенциала на границе фаз, обусловленный строением двойного электрического слоя.

Явления, которые совершаются при участии двойного электрического слоя на границе раздела фаз и сопряжены с изменением химического состава на поверхности раздела, также называются электрохимическими.

Основными разделами электрохимии являются: учение об электролитах, главным образом о водных растворах электролитов; термодинамика электродных процессов, т. е. учение об электрохимических равновесиях на поверхности раздела, и кинетика электродных процессов, т. е. учение о скоростях процессов, происходящих на поверхности раздела фаз при участии двойного электрического слоя.

Электрохимия как наука имеет важное практическое значение для таких процессов, как глубокая очистка веществ с помощью электролиза, получение новых веществ в процессе взаимодействия под действием электрического тока (электросинтез), получение тонких пленок, контактов, защитных покрытий. Важную роль играет электрохимия в развитии такой области техники, как создание химических источников тока (гальванические элементы, аккумуляторы).

Наконец, исключительно велика роль электрохимии в развитии и разработке электрохимических методов анализа, таких, как полярография, кондуктометрия, электроанализ, потенциометрия.

Своим возникновением и развитием электрохимия обязана таким ученым, как Гальвани, Вольта, Петров, Дэви, Фарадей. Гальвани и Вольта открыли и исследовали гальванические элементы. Петров проводил опыты по электролизу воды и растворов солей, используя вольтов столб из 4200 медных и цинковых пластинок. Дэви пропускал электрический ток через кусок едкой щелочи, смоченной водой, и у отрицательного электрода обнаружил шарик щелочного металла. Основные законы электролиза установил Фарадей.

Важную роль в развитии электрохимии сыграли также теория электролитической диссоциации Аррениуса (1887), теория активностей Льюиса и электростатическая теория Дебая и Хюккеля.

§ 2. Действие электрического тока на электролит

Электролитами называются такие вещества, в которых перенос электричества в электрическом поле осуществляется с помощью заряженных частиц — ионов, представление о которых было введено еще Фарадеем. Ион содержит один или группу атомов, несущих положительный или отрицательный заряд.

Различают проводники первого и второго рода. В *проводниках первого рода* перенос заряда осуществляется либо при помощи электронов, либо при помощи электронов и дырок. В *проводниках второго рода* электрическая проводимость обусловливается положительными и отрицательными ионами. Металлы и полупроводники являются проводниками первого рода, а водные растворы солей, кислот, щелочей, солевые расплавы, кристаллы солей — проводники второго рода. В солевых расплавах и кристаллах солей существенную роль играет также электронная проводимость.

При пропускании тока через электролиты либо их растворы на электродах протекают электрохимические реакции, связанные с нейтрализацией ионов и выделением соответствующих веществ. Этот сложный процесс называют электролизом. Для его осуществления необходима электрохимическая ячейка, состоящая из проводника второго рода — электролита, в котором реагирующие вещества диссоциированы на ионы; двух проводников первого рода, погруженных в электролит, — электродов; электронного проводника первого рода, соединяющего электроды с внешним источником тока — внешней цепи.

Электрохимические реакции на границе проводников первого (электроды) и второго (электролиты) рода обусловлены невозможностью для легких носителей заряда — электронов — свободно передвигаться в электролитах. Сущность этих реакций заключается в обмене электронами между электролитом и электродами. Эти реакции носят название *первичных электрохимических реакций*; их продукты могут вступать в другие реакции и образовывать новые вещества.

К отрицательному электроду — катоду подходят положительно заряженные ионы — катионы, которые получают электроны от электрода. Пример катодной реакции

$$Zn^{2+} + 2e \longrightarrow Zn \qquad \text{(XIV.1)}$$

К положительному электроду — аноду — подходят отрицательно заряженные ионы — анионы, отдающие свои заряды электроду. Примером анодной реакции может служить следующая:

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2e \,. \qquad \text{(XIV.2)}$$

Помимо того, на аноде возможен процесс ионизации материала электрода

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e \qquad \text{(XIV.3)}$$

В этом случае материал электрода принимает участие в электрохимической реакции.

Электрохимические реакции могут протекать без выделения вещества на электродах, а также без растворения последних. Перенос электричества осуществляют только электроны, однако ионы у поверхности электродов в растворе изменяют свою зарядность. Например:

$$\left.\begin{aligned} Fe^{3+} + e &\rightarrow Fe^{2+} \\ Fe^{2+} &\rightarrow Fe^{3+} + e \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XIV.4)}$$

Совокупность катодной и анодной электрохимических реакций дает электрохимическую реакцию, протекающую в системе. Например,

$$Cu^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow Cu + Cl_2(g) \qquad \text{(XIV.5)}$$

При прохождении тока через границу электрод — электролит происходит переход от электронной проводимости к ионной; именно на этой границе протекают электрохимические реакции. Существует количественная связь между прошедшим через границу количеством электричества и количеством вещества, участвующего в электрохимической реакции.

Фарадеем были установлены основные закономерности, действующие при пропускании тока через электролит.

Первый закон. Количество вещества, растворившегося или выделившегося, или изменившего свою валентность, пропорционально количеству электричества, прошедшего через электролит.

Второй закон. При прохождении одинаковых количеств электричества через различные электролиты массы веществ, претерпевающих превращение у электродов, пропорциональны их химическим эквивалентам.

Количество граммов вещества, полученного при прохождении одного кулона электричества через раствор электролита, называется *электрохимическим эквивалентом*. Так, при прохождении через раствор нитрата серебра одного кулона электричества выделяется 1,118 мг серебра. Разделив грамм-эквивалент на электрохимический эквивалент, получаем количество электричества, необходимое для электрохимического превращения одного грамм-эквивалента любого вещества: $107{,}87 : 1{,}118 \cdot 10^{-3} = 96\,484$ Кл. Полученное число называется *числом Фарадея* или просто *Фарадеем*. Наиболее прецизионно измеренное число Фарадея равно $96\,487 \pm \pm 1{,}6$ Кл/г-экв.

Установленные Фарадеем закономерности выполняются очень строго. Наблюдаемые на практике отклонения связаны с протеканием побочных процессов. В реально осуществляемых электрохимических процессах отношение количества вещества, выделившегося при электролизе, к теоретическому его значению, определенному на основании закона Фарадея, называется *выходом по току*. Для однозначно протекающих электрохимических процессов в идеальных условиях, исключающих побочные реакции, выход по току равен единице.

§ 3. Электролитическая диссоциация

Согласно Берцелиусу, пропускаемый через раствор электрический ток вызывает разрыв молекул на противоположно полярные части. Если это верно, то при напряжении меньше критического, ток через электролит проходить не должен, а при критическом

значении напряжения должно происходить внезапное появление тока. На самом деле даже при малом напряжении, приложенном к электролиту, наблюдается электрический ток, подчиняющийся закону Ома. Впервые это противоречие между старым пониманием и опытом заметил Клаузиус. Он полагал, что только небольшая часть молекул соли диссоциирует на ионы, большая часть молекул остается в недиссоциированном состоянии. Это представление Клаузиуса ничем не подтверждалось.

Только Аррениус впервые показал, что молекулы в электролите распадаются частично на ионы даже в отсутствие электрического поля.

Аррениус обосновал и развил теорию диссоциации, что имело большое значение для дальнейшего развития физической химии.

В основе самого представления об электролитической диссоциации лежит процесс

$$A_mB_n \rightleftarrows mA^+ + nB^- \qquad \text{(XIV.6)}$$

где m, n — стехиометрические коэффициенты.

Если обозначить концентрации катионов A^+ через c_{A^+}, а анионов B^- — через c_{B^-}, концентрацию недиссоциированного остатка A_mB_n — через $c_{A_mB_n}$, то, применяя к реакции (XIV.6) закон действия масс, получим для константы диссоциации электролита

$$K_D = c^m_{A^+} c^n_{B^-} / c_{A_mB_n}. \qquad \text{(XIV.7)}$$

Для полноты понимания электролитической диссоциации полезно воспользоваться понятием степени диссоциации α. Под величиной α понимают отношение числа диссоциированных молекул A_mB_n к общему исходному числу молекул. Если исходная концентрация, или брутто-концентрация, соединения A_mB_n равна c_0, то, очевидно,

$$c_{A^+} = m\alpha c_0, \qquad \text{(XIV.8)}$$

$$c_{B^-} = n\alpha c_0, \qquad \text{(XIV.9)}$$

$$c_{A_mB_n} = c_0(1-\alpha). \qquad \text{(XIV.10)}$$

Подставляя значения c_{A^+}, c_{B^-} и $c_{A_mB_n}$ из (XIV.8) — (XIV.10) в уравнение (XIV.7), будем иметь

$$K_D = \frac{(m\alpha c_0)^m (n\alpha c_0)^n}{c_0(1-\alpha)} \qquad \text{(XIV.11)}$$

или после проведения соответствующих преобразований получим

$$K_D = m^m n^n \frac{\alpha^{m+n}}{1-\alpha} c_0^{m+n-1}. \qquad \text{(XIV.12)}$$

Уравнение (XIV.11) есть обобщенное уравнение закона разведения Оствальда. Для бинарного электролита AB уравнение (XIV.11) примет вид

$$K_D = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} c_0. \qquad \text{(XIV.13)}$$

Степень диссоциации α зависит от природы электролита и растворителя и от концентрации. Из уравнений (XIV.11) и (XIV.12) следует, что с уменьшением концентрации c_0 степень диссоциации α растет, а при сильном разведении (когда $c_0 \to 0$) $\alpha \to 1$ и различия между сильно и слабо диссоциирующими электролитами сглаживаются.

Важным следствием теории Аррениуса является заключение об аддитивности свойств растворов электролитов. Аддитивность проявляется в парциальных объемах растворенных электролитов, их электрических проводимостях, рефракциях, степенях поглощения и других спектрах, диэлектрических постоянных. Однако аддитивность никогда не соблюдается вполне точно, что следует отнести как на счет переменной α диссоциации, так и на счет взаимодействия ионов с растворителем и друг с другом.

В зависимости от степени диссоциации различают слабые и сильные электролиты. Это ориентировочное деление количественно обосновано величиной константы диссоциации K_D. Для сильных электролитов $K_D \geqslant 10^{-2}$, для слабых $K_D \leqslant 10^{-5}$. Сильные электролиты при больших концентрациях диссоциированы значительно больше чем наполовину. Степень диссоциации слабых электролитов очень мала по сравнению с единицей. Сильные электролиты — большинство нейтральных солей в водных растворах, сильные кислоты HCl, $HClO_4$, H_2SO_4, основания KOH, NaOH. Слабые электролиты — большинство органических кислот, многочисленные неорганические слабые кислоты и основания, некоторые нейтральные соли $CdCl_2$, $Fe(COOCH_3)_3$ и т. д.

Между сильными и слабыми электролитами существуют переходы, поскольку степень диссоциации в значительной мере зависит от концентрации. Переходную группу образуют соли тяжелых металлов, а также некоторые сильные органические кислоты: лимонная, щавелевая, муравьиная. Особо слабыми электролитами являются вода, сероводородная, синильная, борная кислоты. Характер электролита зависит от его взаимодействия с растворителем. Чем больше диэлектрическая проницаемость, тем сильнее диссоциирует данная соль. Она может быть в воде сильным электролитом, а в ацетоне и в особенности в бензоле слабым. Напомним, что диэлектрические постоянные воды, ацетона и бензола соответственно равны 80, 21 и 2,3. Эта закономерность, установленная Нернстом и Томсоном в 1893 г., объясняется тем, что со-

гласно закону Кулона сила притяжения между разноименными ионами обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости. Закономерность Нернста — Томсона для электролита $N(C_2H_5)_4I$ прекрасно подтвердил Вальден. Иодистый тетраэтиламмоний хорошо растворяется в 50 различных растворителях. Вальден обнаружил известный параллелизм между диссоциацией и диэлектрической постоянной, который, правда, не всегда соблюдается. Правило Нернста — Томсона не выполняется из-за влияния химического взаимодействия, когда образуются комплексные ионы или ассоциаты ионов с молекулами растворителя.

Каждый ион в растворе несет заряд, кратный элементарному заряду e. Число таких зарядов характеризует зарядность иона. Учитывая электронейтральность каждой молекулы исходного электролита A_mB_n, имеем $z_{A+}me = z_{B-}ne$. Так как для катионов $e = +e$, а для анионов $e = -e$, то

$$z_{A+}m + z_{B-}n = 0 \qquad \text{(XIV.14)}$$

или

$$\Sigma z_i k_i = 0, \qquad \text{(XIV.15)}$$

где z_i и k_i — соответственно заряд и стехиометрический коэффициент i-го иона. Например, для $FeCl_3 \rightleftarrows Fe^{3+} + 3Cl^{1-}$ $\Sigma z_i k_i = 0$.

Уравнение (XIV.15) представляет собой аналитическое выражение закона электронейтральности раствора. Этот закон поясняет причину отсутствия заряда в растворе при наличии свободных заряженных частиц.

Рассмотрим теперь, как образуются растворы солей. Предположим, кусочек соли оказался в воде. Тотчас начнется взаимодействие ионов соли с молекулами воды. Согласно Дебаю, молекулы воды, являющиеся диполями, будут притянуты и ориентированы в поле иона. Чем меньше расстояние между ионом и диполем, тем сильнее они взаимодействуют между собой. Ориентация диполей возрастает с ростом заряда и уменьшением радиуса иона. Фаянс и Фалькенгаген считают теплоту гидратации свободных газообразных ионов количественной мерой ионо-дипольного взаимодействия. Это та теплота, которая выделяется при образовании ионных гидратов из молекул воды и газообразных ионов.

Классическая теория электролитической диссоциации наряду с блестящими достижениями имеет и серьезные недостатки. Три ее главных недостатка следующие: не для всех электролитов степень диссоциации укладывается в пределы от нуля до единицы; не всегда константа диссоциации оправдывает свое название; теория Аррениуса не указывает причин, приводящих к ионизации электролитов в растворах. Поясним сказанное на конкретных примерах.

Степень диссоциации электролита KCl по данным измерения электрической проводимости (α_1) и осмотического давления (α_2) при $c=5\cdot10^{-3}$ г-экв/л соответственно равна 0,956 и 0,963. При увеличении концентрации 1—1 валентного электролита разница между величинами α_1 и α_2 растет. Для водных растворов типа $La(NO_3)_3$ разность между значениями α_1 и α_2 достигает величины, превышающей ошибки опыта. Другой пример. Степень диссоциации 16 н. раствора HCl по данным измерений э. д. с. (α_3) равна 13,2, что противоречит физическому смыслу величины α_3, приписываемому ей теорией Аррениуса.

Согласно теории Аррениуса константа диссоциации данного электролита при постоянных температуре и давлении должна быть постоянной. Это выполняется лишь для очень слабых электролитов (растворы уксусной кислоты и аммиака), тогда как для сильных электролитов (растворы KCl и $MgSO_4$) эта константа меняется в десятки раз. Следовательно, теория Аррениуса выполняется лишь для разбавленных растворов слабых электролитов и неприменима к их концентрированным растворам и к сильным электролитам любых концентраций.

Теория Аррениуса не объясняет причины, вызывающие ионизацию в растворах. Между тем известно, что для ионизации электролитов требуется большее количество энергии. Поясним сказанное на примере раствора хлорида калия. Энергия связи между ионами в отдельной молекуле равна e^2/r, где e — заряд иона и r — расстояние между центрами ионов в молекуле. При $r=0{,}279$ нм и $e=4{,}803\cdot10^{-10}$ энергия связи N_A молекул (N_A — постоянная Авогадро) равна приблизительно $N_A\frac{e^2}{r}\approx5000$ кДж/моль.

Чтобы разорвать связи, существующие в молекуле KCl, до ее распада на ионы, процесс растворения должен обеспечиваться энергией. Классическая теория Аррениуса не рассматривает ни источник, ни природу этой энергии.

Д. И. Менделеев писал в «Основах химии», что теория электролитической диссоциации игнорирует взаимодействие частиц растворенного вещества между собой и с молекулами растворителя. Он утверждал, что процессы диссоциации с необходимостью и неизбежностью сопровождаются процессами образования новых соединений из ионов растворителя. Взгляды великого ученого были развиты Д. П. Коноваловым, И. А. Каблуковым и другими исследователями и явились фундаментом современной теории растворов.

§ 4. Электрическая проводимость растворов электролитов

При наложении электрического поля на раствор электролита его ионы движутся направленно, согласно знакам их зарядов. При этом в соответствии с законами Фарадея около электродов происходит уменьшение концентрации ионов Δ_a и $\Delta_к$ в эквива-

11082—2

лентных количествах. Движению ионов оказывает сопротивление растворитель, причем с увеличением скорости движения ионов это сопротивление возрастает.

Для ионов данного вида скорость их движения может быть определена следующим путем. При наложении электрического поля на электролит на ионы действует сила k, направление которой взаимно противоположно для анионов и катионов. Сопротивление действию этой силы пропорционально скорости движения ионов w. Суммарная сила, действующая на ион, равна разности $k—k'w$, где k' — коэффициент пропорциональности.

Если рассматривать движение иона как движение твердой частицы в вязкой среде, можно записать

$$k - k'w = m\frac{dw}{d\tau}, \qquad \text{(XIV.16)}$$

где m — масса иона; τ — время от начала движения иона под действием поля. Из уравнения (XIV.16) имеем

$$m\frac{dw}{k - k'w} = d\tau. \qquad \text{(XIV.17)}$$

После интегрирования и определения интегральной постоянной из условий $\tau=0$ и $w=0$ получаем

$$-\frac{m}{k'}\ln(k - k'w) = \tau - \frac{m}{k'}\ln k, \qquad \text{(XIV.18)}$$

$$w = \frac{k}{k'}\left[1 - \exp\left(-\frac{k'}{m}\tau\right)\right]. \qquad \text{(XIV.19)}$$

С течением времени скорость движения иона, равная нулю в начальный момент, возрастает и согласно уравнению (XIV.19)

$$\lim_{\tau\to\infty} w = k/k'.$$

Таким образом, под действием электрического поля ион начинает двигаться ускоренно, а спустя некоторое время его движение становится равномерным:

$$w = k/k'. \qquad \text{(XIV.20)}$$

Сила k, действующая на ион при наложении электрического поля, равна произведению напряженности электрического поля на заряд иона. Напряженность электрического поля равна $\Delta E/l$, а заряд иона определяется произведением элементарного заряда e на зарядность z. Следовательно,

$$k = ze\frac{\Delta E}{l}, \qquad \text{(XIV.21)}$$

где l — расстояние между электродами. Подставляя выражение для k из (XIV.21) в (XIV.20), получим

$$w = \frac{ze\Delta E}{lk'}, \qquad \text{(XIV.22)}$$

При $\Delta E/l=1$ В/см

$$u=\frac{ze}{k'}. \qquad \text{(XIV.23)}$$

Величина u называется *абсолютной подвижностью иона* и равна частному от деления скорости движения иона w на напряженность электрического поля $\Delta E/l$. Подвижность представляет собой скорость движения иона при условии падения потенциала на 1 В на расстоянии 1 см. С учетом (XIV.23) выражение (XIV.22) примет вид

$$w=\frac{u\Delta E}{l}. \qquad \text{(XIV.24)}$$

На основании анализа большого экспериментального материала Гитторф (1859) пришел к следующим основным выводам относительно движения ионов при наложении электрического поля на электролит:

1. Концентрация электролита в среднем слое после прохождения тока остается неизменной (разумеется, за небольшой промежуток времени, в течение которого длина среднего слоя несколько уменьшается).

2. Уменьшение числа эквивалентов электролита в анодном слое так относится к уменьшению его в катодном слое, как скорость движения (или абсолютная подвижность) катионов относится к скорости движения (или абсолютной подвижности) анионов.

3. Суммарное уменьшение числа эквивалентов электролита в приэлектродных слоях равно числу фарадеев прошедшего электричества.

Второй вывод Гитторфа можно представить следующим образом:

$$\frac{\Delta_A}{\Delta_K}=\frac{w_K}{w_A}=\frac{u_K}{u_A}, \qquad \text{(XIV.25)}$$

где Δ_A, Δ_K — уменьшение числа эквивалентов электролита в анодном и катодном слое; w_K, w_A — скорости движения; u_K, u_A — абсолютные подвижности катионов и анионов соответственно. Уменьшение количества электролита в приэлектродном пространстве после пропускания одного фарадея электричества, очевидно,

$$\Delta_K+\Delta_A=1. \qquad \text{(XIV.26)}$$

Относительные значения подвижностей называются *числами переноса ионов*:

$$n_A=\frac{u_A}{u_A+u_K},\quad n_K=\frac{u_K}{u_A+u_K}. \qquad \text{(XIV.27)}$$

Числа переноса характеризуют относительную скорость движения иона при сумме скоростей аниона и катиона, равной единице, и, следовательно, ту долю количества электричества, которая будет переноситься через электролит ионами данного вида.

Для определения чисел переноса необходимо знать точно количество электричества, прошедшего через электролит. Определение чисел переноса дает возможность установить состав ионов, образующихся в растворе, что важно, поскольку в случае сложных электролитов решать этот вопрос только на основании химической формулы далеко не просто. Определение чисел переноса важно для проверки теории межионного взаимодействия, а также в связи с практическим применением чисел переноса в изучении электропроводности и электродвижущих сил.

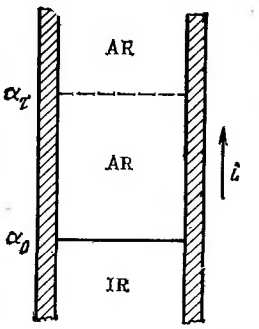

Рис. 77. Схема к определению числа переноса ионов в растворе электролита

Сначала вычисляют предварительное или кажущееся число переноса, пренебрегая влиянием электрической проводимости растворителя и изменениями объема у электродов. В дальнейшем, вводя поправки, учитывающие эти факторы, рассчитывают истинное число переноса. Схема определения чисел переноса представлена на рис. 77. Границу a_0 между двумя растворами электролитов в трубке (рис. 77) получают наслаиванием одного из растворов AR на другой IR; растворы имеют общий ион R. При пропускании в течение τ секунд постоянного тока граница поднимется в положение a_τ. При перемещении ионов A вверх по трубке через любое сечение трубки, расположенное выше a_τ, переносится Fc_AV Кл, где F — число Фарадея, c_A — концентрация ионов A (в г-экв/л), V — объем, равный произведению поперечного сечения трубки на расстояние a_0a_τ, пройденное границей, i — сила тока, n'_A — кажущееся число переноса иона A

$$n'_A = Fc_AV/i\tau. \qquad \text{(XIV.28)}$$

Если концентрация электролита очень мала, то заметная часть электричества переносится ионами, образующимися при диссоциации воды и следов примесей, например углекислоты. Для раствора 1—1 валентного электролита AR с концентрацией c_A, находящегося в трубке с поперечным сечением s, истинное число переноса

$$n_A = \frac{u_A}{u_A + u_R} = \frac{Fu_Ac_As}{10^3 i} + n_A\frac{\varkappa_0}{\varkappa}, \qquad \text{(XIV.29)}$$

где u_A, u_R — подвижности ионов A и R; $\varkappa_0$, $\varkappa$ — удельные электропроводности растворителя и раствора соответственно.

Если подвижность отнести к неподвижному растворителю, то u_A является расстоянием, проходимым ионами A через раствор в одну секунду при единичной напряженности электрического поля. Из-за электролиза и перемещения ионов возможно изменение объема, приводящее к движению растворителя в трубке для определения положения движущейся границы с $s=1$. Тогда объем

$$V = \frac{v_A\tau}{1000} + \Delta V, \qquad \text{(XIV.30)}$$

где ΔV — приращение объема V, обусловленное движением растворителя. Из уравнений (XIV.28)—(XIV.30) получаем выражение

$$n_A = n'_A - \frac{Fc_A \Delta V}{i_c} + n_A \frac{\varkappa_0}{\varkappa}. \qquad \text{(XIV.31)}$$

ΔV может быть определено либо опытным путем, либо рассчитано из плотностей растворов и компонентов у электродов.

Правильно подобранные основной раствор AR и раствор индикатора IR позволяют свести к минимуму диффузию через границу между двумя растворами.

С повышением температуры разница между подвижностями анионов и катионов постепенно сглаживается. Повышение температуры влияет на подвижность ионов через посредство дегидратации, что способствует приращению скорости перемещения ионов.

Следует подчеркнуть, что перенос электричества производится не растворителем, а растворенным электролитом. Следовательно, электропроводность электролита может быть представлена в виде суммы двух величин, из которых каждая характерна для одного из ионов, составляющих данный электролит, и не зависит от природы другого. Это положение было установлено Кольраушем (1873) и называется *законом независимого движения ионов.*

При данной приложенной силе электрического поля электропроводность определяется скоростью перенесения заряда ионами. Поэтому она пропорциональна сумме произведений скоростей движения анионов и катионов на их концентрации и на валентности. Если учесть, что концентрация ионов пропорциональна степени диссоциации электролита, то, очевидно, для концентрации c_0 электролита вида A_mB_n можно записать

$$\varkappa = Fc_0 \alpha k_i z_i (w_A + w_K), \qquad \text{(XIV.32)}$$

где F — коэффициент пропорциональности.

Если величину $\varkappa$ выразить с обратных омах и отнести к 1 см^3 раствора, а величины w_A и w_K выразить в см/с при градиенте потенциала в 1 В/см, то коэффициент F равен константе Фарадея. При расчетах вместо абсолютных скоростей удобнее пользоваться величинами подвижностей, которые им пропорциональны:

$$u_A = Fw_A, \; u_K = Fw_K. \qquad \text{(XIV.33)}$$

Итак, для удельной электрической проводимости $\varkappa$ можно дать две формулировки. Формулировка первая: удельная электрическая проводимость $\varkappa$ есть величина, обратная удельному сопротивлению. Формулировка вторая: удельная электрическая проводимость есть плотность тока при напряженности электрического поля, равном 1 В/см.

Удельная электрическая проводимость электролитов в водных (и в большинстве неводных) растворах с ростом концентрации раствора сначала увеличивается, проходит через максимум, а затем уменьшается. При постоянной температуре положение макси-

мума кривой зависит от природы электролита. Изменение удельной электрической проводимости с концентрацией для некоторых электролитов показано на рис. 78.

Зависимость удельной электрической проводимости $\varkappa_t$ разбавленных растворов от температуры можно представить эмпирической формулой Кольрауша:

$$\varkappa_t = \varkappa_{25}(1+\alpha'(t-25)+\beta'(t-25)^2], \quad \text{(XIV.34)}$$

где $\varkappa_{25}$ — удельная электрическая проводимость при 25°С; α', β' — эмпирические коэффициенты. Коэффициент α' зависит от природы электролита; для сильных кислот, щелочей и солей α' соответственно равен 0,0164, 0,019 и 0,022. Связь между β' и α' передается эмпирическим уравнением

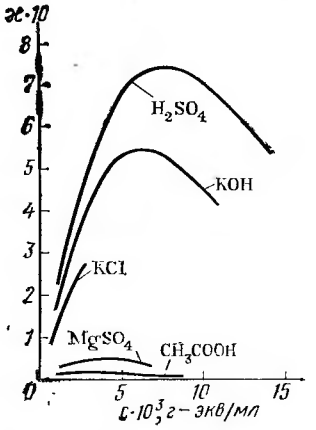

Рис. 78. Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации раствора для некоторых типичных электролитов

$$\beta' = 0{,}0163(\alpha' - 0{,}0174). \quad \text{(XIV.35)}$$

Вместо удельной удобно пользоваться *эквивалентной электрической проводимостью* λ, под которой понимают электрическую проводимость такого количества раствора, который содержит 1 г-экв электролита между электродами, находящимися на расстоянии 1 см. Очевидно, между эквивалентной и удельной электрической проводимостью имеет место простое соотношение

$$\lambda = \varkappa v, \quad \text{(XIV.36)}$$

где v — выраженный в мл объем раствора, содержащего 1 г-экв электролита. $v = 10^3/c_0$, где c_0 — концентрация электролита в г-экв/л. Величина v называется разведением раствора. Учитывая соотношения (XIV.15) и (XIV.14), можно записать

$$\lambda = \frac{\varkappa^*}{c_0 k_i z_i} 10^3. \quad \text{(XIV.37)}$$

Если заряд z_i и стехиометрический коэффициент k_i i-го иона равны единице, то

$$\lambda = \frac{\varkappa^*}{c_0} 10^3, \quad \text{(XIV.38)}$$

где $\varkappa^*$ есть та часть удельной электрической проводимости раствора, которая обеспечивается присутствием электролита. В простейшем случае $\varkappa^*$ равна разности между удельной электрической проводимостью $\varkappa$ раствора и удельной электрической проводимостью $\varkappa_0$ чистого растворителя. При малом $\varkappa_0$ $\varkappa = \varkappa^*$. Если величиной $\varkappa_0$ нельзя пренебречь по сравнению с величиной $\varkappa$, то необходимо учитывать влияние растворенного электролита на

удельную электрическую проводимость растворителя, а также природу компонентов раствора.

При измерениях электрической проводимости раствора электролитов при помощи моста Уитстона следует уменьшать поляризацию электродов. С этой целью используют переменный ток, а также платинируют электроды. При использовании переменного тока средней частоты в результаты измерений электрической проводимости с неизбежностью входят емкостное сопротивление сосуда, индуктивное и емкостное сопротивление цепи моста.

Связь между сопротивлением R_a, измеренным на концах сосуда, и удельной электрической проводимостью раствора не зависит от геометрической формы прибора. Если ячейка представляет собой цилиндрический сосуд a длиной l и поперечным сечением s по всей длине, то удельная электрическая проводимость определится соотношением

$$\varkappa = k_a/R_a, \qquad \text{(XIV.39)}$$

где

$$k_a = ls. \qquad \text{(XIV.40)}$$

Для определения постоянной сосуда k_a обычно используют стандартные растворы с известным удельным сопротивлением. Измерения сводятся к нахождению значения R_a. В качестве стандартного обычно используют раствор хлорида калия.

На основе экспериментальных данных получены многочисленные уравнения, описывающие зависимость электрической проводимости растворов сильных электролитов от концентрации. Среди них важнейшими являются уравнения Кольрауша:

$$\lambda = \lambda_\infty - k^* \sqrt{c_0}, \qquad \text{(XIV.41)}$$

$$\lambda = \lambda_\infty - k^{**} \sqrt[3]{c_0}, \qquad \text{(XIV.42)}$$

согласующиеся с теорией межионного притяжения. Соотношение (XIV.41) применимо для разбавленных растворов, где λ_∞ — предельная эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении, k^* и k^{**} — константы. Несколько иного вида формулу предложил Вальден:

$$\lambda = \lambda_\infty/(1 + B\sqrt{c_0}). \qquad \text{(XIV.43)}$$

Это уравнение охватывает область концентраций $<0{,}01$ н. Лэтти получил третье соотношение, вполне пригодное в интервале концентраций ниже 0,1 н. раствора:

$$\lambda = \lambda_\infty - \frac{A\sqrt{c_0}}{1 + B\sqrt{c_0}}, \qquad \text{(XIV.44)}$$

где A и B — постоянные.

Джонс и Дол добавили к уравнению (XIV.44) линейный член

$$\lambda = \lambda_\infty - \frac{A\sqrt{c_0}}{1 + B\sqrt{c_0}} + Dc_0, \qquad \text{(XIV.45)}$$

получив формулу, хорошо отражающую зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации хлорида бария вплоть до 2 н. раствора.

Для уравнений (XIV.41), (XIV.43)—(XIV.45) производная от λ по концентрации в степени 0,5

$$\left(\frac{d\lambda}{d\sqrt{c_0}}\right)_{c_0\to 0} = -\text{const.} \qquad \text{(XIV.46)}$$

Значения константы для всех этих уравнений отличаются друг от друга.

Классическими исследованиями электрической проводимости электролитов Кольрауш показал, что предельная эквивалентная электрическая проводимость электролита слагается аддитивно из двух членов, связанных с наличием анионов и катионов, независимо от рода электролита:

$$\lambda_\infty = u_A + u_K. \qquad \text{(XIV.47)}$$

Это соотношение называют законом Кольрауша. Его легко получить следующим образом. Согласно (XIV.32) и (XIV.37) при учете (XIV.33)

$$\lambda = \alpha(u_A + u_K). \qquad \text{(XIV.48)}$$

В бесконечно разбавленных растворах степень диссоциации близка к единице. В этом случае получается формула (XIV.47).

Зависимости кажущихся предельных ионных эквивалентных электрических проводимостей от концентрации показаны на рис. 79. Отложенная на оси ординат величина $(\lambda'_\infty)_j$ при бесконечном разведении равна истинному значению предельной эквивалентной проводимости $(\lambda_\infty)_j$ иона j. При малых концентрациях $(\lambda'_\infty)_j$ линейно зависит от c_0:

$$(\lambda'_\infty)_j \equiv \frac{\lambda_j + (1/2)\beta^* \sqrt{c_0}}{1 - \lambda^* \sqrt{c_0}} = (\lambda_\infty)_j + bc_0, \qquad \text{(XIV.49)}$$

где $(\lambda'_\infty)_j$ — «кажущееся» значение предельной эквивалентной электропроводности j-го иона, $(\lambda_\infty)_j$ — истинное значение предельной эквивалентной электропроводности j-го иона, α^* и β^* — константы.

Эмпирическая постоянная b равна коэффициенту наклона соответствующих кривых.

На основании анализа рис. 79 можно получить $\lambda_\infty^{Cl^-}$ и $\lambda_\infty^{K^+}$ из нескольких согласующихся между собой, но независимых исследований. Разброс значений λ_∞, полученных экстраполяцией отдельных кривых, лежит в пределах $\pm 0{,}02\%$, а сумма средних значений $\lambda_\infty^{Cl^-} = 76{,}34$ и $\lambda_\infty^{K^+} = 73{,}52$ совпадает с величиной $\lambda_\infty^{KCl} = 149{,}86$, определенной путем прямого измерения электрической проводимости KCl. Таким образом, из положения общей точки пересечения соответствующих кривых с осью ординат можно найти с погрешностью до 0,02% предельные эквивалентные электрические прово-

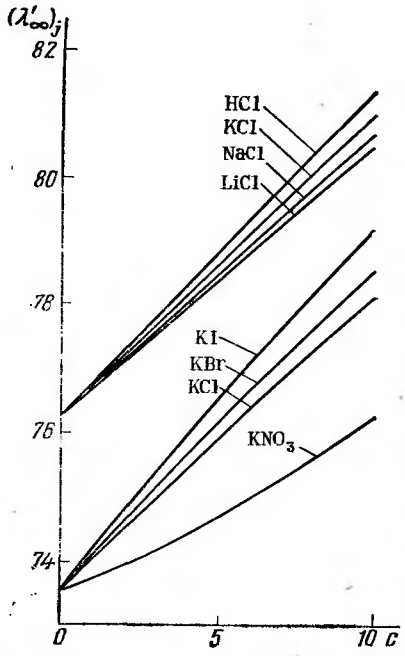

Рис. 79. Зависимость кажущихся предельных эквивалентных электрических проводимостей от концентрации для некоторых электролитов

димости ионов. Кроме того, аддитивность величины λ_∞ очень точно соблюдается при концентрациях $c_0=0{,}02$ н. раствора для всех электролитов, кроме нитрата калия. Значение этого результата состоит в том, что закон Кольрауша можно использовать для определения констант диссоциации слабых 1—1-валентных электролитов из данных по электрической проводимости.

§ 5. Оценка степени диссоциации

Метод электрической проводимости. Степень диссоциации важно знать для объяснения поведения растворов электролитов конечной концентрации. Расчет степени диссоциации легко осуществить на основании измерения электрической проводимости по формуле

$$\alpha=\lambda/\lambda_\infty. \qquad \text{(XIV.50)}$$

λ_∞ обычно определяют графически или расчетным путем по уравнениям Кольрауша. В сомнительных случаях, когда исследуются слабые электролиты, вместо графического определения λ_∞ лучше вычислять сумму абсолютных подвижностей ионов. Учитывая связь между подвижностями ионов и абсолютными скоростями их движения [см. уравнения (XIV.33)], выражение (XIV.47) можно переписать в следующем виде:

$$\lambda_\infty=F(w_\text{A}+w_\text{K}). \qquad \text{(XIV.51)}$$

Следовательно, эквивалентная электрическая проводимость электролитов при бесконечном разведении равна произведению числа Фарадея на сумму абсолютных скоростей анионов и катионов. Выражение (XIV.51) удобно для определения абсолютных скоростей движения ионов в растворах.

Если раствор достаточно концентрированный, вводят поправку на изменение вязкости. Очевидно, что при одинаковом градиенте потенциала скорость движения иона ограничивается трением, которое ион испытывает в вязкой среде при движении. По закону Стокса

$$w_i=\frac{z_i e}{6\pi\eta r_i};\ (i=\text{A, K}), \qquad \text{(XIV.52)}$$

где η — вязкость; r_i — радиус иона.

Из уравнения (XIV.52) при учете (XIV.33) следует, что

$$(u_A+u_K)\eta=\text{const}. \qquad \text{(XIV.53)}$$

Учитывая это, из уравнений (XIV.47) и (XIV.48) имеем

$$\alpha=\frac{\lambda\eta_0}{\lambda_\infty\eta}, \qquad \text{(XIV.54)}$$

где η_0, η — вязкость чистого растворителя и раствора соответственно.

Метод осмотического давления. Согласно закону Вант-Гоффа осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов пропорционально концентрации:

$$\pi=c_0RT. \qquad \text{(XIV.55)}$$

Следовательно, осмотическим давлением разбавленных растворов неэлектролитов называется давление, которое производило бы то же число молекул растворенного вещества, если бы оно в виде идеального газа занимало при данной температуре объем, равный объему раствора. Однако для растворов электролитов оказалось, что экспериментально измеряемое осмотическое давление больше вычисленного по уравнению (XIV.55). Опыт показывает, что растворы электролитов ведут себя в отношении осмотического давления так, будто они содержат большее число частиц, чем число молекул растворенного вещества. Поэтому для растворов электролитов в уравнение (XIV.55) вводится поправочный коэффициент i'

$$\pi_э=i'c_0RT, \qquad \text{(XIV.56)}$$

который называют *изотоническим коэффициентом.* Он показывает, во сколько раз измеряемое на опыте осмотическое давление $\pi_э$ больше вычисленного по уравнению Вант-Гоффа (XIV.55):

$$i'=\pi_э/\pi. \qquad \text{(XIV.57)}$$

Очевидно, изотонический коэффициент всегда больше единицы. Его величина возрастает, стремясь к определенному пределу для данного электролита. Поскольку осмотическое давление пропорционально числу частиц растворенного вещества в растворе, то, очевидно, изотонический коэффициент равен отношению действительного числа всех частиц в растворе $N_{общ}$, т. е. ионов и недиссоциированных молекул, к числу молекул N_0 электролита A_mB_n в растворе при полном отсутствии диссоциации:

$$i'=\frac{N_{общ}}{N_0}. \qquad \text{(XIV.58)}$$

Если брутто-концентрация электролита в растворе равна c_0, а степень диссоциации α, то число продиссоциировавших молекул определится выражением

$$N^*=\alpha c_0, \qquad \text{(XIV.59)}$$

а число непродиссоциировавших молекул — из уравнения

$$N^*_0=c_0(1-\alpha). \qquad \text{(XIV.60)}$$

Следовательно, общее число частиц в растворе, содержащем электролит, определяется как сумма числа образовавшихся при диссоциации ионов и числа непродиссоциировавших молекул. Для сложного электролита общее число анионов и катионов одной молекулы $\sum_i k_i$. Для бинарного электролита A_mB_n

$$\sum_i k_i = m + n. \qquad \text{(XIV.61)}$$

Общее число образовавшихся ионов при диссоциации N^* молекул сложного электролита

$$N_{A+K} = N^* \sum_i k_i \qquad \text{(XIV.62)}$$

или, учитывая (XIV.61), для бинарного электролита

$$N_{(A+K)} = (m+n)N^*. \qquad \text{(XIV.63)}$$

Подставляя в уравнения (XIV.62) и (XIV.63) значение N^* из выражения (XIV.59), имеем

$$N_{(A+K)} = \alpha c_0 \Sigma k_i, \qquad \text{(XIV.64)}$$

$$N_{(A+K)} = \alpha c_0 (m+n). \qquad \text{(XIV.65)}$$

Общее число частиц в растворе, очевидно,

$$N_{общ} = N_{(A+K)} + N^*_0. \qquad \text{(XIV.66)}$$

Подставляя в уравнение (XIV.66) значения $N_{(A+K)}$ и N^*_0 соответственно из (XIV.64) или (XIV.65) и (XIV.60), получим

$$N_{общ} = \alpha c_0 \Sigma k_i + c_0 (1-\alpha), \qquad \text{(XIV.67)}$$

$$N_{общ} = \alpha c_0 (m+n) + c_0 (1-\alpha). \qquad \text{(XIV.68)}$$

Несложные преобразования уравнений (XIV.67) и (XIV.68) приводят к формулам

$$N_{общ} = c_0 \left[1 + \alpha \left(\sum_i k_i - 1\right)\right], \qquad \text{(XIV.69)}$$

$$N_{общ} = c_0 [1 + \alpha (m+n-1)]. \qquad \text{(XIV.70)}$$

Подставляя значение $N_{общ}$ из (XIV.69) или (XIV.70) в уравнение (XIV.58), имеем

$$i' = 1 + \alpha \left(\sum_i k - 1\right), \qquad \text{(XIV.71)}$$

$$i' = 1 + \alpha (m+n-1). \qquad \text{(XIV.72)}$$

С другой стороны, экспериментально определяемое осмотическое давление соответствует вычисленному при учете полного числа частиц в растворе (ионы+молекулы), т. е. $N_{общ}$:

$$\pi_0 = iRTN_{общ} \qquad \text{(XIV.73)}$$

или с учетом уравнений (XIV.69) и (XIV.70)

$$\pi_э = iRTc_0[1+\alpha(\Sigma k_i - 1)], \qquad \text{(XIV.74)}$$

$$\pi_э = iRTc_0[1+\alpha(m+n-1)]. \qquad \text{(XIV.75)}$$

Подставляя значение $\pi_э$ и π из уравнений (XIV.74) или (XIV.75) и (XIV.55) в (XIV.57), получим выражения для изотонического коэффициента (XIV.71) и (XIV.72).

На практике пользуются также осмотическим коэффициентом Ф:

$$\Phi = i/\Sigma k_i. \qquad \text{(XIV.76)}$$

Или для бинарного электролита

$$\Phi = i/(m+n). \qquad \text{(XIV.77)}$$

С учетом выражений (XIV.71) и (XIV.72) имеем для сложного электролита

$$\Phi = \frac{1+\alpha(\Sigma k_i - 1)}{\Sigma k_i}, \qquad \text{(XIV.78)}$$

для бинарного электролита A_mB_n

$$\Phi = \frac{1+\alpha(m+n-1)}{m+n}. \qquad \text{(XIV.79)}$$

Согласно (XIV.71) и (XIV.72)

$$\alpha = \frac{i'-1}{\sum_i k - 1} \qquad \text{(IXV.80)}$$

и

$$\alpha = \frac{i'-1}{m+n-1}. \qquad \text{(XIV.81)}$$

Отсюда, принимая во внимание (XIV.57) и (XIV.55), получим уравнения для оценки степени диссоциации электролита на основе экспериментально измеренных величин осмотического давления раствора:

$$\alpha = \frac{\pi_э - RTc_0}{RTc_0(\Sigma k_i - 1)} \qquad \text{(XIV.82)}$$

или

$$\alpha = \frac{\pi_э - RTc_0}{RTc_0(m+n-1)}. \qquad \text{(XIV.83)}$$

Выражения для константы диссоциации через электрическую проводимость и изотонический и осмотический коэффициенты. Из изложенного следует, что, используя экспериментально измеряемые значения электрической проводимости либо осмотического давления, можно рассчитать значение степени диссоциации электролита. Зная степень диссоциации, можно вывести выражение для константы согласно закону разведения Оствальда.

Подставляя значение степени диссоциации (XIV.50), выраженное через значение электрической проводимости, в уравнение закона Оствальда (XIV.12), получим

$$K_D = m^m n^n \frac{(\lambda/\lambda_\infty)^{m+n}}{1-\lambda/\lambda_\infty} c_0^{m+n-1} \qquad \text{(XIV.84)}$$

или после несложных преобразований приходим к уравнению

$$K_D = m^m n^n \frac{\lambda^{m+n} c^{m+n-1}}{(\lambda_\infty - \lambda)\lambda_\infty^{m+n-1}}. \qquad \text{(XIV.85)}$$

Для бинарного электролита AB имеем

$$K_D = \frac{\lambda^2 c_0}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda)}. \qquad \text{(XIV.86)}$$

Подставляя значение α из (XIV.81) в уравнение Оствальда (XIV.12), имеем

$$K_D = \frac{m^m n^n (i'-1)^{m+n} c_0^{m+n-1}}{(m+n-i')(m+n-1)^{m+n-1}}. \qquad \text{(XIV.87)}$$

Для бинарного электролита AB $\alpha = i' - 1$ и

$$K_D = \frac{(i'-2)^2 c_0}{2-i'}. \qquad \text{(XIV.88)}$$

Аналогичным образом, подставляя в уравнение закона Оствальда значения α, определяемые уравнениями (XIV.82) и (XIV.83), получим выражения константы диссоциации через осмотическое давление, непосредственно измеряемое на опыте.

Любое свойство, специфичное для ионов и зависящее от их концентрации, может быть использовано для определения степени диссоциации электролита в растворе, однако все известные методы не противоречат теории электролитической диссоциации Аррениуса только в случае слабых электролитов.

Для сильных электролитов наблюдается заметное расхождение между опытными и истинными значениями степени диссоциации при использовании любых методов определения этой величины, что, собственно, и вызвало возражения Д. И. Менделеева.

Диссоциация слабых электролитов в насыщенных растворах. Ионное произведение растворимости. Для слабых электролитов при образовании насыщенных растворов (т. е. при наличии твердой фазы в растворе) в соответствии с условием $\mu^{0(S)} = \mu^{(L)}$ при данной температуре наблюдается постоянство концентрации непродиссоциировавших молекул. Вследствие этого и произведение концентраций ионов в таком растворе — постоянная величина. Для электролита A_mB_n

$$K_D c^{(L)}_{A_mB_n} = K_s = c^m_A c^n_K. \qquad \text{(XIV.89)}$$

В случае $m = n = 1$ $K_s = c_A c_K$.

Таким образом, какова бы ни была концентрация каждого из входящих в состав электролита ионов, их произведение в насыщенном растворе имеет постоянную характерную для каждого электролита величину, определяющую его растворимость Эта постоянная называется *ионным произведением растворимости.* Если один из множителей ионного произведения увеличить в n-е число раз прибавлением соли с одинаковым ионом, то во столько же раз понизится концентрация другого иона, и диссоциация уменьшится. При этом образуется некоторое новое количество недиссоциированных молекул; которые вследствие насыщенности раствора выпадут в осадок. Полная растворимость электролита слагается из концентрации его недиссоциированных молекул и концентрации ионов, определяемой ионным произведением. Концентрация растворенных молекул при данной температуре есть величина постоянная, поэтому полная растворимость может изменяться лишь за счет изменения степени диссоциации. Следовательно, путем добавления другого электролита, увеличивающего либо понижающего концентрацию одного из ионов первого электролита, можно уменьшать либо увеличивать его степень диссоциации, а следовательно, и растворимость. Таким образом, присутствие электролита, имеющего общий с данным электролитом ион, вызывает уменьшение его диссоциации, а в соответствии с этим и уменьшение растворимости. Пользуясь этим обстоятельством, можно произвольно регулировать степень диссоциации слабых кислот (или щелочей) и в соответствии с этим изменять кислотность (или щелочность) раствора.

§ 6. Аномальное поведение сильных электролитов

Одним из важнейших критериев правильности теории Аррениуса является совпадение значений степени диссоциации, найденных различными методами. В случае сильных электролитов достаточное совпадение наблюдается лишь при крайних разбавлениях, когда α близка к единице. В остальных случаях наблюдаются расхождения, значительно превышающие ошибки измерений, причем величина расхождения увеличивается с валентностью ионов. Данные, полученные из криоскопических измерений ($\alpha_к$), и данные по электрической проводимости (α_λ) существенно расходятся, что можно иллюстрировать следующим образом. Из сравнения уравнений (XIV.50) и (XIV.41) имеем

$$\alpha = 1 - \frac{k^*}{\lambda_\infty}\sqrt{c_0}. \qquad \text{(XIV.90)}$$

Осмотическое давление идеального раствора, в котором каждая молекула растворенной соли диссоциирует на Σk_i ионов, равно

$$\bar{\pi} = \Sigma k_i nkT, \qquad \text{(XIV.91)}$$

где n — число молекул в 1 см^3; k — постоянная Больцмана. Осмотическое давление реального раствора определяется соотношением

$$\pi = \Phi \Sigma k_i n k T. \qquad \text{(XIV.92)}$$

На основании равенств (XIV.91) и (XIV.92) имеем

$$(\bar{\pi} - \pi)/\bar{\pi} = 1 - \Phi, \qquad \text{(XIV.93)}$$

где осмотический коэффициент Φ служит мерой отклонения осмотического давления реального раствора от идеального значения. Согласно (XIV.71) при учете (XIV.76) можно записать

$$i = 1 + (\Sigma k_i - 1)\alpha = \Sigma k_i \Phi. \qquad \text{(XIV.94)}$$

Подставив Φ из (XIV.94) в выражение (XIV.93), получим

$$1 - \Phi = \frac{\Sigma k_i - 1}{\Sigma k_i}(1 - \alpha). \qquad \text{(XIV.95)}$$

При сопоставлении (XIV.90) с (XIV.95) получаем

$$1 - \Phi = k^*_1 \sqrt{c_0}. \qquad \text{(XIV.96)}$$

Графическое построение показывает, что если линейность функции $\lambda \cong l(\sqrt{c_0})$ соблюдается до высоких концентраций, то функция $1 - \Phi \cong f\sqrt{c_0}$ даже при существенных разбавлениях отклоняется от линейного закона. Это указывает на то, что α в уравнении (XIV.50) и в уравнении (XIV.78) не одна и та же величина.

Неприменимость закона действия масс к сильным электролитам. В соответствии с законом действия масс константа диссоциации 1—1 валентного электролита, определяемая уравнением (XIV.13), для данной температуры должна быть постоянной. Проверку этой закономерности на сильном электролите можно произвести на основании опытных значений степени диссоциации α. В табл. 5 содержатся значения α и K_{c_0} для раствора хлорида калия в воде при 18°С.

Из таблицы видно, что сильный электролит не подчиняется закону классической теории. Такие аномалии относительно закона действия масс были обнаружены и у некоторых других электролитов; LiCl, $BaCl_2$, $MgSO_4$.

Таблица 5

Значения K_{c_0} для сильного электролита KCl ($t = 18$°С, растворитель H_2O)

c_0	α	K_{c_0}
0	1	—
10^{-4}	0,9921	0,0123
$2 \cdot 10^{-4}$	0,9895	0,0185
$5 \cdot 10^{-4}$	0,9836	0,0294

Совершенно не объясняется теорией Аррениуса также наблюдаемое на практике сильное влияние одних электролитов на растворимость других, не имеющих с первыми общих ионов. Это влияние распространяется и на другие свойства, образуя широкий класс явлений, получивший название *действие нейтральных солей.*

Противоречит теории Аррениуса постоянство теплоты нейтрали-

зации сильных кислот сильными основаниями; последняя, как известно, сводится к теплоте реакции $H^+ + OH^- = H_2O$. Если кислота или основание диссоциированы неполностью, то к этому тепловому эффекту прибавляется теплота диссоциации $\overline{Q}_\alpha$ (где α — степень диссоциации). Между тем теплота нейтрализации, равная, как известно, ~56,1 кДж, остается неизменной даже в тех случаях, когда кислота или основание диссоциированы далеко неполностью, т. е. степень их диссоциации очень далека от единицы. В такой же мере непонятно с позиций теории Аррениуса отсутствие теплового эффекта при смешении сравнительно концентрированных растворов сильно диссоциирующих солей, получившее название термонейтральности. Все эти факты поставили под сомнение теорию электролитической диссоциации, однако нужно заметить и подчеркнуть, что сам факт элекролитической диссоциации как процесса распада молекул электролита на ионы является совершенно бесспорным и в этой части теория электролитической диссоциации оправдала себя целиком. Однако неучет сил межионного взаимодействия не только делает неверными все количественные зависимости теории Аррениуса, но принципиально исключает возможность вычисления таких величин, как i', Ф, λ, α и др., не прибегая к прямому опыту. По этой же причине неправильно противопоставлять физическую теорию Вант-Гоффа и Аррениуса химической теории Д. И. Менделеева.

§ 7. Теория активностей Льюиса

Как известно, приложения соотношений термодинамики к идеальным системам наиболее просты. Отклонения от идеальных соотношений обусловлены проявлением межмолекулярного взаимодействия, которое тем интенсивнее, чем больше концентрация растворенного вещества (если речь идет о растворах). При этом важно отметить, что для растворов неэлектролитов межмолекулярное взаимодействие обусловлено действием сил поляризационного происхождения или связанных с ними слабых сил Ван-дер-Ваальса, которые заметно проявляются лишь при значительных концентрациях. Однако в растворах электролитов электростатические взаимодействия зарядов свободных ионов заметно проявляются уже при самых крайних разбавлениях.

При учете действия межмолекулярных (межионных) сил важна форма его выражения, отчего будет зависеть и вид соответствующих термодинамических соотношений. Льюис показал (см. гл. XII), что и для неидеальных систем можно пользоваться идеальными термодинамическими соотношениями, введя поправочные коэффициенты к концентрациям, чтобы учесть действие указанных сил. Такие коэффициенты он назвал коэффициентами активности γ_i, а произведение концентрации m_i на соответствующий коэффициент γ_i — просто активностью компонента

$$a_i = m_i \gamma'_i, \qquad \text{(XIV.97)}$$

где γ'_i — практический коэффициент активности i-го компонента; m_i — концентрация, выраженная через моляльности.

Коэффициент активности, как и активность, зависит не только от концентрации i-го компонента, но также от давления, температуры и концентрации всех остальных компонентов, так как характеризует межмолекулярное взаимодействие в целом. Следовательно, величина γ_i наиболее непосредственно характеризует отклонение системы от идеального состояния. Ранее было показано, что

$$\mu_{j,\text{ид}} = \mu^0_j + RT \ln m_j, \qquad \text{(XIV.98)}$$

где $\mu_{j,\text{ид}}$ — химический потенциал j-го компонента идеального раствора.

В случае отклонения от идеального состояния, зависящего от действия межионных (межмолекулярных) сил, свободная энергия Гельмгольца получает некоторую добавочную составляющую, обусловленную действием этих сил:

$$F = F_{\text{ид}} + F_e. \qquad \text{(XIV.99)}$$

Учитывая уравнение (XIV.99), а также тот факт, что химический потенциал определяется выражением

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_j}\right)_{T,\,V,\,n_{i\neq j}} = \mu_j, \qquad \text{(XIV.100)}$$

имеем

$$\mu_j = \left(\frac{\partial F}{\partial n_j}\right)_{T,\,V,\,n_{i\neq j}} + \left(\frac{\partial F_e}{\partial n_j}\right)_{T,\,V,\,n_{i\neq j}} = \mu_{j,\,\text{ид}} + \mu_{ej}, \qquad \text{(XIV.101)}$$

где $\mu_{j,\text{ид}}$ относится к идеальному состоянию; μ_{ej} — поправочное, зависящее от действия сил, отклоняющих систему от идеального состояния.

Таким образом, избыточная свободная энергия Гельмгольца может быть представлена в виде линейной функции первой степени всех членов μ_{ej}. Учитывая это, имеем

$$F = \Sigma n_j \mu_{j,\,\text{ид}} + \Sigma n_j \mu_{ej}. \qquad \text{(XIV.102)}$$

Из условия химического равновесия следует

$$\sum_j \nu_j \mu_j = 0. \qquad \text{(XIV.103)}$$

Следовательно, для рассматриваемого случая, учитывая (XIV.101) и (XIV.103),

$$\sum_j \nu_j (\mu_{j,\,\text{ид}} + \mu_{ej}) = 0. \qquad \text{(XIV.104)}$$

Учитывая поправку на неидеальность системы [соотношение (XIV.97)], можно выражение (XIV.98) для химического потенциала j-го компонента в системе переписать следующим образом:

$$\mu_j = \mu^0_j + RT \ln a_j. \qquad \text{(XIV.105)}$$

По существу, в выражении (XIV.98) мы чисто формально концентрацию j-го компонента заменили другой переменной, являющейся функцией давления, температуры и всех концентраций системы. Выбор вида функции (XIV.105) для μ_j определяется задачей выразить соответствующие величины и описать неидеальные системы функциями, имеющими такой же вид, что и простые функции для идеальных систем.

Подставляя значение $\mu_{j,\text{ид}}$ из (XIV.98) и μ_j из (XIV.105) в уравнение (XIV.101), получим

$$\mu_{ej}=RT\ln\frac{a_j}{m_j}, \tag{XIV.106}$$

или, учитывая (XIV.97),

$$\mu_{ej}=RT\ln\gamma'_j. \tag{XIV.107}$$

При увеличении степени разбавления раствора силы межмолекулярного или межионного взаимодействия уменьшаются. Поэтому при $c_j\to 0$ $F_e\to 0$. Следовательно,

$$\left.\begin{aligned}\lim|a_j|_{c_j=0}&=c_j,\\ \lim|\gamma'_j|_{c_j=0}&=1,\end{aligned}\right\} \tag{XIV.108}$$

т. е. в пределе больших разбавлений коэффициент активности равен единице, а сама активность равна концентрации.

Физический смысл коэффициента активности вытекает из следующих рассуждений. Рассмотрим два граничащих между собой слоя раствора одного и того же вещества в одном и том же растворителе, полагая, что при этом один из растворов идеальный, а другой реальный. Поскольку в идеальном растворе взаимодействие между растворенными частицами отсутствует, а в реальном оно имеется, то переход из одного раствора в другой требует некоторой затраты работы. Согласно следствиям второго начала термодинамики эта работа равна разности изохорно-изотермных потенциалов вещества в реальном (F) и идеальном ($F_{\text{ид}}$) состоянии. Следовательно, можно записать

$$A=F-F_{\text{ид}}. \tag{XIV.109}$$

Дифференцируя это выражение по числу молей j-ко компонента при сохранении температуры, давления и числа молей других компонентов постоянными, получим

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_j}\right)_{V,\,T,n_i}=\left(\frac{\partial F}{\partial n_j}\right)_{V,\,T,\,n_{i\neq j}}-\left(\frac{\partial F_{\text{ид}}}{\partial n_j}\right)_{V,\,T,\,n_{i\neq j}}. \tag{XIV.110}$$

Величины, приведенные в правой части уравнения (XIV.110), есть не что иное, как химические потенциалы j-го компонента в реальном и идеальном растворе соответственно:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_j}\right)_{V,\,T,\,n_i}=\mu_j-\mu_{j,\,\text{ид}}. \tag{XIV.111}$$

Сопоставляя уравнения (XIV.98) и (XIV.105), получим

$$\mu_j = \mu^0_j + RT \ln m_j + RT \ln \gamma'_j \qquad \text{(XIV.112)}$$

или при учете (XIV.98)

$$\mu_j = \mu_{j,\text{ид}} + RT \ln \gamma'_j, \qquad \text{(XIV.113)}$$

откуда имеем

$$\ln \gamma'_j = \frac{\mu_j - \mu_{j,\text{ид}}}{RT}. \qquad \text{(XIV.114)}$$

Подставляя в уравнение (XIV.114) значение разности химических потенциалов $(\mu_j - \mu_{j,\text{ид}})$ согласно (XIV.111), имеем

$$\ln \gamma'_j = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial A}{\partial n_j}\right)_{V,\,T,\,n_{i\neq j}}. \qquad \text{(XIV.115)}$$

Из уравнения (XIV.115) следует физический смысл коэффициента активности; этот коэффициент характеризует работу перехода 1 моля растворенного вещества из идеального состояния в реальное, и, следовательно, является характеристикой отклонения свойств данной системы от тех свойств, которые были бы ей присущи при идеальном поведении всех составляющих ее компонентов. Коэффициенты активности могут быть получены путем сравнения какой-либо термодинамической величины, измеренной на опыте, с вычисленной при помощи термодинамических соотношений для идеальных систем.

Учитывая невозможность строгой оценки степени диссоциации сильного электролита в растворе, представляется целесообразным в условие равновесия (XIV.104) ввести величины, относящиеся не к отдельным составным частям, а к электролиту в целом. Это можно сделать исходя из того, что равновесие между недиссоциированным электролитом и его ионами входит как часть в общее равновесие системы, содержащей данный электролит. Для первого равновесия мы имеем то же условие (XIV.104), которое для данного случая можно записать следующим образом:

$$\sum_i k_i (\mu_{i,\text{ид}} + \mu_{ei}) = 0, \qquad \text{(XIV.116)}$$

где индекс i относится к ионам и недиссоциированным молекулам данного электролита, k_i — стехиометрический коэффициент в уравнении реакции диссоциации.

Учитывая (XIV.98) и (XIV.107), выражение (XIV.116) можно записать в развернутом виде:

$$\sum_i k_i \mu^0_i + \sum_i k_i RT \ln m_i + \sum_i k_i RT \ln \gamma'_i = \mu_j \qquad \text{(XIV.117)}$$

или

$$\frac{\sum_i k_i \mu^0_i}{\sum_i k_i} + \frac{\sum_i k_i RT \ln m_i}{\sum_i k_i} + \frac{\sum_i k_i RT \ln \gamma_i}{\sum_i k_i} = \frac{\mu_j}{\sum_i k_i} \qquad \text{(XIV.118)}$$

где индекс j относится к недиссоциированным молекулам электролита; индекс i — к ионам.

Первый член левой части этого уравнения можно рассматривать как среднее значение $(\mu^0_{\pm})_j$ для химического потенциала j-го электролита:

$$(\mu^0_{\pm})_j = \frac{\sum_i k_i \mu^0_i}{\sum_i k_i}. \qquad \text{(XIV.119)}$$

Второй член левой части уравнения (XIV.118), деленный на RT, можно рассматривать как логарифм средней ионной концентрации, а третий, деленный на RT, — как логарифм среднего ионного коэффициента активности j-го электролита:

$$\ln (m_{\pm})_j = \frac{\sum_i k_i \ln m_i}{\sum_i k_i}, \qquad \text{(XIV.120)}$$

$$\ln (\gamma'_{\pm})_j = \frac{\sum_i k_i \ln \gamma_i}{\sum_i k_i}. \qquad \text{(XIV.121)}$$

Учитывая (XIV.119)—(XIV.121), для среднего химического потенциала j-го электролита имеем

$$(\mu_{\pm})_j = (\mu^0_{\pm})_j + RT \ln (m_{\pm})_j + RT \ln (\gamma_{\pm})_j. \qquad \text{(XIV.122)}$$

Эти средние значения $(\mu_{\pm})_j$ для каждого j-го электролита можно вводить в общее условие химического равновесия (XIV.104) независимо от степени и характера диссоциации. Следовательно, если в термодинамическом равновесии участвует частично или полностью диссоциированный электролит, то, очевидно, нет необходимости принимать во внимание эту диссоциацию, если мы в уравнение равновесия вместо концентрации этого электролита введем его среднюю ионную активность. Активности катионов и анионов также можно выразить через произведение их моляльных концентраций на соответствующие коэффициенты активности:

$$a_{\text{A}} = m_{\text{A}} \gamma_{\text{A}}, \qquad \text{(XIV.123)}$$

$$a_{\text{K}} = m_{\text{K}} \gamma_{\text{K}}. \qquad \text{(XIV.124)}$$

Тогда в соответствии с (XIV.120) и (XIV.121) среднюю ионную активность электролита A_mB_n можно представить в виде произведений активностей анионов и катионов следующим образом:

$$(a_{\pm})_{\text{э}} = (a^k_{\text{A}} a^m_{\text{K}})^{1/(m+n)}, \qquad \text{(XIV.125)}$$

или для простого бинарного электролита

$$(a_{\pm})_{\text{э}} = \sqrt{a_{\text{A}} a_{\text{K}}}. \qquad \text{(XIV.126)}$$

Из уравнений (XIV.121) и (XIV.120) следует, что для бинарного электролита

$$(\gamma_{\pm})_{э} = \sqrt{\gamma_{A}\gamma_{K}}, \qquad \text{(XIV.127)}$$

$$(m_{\pm})_{э} = \sqrt{m_{A}m_{K}}. \qquad \text{(XIV.128)}$$

§ 8. Константа диссоциации электролита

Из условия (XIV.103) нетрудно получить выражение для константы равновесия реакции диссоциации электролита. Для идеальных систем, когда справедливо уравнение (XIV.98) для константы диссоциации электролита $K_{m_{\pm}}$, выраженной через моляльности,

$$\ln K_{m_{\pm},\,\text{ид}} = \sum_{i} k_i \ln m_i. \qquad \text{(XIV.129)}$$

Очевидно для неидеальных систем, когда справедливо уравнение (XIV.105),

$$\ln K_{m_{\pm}} = \sum_{i} k_i \ln a_i. \qquad \text{(XIV.130)}$$

Учитывая, что каждое значение активности есть произведение концентрации на коэффициент активности, имеем

$$\sum_{i} k_i \ln a_i - \sum_{i} k_i \ln m_i = \sum_{i} k_i \ln \gamma_i. \qquad \text{(XIV.131)}$$

Принимая во внимание (XIV.129) и (XIV.130) на основании (XIV.131), получим

$$\ln K_{m_{\pm}} = \ln K_{m_{\pm},\,\text{ид}} + \left(\sum_{i} k_i\right) \ln \gamma_i \qquad \text{(XIV.132)}$$

или

$$K_{m_{\pm}} = K_{m_{\pm},\,\text{ид}} (\gamma_{\pm})_{э}^{\sum_i n_i} K_{m_{\pm}} = K_{m_{\pm},\,\text{ид}} \frac{\gamma^{n}_{A}\gamma^{m}_{K}}{\gamma_0}, \qquad \text{(XIV.133)}$$

где γ_0 — коэффициент активности непродиссоциировавших молекул электролита. Если нет никаких других причин, кроме наличия электрических зарядов ионов, отклоняющих данный раствор от идеального, то недиссоциированный остаток подчиняется идеальным закономерностям, тогда $\gamma_0 = 1$, и уравнение (XIV.133) принимает вид

$$K_{m_{\pm}} = K_{m_{\pm},\,\text{ид}} \gamma^{n}_{A}\gamma^{m}_{K} \qquad \text{(XIV.134)}$$

или при учете (XIV.121)

$$K_{m_{\pm}} = K_{m_{\pm},\,\text{ид}} (\gamma_{\pm})_{э}^{(m+n)}. \qquad \text{(XIV.135)}$$

Таким образом, в случае реальных растворов электролитов закон действия масс для реакции диссоциации видоизменяется так,

что в выражение для константы равновесия вместо концентраций реагирующих веществ и продуктов реакции входят соответствующие активности. Иными словами, для константы равновесия отклонение от идеального состояния выражается в наличии дополнительного множителя, представляющего собой средний ионный коэффициент активности реагирующей системы в соответствующей степени. В этих случаях при изменении концентраций постоянной остается величина $K_{m_\pm}$, а не $K_{m_\pm, \text{ид}}$, что объясняет часто наблюдаемые кажущиеся нарушения закона действия масс. При учете уравнения, аналогичного (XIV.97), выражение для константы диссоциации реального электролита A_mB_n (XIV.133) можно представить в виде

$$K_{m_\pm} = \frac{m^n{}_A m^m{}_K}{m_0} \gamma^n{}_A \gamma^m{}_K, \qquad \text{(XIV.136)}$$

где m_0 — моляльность непродиссоциировавших молекул электролита. Подставляя значение $K_{m_\pm, \text{ид}}$ из уравнения Оствальда вида

$$K_{m_\pm, \text{ид}} = m^m n^n \frac{\alpha^{m+1}}{1-\alpha} m_0^{m+n-1} \qquad \text{(XIV.137)}$$

в уравнения (XIV.134) и (XIV.135), получим соответственно

$$K_{m_\pm} = \gamma^m{}_A \gamma^n{}_K m^m n^n \frac{\alpha^{m+n}}{1-\alpha} m_0^{m+n-1} \qquad \text{(XIV.138)}$$

и

$$K_{m_\pm} = (\gamma_\pm)^{m+n}_э m^m n^n \frac{\alpha^{m+n}}{1-\alpha} m_0^{m+n-1}. \qquad \text{(XIV.139)}$$

Для простого бинарного электролита AB уравнения (XIV.138) и (XIV.139) соответственно будут иметь вид

$$K_{m_\pm} = \gamma^n{}_A \gamma^m{}_K \frac{\alpha^2 m_0}{1-\alpha}, \qquad \text{(XIV.140)}$$

$$K_{m_\pm} = (\gamma_\pm)^2_э \frac{\alpha^2 m_0}{1-\alpha}. \qquad \text{(XIV.141)}$$

Уравнения (XIV.138)—(XIV.141) являются истинными выражениями для закона разведения Оствальда, а многочисленные его противоречия с экспериментом были вызваны неучетом фактора $(\gamma_\pm)^{(m+n)}_э$ (либо $\gamma^2_\pm$). Чем сильнее диссоциирован электролит, тем больше отклонения от классического закона разведения Оствальда.

Поскольку сильные электролиты диссоциированы в растворе нацело, самый термин «константа диссоциации» для них лишен содержания. Этим, собственно, и следует объяснить неудачи попыток применения к растворам истинно сильных электролитов уравнений (XIV.138)—(XIV.141).

§ 9. Закон ионной силы

Льюис и Рэндал экспериментально установили общую закономерность для смесей, т. е. сложных растворов, которая получила название *принципа* или *закона ионной силы*. Этот принцип можно сформулировать следующим образом: *в области разбавленных растворов средний ионный коэффициент активности сильного электролита имеет одинаковую величину во всех растворах одинаковой ионной силы*. Следовательно, важнейшей характеристикой, определяющей активность электролита в растворе, является не концентрация его, а ионная сила. За ионную силу I принята половина суммы произведений концентрации m_i каждого иона в растворе на квадрат его валентности z_i:

$$I = \frac{1}{2}\Sigma m_i z^2{}_i. \qquad \text{(XIV.142)}$$

Ионная концентрация Γ связана с ионной силой раствора следующим соотношением:

$$\Gamma = \sum_i c_i z^2{}_i = d_0 \sum_i m_i z^2{}_i = 2 d_0 I \quad (m_i \ll 1), \qquad \text{(XIV.143)}$$

где m_i — моляльность ионов; c_i — молярно-объемная концентрация ионов в моль/л; d_0 — плотность растворителя. Так как

$$c_i = m_i \left(d - \frac{c_i M}{1000}\right), \qquad \text{(XIV.144)}$$

где d — плотность раствора, то $c_i = m_i d_0$ при больших разбавлениях.

Закон ионной силы точно выполняется для разбавленных растворов. Свойства растворов определяются в первую очередь зарядами ионов, и, следовательно, каждый сорт ионов, присутствующих в растворе, должен своим зарядом оказывать влияние на свойства всех остальных. В сильно разбавленных растворах индивидуальные различия ионов с одинаковой валентностью очень слабо проявляются, и в них решающую роль играет концентрация ионов и их валентность.

В растворах более высоких концентраций эти индивидуальные различия становятся более заметными. Следовательно, поведение электролита и свойства раствора определяются не только ионной силой раствора, но также и физико-химической природой ионов.

Закон ионной силы получил количественное толкование в развитой Дебаем и Хюккелем электростатической теории растворов, которую рассмотрим ниже. Однако следует заметить, что задолго до теоретического истолкования закона ионной силы была отмечена его ограниченность (Д. Н. Брёнстедт, 1922), особенно при высоких концентрациях.

§ 10. Количественная теория сильных электролитов Дебая—Хюккеля

Количественная теория сильных электролитов исходит из допущения полной диссоциации электролита на ионы и рассматривает совокупность взаимодействий каждого данного иона, принятого за центральный, со всеми окружающими его ионами противоположного знака.

Влияние растворителя учитывается введением диэлектрической проницаемости ε_p. Предполагается, что в растворе электролита вследствие электростатического взаимодействия между ионами (притяжение между разноименными и отталкивания между одноименными) вокруг каждого иона образуется в среднем по времени сгущение ионов противоположного знака. Такие сгущения образуют так называемые ионные атмосферы противоположного данному иону знака и, следовательно, в принципе межионное взаимодействие можно свести к взаимодействию между ионными атмосферами. Ионная атмосфера характеризуется зарядом, величина которого быстро убывает с ростом расстояния от центра. Заряд ионной атмосферы тем больше, чем больше общая концентрация ионов в растворе. При наложении электрического тока катионы и анионы двигаются в соответствующих направлениях вместе со своими атмосферами, которые в своем движении запаздывают за движением ионов и тем самым тормозят его. Кроме того, ионы испытывают тормозящее воздействие за счет притяжения между ионными атмосферами противоположных знаков. Эти тормозящие воздействия уменьшают подвижность ионов и, следовательно, уменьшают эквивалентную электрическую проводимость, что особенно заметно при увеличении концентрации. Указанные явления представляют собой физические причины существования коэффициента электрической проводимости

$$f_\lambda = \lambda/\lambda_\infty. \qquad \text{(XIV.145)}$$

Следует подчеркнуть, что выражение (XIV.145), характерное для сильного электролита, отличается от (XIV.50) тем, что коэффициент электрической проводимости f_λ характеризует не степень диссоциации электролита (как в случае слабых электролитов), а межионное взаимодействие во всех его проявлениях.

Наличие ионных атмосфер препятствует выходу ионов из раствора, вследствие чего уменьшается осмотическое давление. Именно поэтому измеренное осмотическое давление (π) меньше того ($\overline{\pi}$), которое раствор имел бы, если бы частицы растворенного вещества не имели зарядов. Уменьшение осмотического давления характеризуется осмотическим коэффициентом

$$\Phi = \pi/\overline{\pi}. \qquad \text{(XIV.146)}$$

Осмотический коэффициент (XIV.146) отличается от соответствующего коэффициента (XIV.57) тем же, чем коэффициент электрической проводимости отличается от степени диссоциации для слабых

электролитов. Осмотический коэффициент уменьшается с ростом плотности ионной атмосферы, т. е. с увеличением концентрации.

По мере разбавления раствора сильного электролита совершается работа против электрических сил ионных атмосфер. При этом происходят дополнительные изменения внутренней энергии за счет теплот растворения, знак и величина которых зависят также от изменений, происходящих в растворителе. Этой добавочной внутренней энергии соответствует добавочное изменение свободной энергии, и появление поправочного множителя к концентрации в виде коэффициента активности, характеризующего уменьшение реакционной способности иона, связанное с наличием ионной атмосферы. Для раствора, содержащего N_j частиц каждого j-го сорта в некотором заданном объеме (V=const) свободная энергия F связана с внутренней уравнением Гиббса—Гельмгольца:

$$F=U+T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\,N_j}. \qquad \text{(XIV.147)}$$

Осмотическое давление этого раствора в соответствии со свойствами характеристических функций определяется из выражения

$$\pi=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \qquad \text{(XIV.148)}$$

Химический потенциал частиц j-го сорта определяется известным термодинамическим соотношением

$$\tilde{\mu}_j=\left(\frac{\partial F}{\partial N_j}\right)_{T,\,V,\,N_{i\neq j}}, \qquad \text{(XIV.149)}$$

где $\tilde{\mu}_j$ — химический потенциал частицы j-го сорта.

Внутренняя энергия раствора электролита складывается из двух частей, одна из которых характеризует внутреннюю энергию, обусловленную наличием незаряженных частиц, другая обусловлена взаимодействием электрических зарядов:

$$U=\bar{U}+U_e. \qquad \text{(XIV.150)}$$

В соответствии с этим значения свободной энергии Гельмгольца, осмотического давления и химического потенциала также можно представить в виде двух слагаемых:

$$F=\bar{F}+F_e, \qquad \text{(XIV.151)}$$

$$\pi=\bar{\pi}+\pi_e, \qquad \text{(XIV.152)}$$

$$\tilde{\mu}=\bar{\mu}+\tilde{\mu}_e. \qquad \text{(XIV.153)}$$

В отличие от выражений (XIV.99) и (XIV.101) первые члены в уравнениях (XIV.151)—(XIV.153) означают принадлежность к раствору с общим числом частиц, равным числу частиц в рассматриваемом растворе сильного электролита при условии, однако, что все они не заряжены. Соответственно вторые члены правой части уравнений (XIV.151)—(XIV.153) связаны с взаимодействием

заряженных частиц во всех его проявлениях. По аналогии с уравнениями (XIV.147)—(XIV.149) можем записать выражения для F_e, π_e, $\tilde{\mu}_e$:

$$F_e = U_e + T\left(\frac{\partial F_e}{\partial T}\right)_{V,\, N_j}, \qquad \text{(XIV.154)}$$

$$\pi_e = -\left(\frac{\partial F_e}{\partial V}\right)_{T,\, N_j}, \qquad \text{(XIV.155)}$$

$$\tilde{\mu}_e = \left(\frac{\partial F}{\partial N_j}\right)_{V,\, T,\, N_{i \neq j}}. \qquad \text{(XIV.156)}$$

Поведение незаряженных частиц как в идеальном, так и в реальном приближении достаточно строго описывается известными термодинамическими соотношениями. Очевидно, что в данном случае задача сводится к отысканию той части свободной энергии Гельмгольца для раствора сильного электролита, которая обусловлена действием зарядов, т. е. межионным взаимодействием, связанным с образованием ионных атмосфер и эффектом их взаимодействия.

Для вычисления электростатического потенциала φ_k иона k-го сорта относительно окружающей его ионной атмосферы Дебай и Хюккель ввели два приближения, позволяющие применить уравнение Пуассона, что существенно упрощает задачу. Первое приближение заключается в замене точечных зарядов ионов непрерывно распределенным зарядом переменной плотности. Второе — в предположении действия кулоновского поля, согласно которому два точечных заряда взаимодействуют друг с другом с силой, обратно пропорциональной квадрату расстояния. Рассмотрим 1 см^3 раствора, содержащий $N_1, N_2, \ldots, N_j$ ионов каждого сорта с валентностями $z_1, z_2, \ldots, z_j$.

Уравнение Пуассона для распределения потенциала относительно k-го иона, центр которого принят за начало координат, имеет вид

$$\nabla^2 \varphi_k = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon_p}, \qquad \text{(XIV.157)}$$

где ρ — плотность заряда в точке с координатами (x, y, z), ∇^2 — оператор Лапласа,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Плотность заряда ρ можно найти, если учесть, что заряд k-го иона нарушает равномерное распределение ионов и вызывает сгущение противоположно заряженных и разрежение одноименно заряженных ионов пропорционально множителю Больцмана $\exp(-E_j/kT)$, где

$$E_j = ez_j\varphi_k. \qquad \text{(XIV.158)}$$

В этих выражениях k — постоянная Больцмана; E_j — энергия j-го иона в поле k-го иона; e — элементарный заряд. В элементарном

объеме вокруг k-го иона будем иметь n^* ионов j-го сорта (в расчете на 1 см^3):

$$n^* = N_j \exp(-ez_j\varphi_k/kT). \qquad \text{(XIV.159)}$$

Если учесть, что каждый из этих ионов несет заряд ez_j, то выражение для плотности заряда

$$\rho = \Sigma ez_j N_j \exp(-ez_j\varphi_k/kT). \qquad \text{(XIV.160)}$$

Подставляя значение плотности заряда в уравнение Пуассона (XIV.157), получим

$$\nabla^2\varphi_k = -\frac{4\pi e}{\varepsilon_p}\Sigma z_j N_j \exp(-ez_j\varphi_k/kT). \qquad \text{(XIV.161)}$$

В результате получено дифференциальное уравнение с одним неизвестным, которым является потенциал $\varphi(x, y, z)$. В уравнениях (XIV.158)—(XIV.161) значение элементарного заряда e следует брать со знаком плюс для катионов и минус для анионов.

Для решения уравнения (XIV.161) целесообразно перейти к полярным координатам. Учитывая радиальную симметрию раствора, можно ограничиться только одной переменной — расстоянием от центра k-го иона r. В результате соответствующих преобразований получим

$$\nabla^2\varphi_k = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\varphi_k}{dr}\right). \qquad \text{(XIV.162)}$$

Сравнивая уравнения (XIV.161) и (XIV.162), можно записать

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\varphi_k}{dr}\right) = -\frac{4\pi e}{\varepsilon_p}\Sigma z_j N_j \exp\left(-\frac{ez_j\varphi_k}{kT}\right). \qquad \text{(XIV.163)}$$

Точное интегрирование уравнения (XIV.163) в общем виде невозможно. Однако приближенное решение можно получить путем разложения экспоненты правой части этого уравнения в ряд. Учитывая быструю сходимость этого ряда, можно ограничиться первыми двумя членами разложения:

$$\exp(-ez_j\varphi_k/kT) = 1 - \frac{ez_j\varphi_k}{kT}. \qquad \text{(XIV.164)}$$

Принимая во внимание этот результат, а также учитывая условие электронейтральности раствора (XIV.15), которое для данного рассмотрения имеет вид

$$\Sigma z_j N_j = 0, \qquad \text{(XIV.165)}$$

получим

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\varphi_k}{dr}\right) = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon_p}\sum_j z^2_j N_j \frac{\varphi_k}{kT}, \qquad \text{(XIV.166)}$$

или, полагая

$$\frac{4\pi e^2}{\varepsilon_p kT}\sum_j z^2_j N_j = \chi^2, \qquad \text{(XIV.167)}$$

будем иметь

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\varphi_k}{dr}\right)=\chi^2\varphi_k. \qquad \text{(XIV.168)}$$

Интегрирование уравнения (XIV.168) дает

$$\varphi_k=A_1\frac{\exp(-\chi r)}{r}+A_2\frac{\exp(\chi r)}{r}. \qquad \text{(XIV.169)}$$

Значения коэффициентов A_1 и A_2 можно найти при учете граничных условий. Одним из таких граничных условий является исчезновение потенциала φ_k на бесконечном удалении от k-го иона, принятого за центральный:

$$\lim|\varphi_k|_{r=\infty}=0. \qquad \text{(XIV.170)}$$

Действительно, на бесконечно большом расстоянии от центрального иона, когда $r=\infty$, потенциал, обусловленный зарядом центрального иона, равен нулю, и потенциал, создаваемый ионами атмосферы, также равен нулю, так как сама ионная атмосфера на бесконечном удалении отсутствует. В этом заключается физическая очевидность уравнения (XIV. 170). Итак, подставляя значение $r=\infty$ в (XIV.169) будем иметь

$$\varphi_k=A_1\frac{\exp(-\infty)}{\infty}+A_2\frac{\exp(\infty)}{\infty} \qquad \text{(XIV.171)}$$

или

$$\varphi_k=A_1\cdot 0+A_2\frac{0}{0}. \qquad \text{(XIV.172)}$$

Таким образом, первый член уравнения (XIV.169) при $r=\infty$ действительно обращается в нуль. Что касается второго члена этого уравнения, то оказывается, что, раскрывая неопределенность по правилу Лопиталя, мы нуль не получаем, так как при увеличении r функция $\exp(\chi r)$ растет быстрее, чем убывает $1/r$ (т. е. величина $\exp(\chi r)$ более высокого порядка, чем r). Следовательно,

$$\lim\left|\frac{\exp(\chi r)}{r}\right|_{r=\infty}=\infty. \qquad \text{(XIV.173)}$$

На основании этого при учете (XIV.170) приходим к заключению, что $A_2=0$. Следовательно, уравнение (XIV.169) с учетом полученного значения A_2 можно переписать следующим образом:

$$\varphi_k=\frac{A_1}{r}\exp(-\chi r). \qquad \text{(XIV.174)}$$

Второе граничное условие определяется тем, считаем ли мы ионы точечными зарядами ($r=0$) или приписываем им конечный размер ($r=b_k$). Рассмотрим оба случая.

Точечные ионы. Полагая, что ионы не имеют размеров, мы считаем, что их потенциал должен быть сосредоточен в точке. В этом случае, когда $r\to 0$, потенциал φ_k стремится к потенциалу точечного заряда и, следовательно, по мере приближения к самому иону его потенциал по отношению к окружающей ионной атмосфере

становится все меньше по сравнению с потенциалом иона, замыкающегося «на себя». Иными словами, по мере приближения к центральному k-му иону ($r \to 0$) расстояние до ионов атмосферы, его окружающей, настолько возрастает, что потенциал данного иона определится практически целиком его зарядом $z_k e$. Из электростатики известно, что потенциал точечного заряда определяется из выражения

$$\varphi^*_k = \frac{ez_k}{\varepsilon_p r}. \qquad \text{(XIV.175)}$$

Сравнивая уравнения (XIV.174) и (XIV.175) при учете соотношения

$$\lim |\varphi_k|_{r \to 0} = \varphi^*_k, \qquad \text{(XIV.176)}$$

имеем

$$A_1 = ez_k / \varepsilon_p. \qquad \text{(XIV.177)}$$

Подставляя значение A_1 в уравнение (XIV.169), получим

$$\varphi_k = \frac{ez_k}{\varepsilon_p r} \exp(-\chi r). \qquad \text{(XIV.178)}$$

Применяя разложение экспоненты в ряд и ограничиваясь первыми двумя членами, можем уравнение (XIV.178) представить в виде

$$\varphi_k = \frac{ez_k}{\varepsilon_p r} (1 - \chi r). \qquad \text{(XIV.179)}$$

Первое слагаемое в уравнении (XIV.179) представляет собой φ^*_k, т. е. потенциал k-го иона «на себя», а второе характеризует его потенциал относительно окружающей его ионной атмосферы. Обозначив его как φ^{**}_k, будем иметь

$$\varphi^{**}_k = -\frac{ez_k}{\varepsilon_p} \chi. \qquad \text{(XIV.180)}$$

Но φ^{**} и есть искомый потенциал φ_k. Поэтому окончательно имеем

$$\varphi_k = -\frac{ez_k}{\varepsilon_p} \chi. \qquad \text{(XIV.181)}$$

Входящая в это уравнение величина χ имеет определенный физический смысл и играет важную роль. Обратное значение этой величины $1/\chi$ имеет размерность длины. Это характеристическая длина, которая в теории Дебая—Хюккеля играет ту же роль, что расстояние r в законе Кулона. По физическому смыслу $1/\chi$ есть радиус ионной атмосферы и характеризует собой некую статическую сферу, окружающую центральный ион. Очевидно, что понятие радиуса ионной атмосферы является, в известной степени, условным, так как тепловое движение приводит к перемещению ионов и, следовательно, одни и те же ионы не могут входить в состав сферы. Это приводит к тому, что ионы, составляющие ионную атмосферу,

не сохраняют фиксированные положения в пространстве относительно центрального иона. Из уравнения (XIV.167) имеем

$$\frac{1}{\chi}=\sqrt{\frac{\varepsilon_p kT}{4\pi e^2\Sigma z_j^2 N_j}}. \qquad \text{(XIV.182)}$$

Следовательно, характеристическая длина зависит от диэлектрической проницаемости среды, заряда иона и концентрации раствора. Очевидно, с ростом концентрации ионная атмосфера сжимается, тогда как увеличение диэлектрической постоянной приводит к ее расширению.

Ионы конечных радиусов. Если представить себе k-й ион с радиусом $r=b_k$, то, очевидно, второе пограничное условие можно сформулировать как условие непрерывности градиента потенциала и самого потенциала при переходе через границу сферы иона. Очевидно, внутри иона имеется во всех точках постоянный потенциал

$$|\varphi_k|_{r=b_k}=\frac{ez_k}{\varepsilon_p b_k}+A_3, \qquad \text{(XIV.183)}$$

где A_3 — искомый потенциал взаимодействия иона с ионной атмосферой.

Вне иона потенциал по-прежнему равен первому члену в уравнении (XIV.169)

$$|\varphi_k|_{r>b_k}=\frac{A_1}{r}\exp(-\chi r); \qquad \text{(XIV.184)}$$

на границе иона, когда $r=b_k$, оба потенциала совпадают и, кроме того, совпадают их производные по r. Следовательно,

$$\frac{ez_k}{\varepsilon_p b_k}+A_3=\frac{A_1}{b_k}\exp(-\chi b_k), \qquad \text{(XIV.185)}$$

$$\frac{ez_k}{\varepsilon_p b_k^2}=A_1\left(\frac{\chi}{b_k}+\frac{1}{b_k^2}\right)\exp(-\chi b_k). \qquad \text{(XIV.186)}$$

Из уравнений (XIV.185) и (XIV.186) имеем

$$A_1=\frac{ez_k}{\varepsilon_p(1+\chi b_k)}\exp(\chi b_k), \qquad \text{(XIV.187)}$$

$$A_3=\frac{ez_k}{\varepsilon_p b_k}\left(\frac{1}{1+\chi b_k}-1\right). \qquad \text{(XIV.188)}$$

Учитывая, что A_3 и есть искомый потенциал φ_k, окончательно имеем

$$\varphi_k=-\frac{ez_k}{\varepsilon_p}\frac{\chi}{1+b_k\chi}. \qquad \text{(XIV.189)}$$

Выражение (XIV.189) отличается от (XIV.181) множителем $1/(1+\chi b_k)$, который содержит радиус k-го иона b_k. Следует подчеркнуть, что уравнения (XIV.181) и (XIV.189) справедливы также для любого другого k-го иона раствора.

§ 11. Ассоциация ионов и образование ионных пар

Статистический расчет показывает, что представление о точечных ионах приводит к физическому абсурду — полной ассоциации ионов в комплексы с компенсированными зарядами. Однако если радиусы ионов достаточно малы, то такая частичная ассоциация может иметь место, на что впервые обратил внимание Бьеррум.

Он отказался от точного интегрирования уравнения (XIV.163) ввиду его сложности и рассмотрел вероятность того, что некоторый j-й ион будет находиться на расстоянии r от противоположно заряженного k-го иона. Объем шарового слоя с радиусами r и $r+dr$ вокруг k-го иона равен, очевидно, $4\pi r^2 dr$. При равномерном распределении ионов в этом слое окажется в среднем n_j ионов j-го сорта, причем

$$n_j = N_j 4\pi r^2 dr. \qquad \text{(XIV.190)}$$

Вследствие наличия заряда у k-го иона, равномерное распределение нарушится и истинное распределение (среднее по времени) пропорционально фактору Больцмана. Следовательно, вероятность нахождения j-го иона в рассматриваемом слое

$$H(r) = 4\pi N_j r^2 dr \exp(-E/kT). \qquad \text{(XIV.191)}$$

Кривая $H(r)$ в функции r графически представлена на рис. 80. Она имеет резко выраженный минимум при некотором значении радиуса $r = r_0$.

Энергия взаимодействия между j-м и k-м ионами определяется из выражения (XIV.158) $E = z_j e \varphi_k$ или, учитывая, что потенциал k-го иона на расстоянии r от него

$$\varphi_k = z_k e / \varepsilon_p r, \qquad \text{(XIV.192)}$$

будем для точки минимума на кривой $H(r) = f(r)$ иметь

$$r_0 = \frac{z_j z_k e^2}{2\varepsilon_p kT}. \qquad \text{(XIV.193)}$$

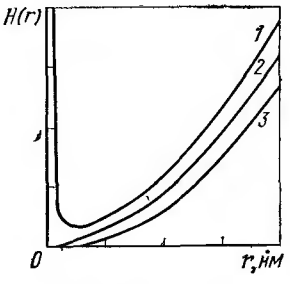

Рис. 80. Зависимость $H(r) \sim f(r)$:
1 — для смеси разноименно заряженных ионов; *2* — для незаряженных частиц; *3* — для одноименно заряженных ионов

Учитывая (XIV.193), приходим к заключению, что работа удаления в бесконечность j-го иона, находящегося на расстоянии r от k-го иона, равна $2kT$, что в 4 раза превосходит среднюю кинематическую энергию теплового движения, приходящуюся на одну степень свободы. Эта энергия резко возрастает при $r < r_0$.

Бьеррум предположил, что все ионы, оказавшиеся на расстоянии $r < r_0$ друг от друга, ассоциируют попарно, образуя ионные пары. Следует подчеркнуть, что связь в ионных парах носит чисто кулоновский характер и поэтому образующиеся ассоциаты не эквивалентны по своей природе ис-

ходному электролиту. Граница r_0 образования ионных пар несколько произвольна, однако, как показывает анализ, конечный результат сравнительно мало зависит от варьирования этой границы в достаточно широких пределах.

Степень ассоциации ионов β, согласно Бьерруму, определяется вероятностью попадания j-го иона в срефу радиуса r_0 вокруг k-го иона:

$$\beta = \int_b^{r_0} H(r)\, dr, \qquad \text{(XIV.194)}$$

где b — сумма ионных радиусов или минимальное расстояние, на которое могут сближаться два иона.

Рассматривая простейший случай, когда $z_j = z_k = 1$, а также учитывая переход к молярно-объемным концентрациям, после подстановки зачения $H(r)$ из (XIV.191) в (XIV.194) получим

$$\beta = \frac{4\pi N_0}{1000} c \int_b^{r_0} r^2 \left[\exp\left(-e^2/\varepsilon_p r k T\right)\right] dr. \qquad \text{(XIV.195)}$$

Если растворенный электролит имеет активность a при брутто-концентрации c, то очевидно, что его коэффициент активности $\gamma' = a/c$. Однако наличие ассоциации требует поправки в общепринятое выражение γ'. В этом случае мы должны допустить, что

$$\gamma^* = \frac{a}{c\,(1-\beta)}. \qquad \text{(XIV.196)}$$

Вычисляя из опыта коэффициент активности γ' без учета ассоциации, мы получаем некоторый эффективный коэффициент активности

$$\gamma' = \gamma^*(1-\beta). \qquad \text{(XIV.197)}$$

Теория Дебая и Хюккеля позволяет получить γ^*, который для сравнения с опытом следует преобразовать в γ' с помощью соотношения (XIV.197). В случае малой ассоциации активностью ассоциированной части можно пренебречь. В этом случае коэффициент активности γ' можно найти путем подстановки значения β из выражения (XIV.195) после его интегрирования в (XIV.197). Интегрирование (XIV.195) легко произвести, введя новую переменную:

$$y(r) = \frac{e^2}{\varepsilon_p k T r}. \qquad \text{(XIV.198)}$$

В соответствии с этим

$$r^2 dr = -\left(\frac{e^2}{\varepsilon_p k T}\right)^3 \frac{dy}{y^4}, \qquad \text{(XIV.199)}$$

$$\exp\left(-e^2/\varepsilon_p k T r\right) = \exp(-y), \qquad \text{(XIV.200)}$$

$$y(r_0) = \frac{e^2}{\varepsilon_p k T r_0}. \qquad \text{(XIV.201)}$$

При $r=r_0$ и $r=b$ на основании (XIV.193) имеем соответственно

$$\left.\begin{aligned} y(r_0)&=2;\\ y(b)&=\frac{e^2}{\varepsilon_p kTb}. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XIV.202)}$$

Введем обозначение

$$y(b)=b^*. \qquad \text{(XIV.203)}$$

С учетом полученных пределов интегрирования выражение (XIV.195) можно записать

$$\beta=\frac{4\pi N_0 c}{1000}\left(\frac{e^2}{\varepsilon_p kT}\right)^3 I(b^*), \qquad \text{(XIV.204)}$$

где

$$I(b^*)=\int_2^{b^*}[\exp(-y)]\,y^{-4}dy. \qquad \text{(XIV.205)}$$

Интеграл $I(b^*)$ можно вычислить путем разложения $\exp(-y)$ в ряд. Для округленных значений b^* величина интеграла Бьеррума табулирована (табл. 6).

Таблица 6

Интеграл Бьеррума для округленных значений b^*

b^*	$I(b^*)$	b^*	$I(b^*)$	b^*	$I(b^*)$
1	—1,090	4	0,550	9	2,950
1,5	—0,316	5	0,755	10	4,547
2	—0,000	6	1,041	12	13,410
2,5	—0,188	7	1,417	15	101,8
3	—0,325	8	1,996		

С помощью значений интеграла, приведенных в табл. 6, получают величину степени ассоциации β и затем находят истинную величину коэффициента активности γ' путем умножения величины γ_k из теории Дебая—Хюккеля, эквивалентной γ^*, на $(1-\beta)$.

При значительной ассоциации необходимо учитывать активность образующихся ассоциатов. В этом случае, согласно Бьеррму, можно допустить наличие термодинамического равновесия между ионами в растворе истинно сильного электролита и образующимися ионными парами. Полагая активности анионов и катионов одинаковыми, можем записать выражение для константы равновесия в соответствии с законом действия масс:

$$K\approx a_{12}/a^2, \qquad \text{(XIV.206)}$$

где a — активность ионов, которая с учетом (XIV.197) определится из уравнения

$$a=c\gamma^*(1-\beta), \qquad \text{(XIV.207)}$$

a_{12} — активность образующихся в результате ассоциации ионных пар.

Принимая во внимание, что комплексы электронейтральны и, следовательно, $\gamma^*_{12}=1$, имеем

$$a_{12}=c\beta. \qquad \text{(XIV.208)}$$

Подставляя значения a и a_{12} согласно (XIV.207) и (XIV.208) в (XIV.206), получим следующее выражение для константы равновесия реакции образования ионных пар в растворе электролита:

$$K=\frac{c\beta}{[c\gamma^*(1-\beta)]^2}. \qquad \text{(XIV.209)}$$

Для разбавленных растворов и сравнительно малых степеней ассоциации, когда $\gamma^*=1$ и $1-\beta\simeq 1$,

$$K=\beta/c. \qquad \text{(XIV.210)}$$

Согласно уравнению (XIV.204) имеем

$$\frac{\beta}{c}=\frac{4\pi N_0}{1000}\left(\frac{e^2}{\varepsilon_p kT}\right)^3 I(b^*). \qquad \text{(XIV.211)}$$

На основании (XIV.211) и (XIV.209), принимая во внимание (XIV.210), получим

$$\frac{c\beta}{(1-\beta)^2}=\gamma^* c\,\frac{4\pi N_0}{1000}\left(\frac{e^2}{\varepsilon_p kT}\right)^3 I(b^*). \qquad \text{(XIV.212)}$$

Проведенные расчеты касаются бинарной ассоциации.

Анализ показывает, что в разбавленных растворах более сложная ассоциация практического значения не имеет. Последовательные расчеты по вышеприведенной схеме для ионов более высокой валентности приводят к следующему результату:

$$-\ln\gamma'=\ln(1-\bar{\beta})-\frac{1}{2}\ln\psi \qquad \text{(XIV.213)}$$

или

$$\gamma=\frac{1-\bar{\beta}}{\sqrt{\psi}}, \qquad \text{(XIV.214)}$$

где $\bar{\beta}$ — средняя степень ассоциации электролита,

$$-\frac{1}{2}\ln\psi=\frac{\sqrt{M(1-\bar{\beta})}}{1+\sqrt{M(1-\bar{\beta})}}, \qquad \text{(XIV.215)}$$

$$M=\frac{\pi N_0}{1000}\left(\frac{z_1 z_2 e^2}{\varepsilon_p kT}\right)^3 (z_1+z_2)c, \qquad \text{(XIV.216)}$$

$$\frac{M}{(1-M)^2}=2\psi c I(b^*). \qquad \text{(XIV.217)}$$

В выражении (XIV.217) $I(b^*)$ — интеграл Бьеррума, определяемый уравнением (XIV.205). Для ионов с валентностью более высокой, чем 1,

$$b^*=\frac{e^2 z_1 z_2}{\varepsilon_p kT\bar{b}}, \qquad \text{(XIV.218)}$$

где $\bar{b}$ — средний диаметр ионов, определяемый как сумма ионных радиусов.

Расчеты Бьеррума показывают, что для ионов большого размера ассоциация проявляется слабо.

Представление об ассоциации ионов и образовании ионных пар дает четкое объяснение аномалий поведения раствора, образованного растворителем с малой диэлектрической проницаемостью. В таких растворах межионные силы очень велики и процесс ассоциации должен идти очень далеко. Отмеченная ситуация имеет место в твердых растворах на основе таких полупроводников, как кремний и германий. Процесс образования ионных донорно-акцепторных пар в этих растворах проявляется очень ярко и доказывается экспериментальными данными по исследованию холловской концентрации носителей заряда. Следует четко разграничивать понятия ассоциации и неполной диссоциации, на что указывал в своих работах и сам Бьеррум.

Отметим, что в теории Дебая—Хюккеля и Бьеррума фигурировала диэлектрическая постоянная ε_p чистого растворителя, что имеет смысл для разбавленных растворов. Однако Дебай и Полинг в дальнейшем показали, что при повышении концентрации изменением ε_p пренебрегать нельзя. Качественная картина влияния зарядов ионов на диэлектрическую постоянную, данная Хюккелем, сводится к рассмотрению влияния деформации полей, связанных с молекулами растворителя, за счет влияния на них соответствующих ионных сил. При сближении ионов друг к другу связанные с ними поля деформируются и деформируют поля окружающих их молекул растворителя. Взаимная деформация ионов в вакууме вела бы к дополнительному их притяжению вследствие возникновения электрических сил поляризации, действующих в одном направлении с кулоновскими межионными силами.

Растворитель — диэлектрик ослабляет этот процесс тем сильнее, чем больше его диэлектрическая проницаемость ε_p. Если молекулы растворителя поляризуются сильнее, чем растворенные ионы, то, очевидно, деформация ионных полей ведет к притяжению их к молекулам растворителя и, следовательно, к отталкиванию друг от друга. При достаточно высоких концентрациях отталкивание может преобладать над притяжением за счет кулоновских сил и коэффициент активности становится больше единицы, что и наблюдается в растворах с большими значениями ε_p (например, в водных). Поляризация диполей растворителя ионами приводит, с одной стороны, к их ориентации вокруг ионов, что способствует уменьшению ε_p, а с другой стороны, ориентированные диполи растворителя сгущаются вокруг иона, образуя его сольватную оболочку, что связано с локальными повышениями давления (явление электрострикции), способствующего росту ε_p. Однако это повышение суммарно значительно меньше изменения ε_p в сторону понижения за счет ориентационной поляризации, поэтому в конечном итоге при повышении концентрации раствора

ε_p должна заметно снижаться. Количественная теория этих эффектов достаточно сложна, в связи с чем Хюккель предположил линейное уменьшение ε_p с ростом концентрации

$$\varepsilon_p = \varepsilon^0{}_p (1 - \Sigma \delta_j c_j), \qquad \text{(XIV.219)}$$

где $\varepsilon^0{}_p$ — диэлектрическая проницаемость чистого растворителя; c_j — концентрация ионов j-го сорта; δ_j — коэффициент, характеризующий влияние ионов данного сорта на диэлектрическую проницаемость растворителя.

Выражение (XIV.219) носит эмпирический характер и отражает лишь общий характер изменений ε_p с концентрацией, наблюдаемый во многих случаях на практике.

§ 12. Теория электрической проводимости растворов электролитов

Вывод уравнения Ома. Согласно закону Кольрауша эквивалентная электрическая проводимость бесконечно разбавленных растворов складывается аддитивно из двух составляющих, определяемых соответствующими вкладами анионов и катионов:

$$\lambda_\infty = \lambda^{\text{K}}{}_\infty + \lambda^{\text{A}}{}_\infty. \qquad \text{(XIV.220)}$$

При более высоких концентрациях необходимо учитывать кажущуюся степень диссоциации или коэффициент электрической проводимости. В соответствии с (XIV.145) имеем

$$\lambda = \lambda^{\text{K}} + \lambda^{\text{A}} = f_\lambda (\lambda^{\text{K}}_\infty + \lambda^{\text{A}}_\infty). \qquad \text{(XIV.221)}$$

Очевидно, что при одинаковых конечных концентрациях разные электролиты имеют разные значения f_λ. Поэтому аддитивность соблюдается приближенно лишь для сходных электролитов при не очень больших концентрациях.

Рассмотрим 1 см^3 раствора электролита, содержащий N_j ионов каждого сорта. При длине ребра куба, равной 1 см, количество электричества, переносимого от одной грани к другой, определяется из выражения

$$i = \Sigma N_j e z_j w_j, \qquad \text{(XIV.222)}$$

где z_j — валентность; w_j — скорость движения j-го иона. Выражение (XIV.222) характеризует силу тока, проходящего через раствор.

В процессе движения иона в поле действия электрических сил при разности потенциалов E, с одной стороны, он подвергается воздействию этих сил A_j, с другой стороны, на него действует сила трения, пропорциональная скорости. После установления стационарного состояния

$$A_j = \rho_j w_j, \qquad \text{(XIV.223)}$$

где ρ_j — коэффициент трения иона, зависящий от физико-химической природы самого иона и растворителя.

Переходя от скоростей движения ионов к их подвижностям, можем записать

$$A_j = \rho_j u_j E. \qquad \text{(XIV.224)}$$

В случае наличия в растворе единственного электролита выражение (XIV.222) примет вид

$$A_j = e z_j E. \qquad \text{(XIV.225)}$$

В растворе конечной концентрации вокруг каждого иона образуется противоатмосфера, вследствие чего электрическая сила A^0_j получает дополнительное слагаемое, которое также пропорционально напряжению E. Обозначив коэффициент пропорциональности через M_j, имеем

$$A_j = M_j E \qquad \text{(XIV.226)}$$

или с учетом (XIV.223)

$$\rho_j w_j = M_j E. \qquad \text{(XIV.227)}$$

Подставляя значение w_j из (XIV.227) в (XIV.222), получим

$$i = \Sigma N_j \frac{e z_j M_j}{\rho_j} E \qquad \text{(XIV.228)}$$

или, обозначая множитель перед E в (XIV.228) через $\varkappa_e$, получим

$$i = \varkappa_e E. \qquad \text{(XIV.229)}$$

Соотношение (XIV.229) выражает закон Ома для раствора электролита. Величина $\varkappa_e$ называется удельной электрической проводимостью раствора. Закон Ома соблюдается в пределах сохранения независимости величины M_j от напряженности поля E. Нарушение этого соотношения наблюдается лишь в очень сильных полях.

Выражения для электрической проводимости, вытекающее из закона Ома. С учетом закона Ома можно получить различные выражения для электрической проводимости. Если электролит распадается на k_j ионов каждого сорта, а брутто-концентрация этого электролита равна c, то, очевидно,

$$N_j = N_0 \frac{c}{1000} k_j. \qquad \text{(XIV.230)}$$

Отметим, что

$$N_0 e = F, \qquad \text{(XIV.231)}$$

где F — константа Фарадея. При подстановке (XIV.229) в (XIV.228) с учетом (XIV.231) и (XIV.226) получим следующее выражение для удельной электрической проводимости:

$$\varkappa_e = \frac{F}{E} \frac{c}{1000} \sum \frac{k_j z_j A_j}{\rho_j}. \qquad \text{(XIV.232)}$$

Далее, ограничиваясь случаем единственного электролита и учитывая условие электронейтральности раствора, получаем

$$\sum \frac{k_j z_j A_j}{\rho_j} = n \left(\frac{A_K}{\rho_K} + \frac{A_A}{\rho_A} \right), \qquad \text{(XIV.233)}$$

где n — величина эквивалента рассматриваемого электролита,

$$n=z_{\text{К}}k_{\text{К}}=z_{\text{А}}k_{\text{А}}. \qquad \text{(XIV.234)}$$

Индексы К и А означают принадлежность к катионам и анионам соответственно.

С учетом (XIV.233) выражение (XIV.232) принимает вид

$$\varkappa_e=\frac{F}{E}\frac{c}{1000}n\left(\frac{A_{\text{К}}}{\rho_{\text{К}}}+\frac{A_{\text{А}}}{\rho_{\text{А}}}\right). \qquad \text{(XIV.235)}$$

Эквивалентная и молярная электрические проводимости связаны с удельной следующими соотношениями:

$$\lambda=\frac{\varkappa_e}{nc}1000, \qquad \text{(XIV.236)}$$

$$\mu=\frac{\varkappa_e}{c}1000. \qquad \text{(XIV.237)}$$

После подстановки значения $\varkappa_e$ из (XIV.235) имеем

$$\lambda=\frac{F}{E}\left(\frac{A_{\text{К}}}{\rho_{\text{К}}}+\frac{A_{\text{А}}}{\rho_{\text{А}}}\right), \qquad \text{(XIV.238)}$$

$$\mu=\frac{F}{E}n\left(\frac{A_{\text{К}}}{\rho_{\text{К}}}+\frac{A_{\text{А}}}{\rho_{\text{А}}}\right). \qquad \text{(XIV.239)}$$

В результате мы получили закон аддиативности Кольрауша [см. уравнение (XIV.221)]. При бесконечном разбавлении ионная атмосфера отсутствует и остается лишь приложенная к иону сила внешнего электрического поля

$$A_{\text{К}}=ez_{\text{К}}E,\ A_{\text{А}}=ez_{\text{А}}E. \qquad \text{(XIV.240)}$$

В соответствии с этим для сильно разбавленных растворов

$$\lambda_\infty=Fe\left(\frac{z_{\text{К}}}{\rho_{\text{К}}}+\frac{z_{\text{А}}}{\rho_{\text{А}}}\right), \qquad \text{(XIV.241)}$$

$$\mu_\infty=Fen\left(\frac{z_{\text{К}}}{\rho_{\text{К}}}+\frac{z_{\text{А}}}{\rho_{\text{А}}}\right). \qquad \text{(XIV.242)}$$

Если в растворе имеется несколько электролитов с брутто-концентрациями c_1, c_2, ..., c_j, то эквивалентная электрическая проводимость определится из выражения

$$\lambda_{\text{см}}=\frac{F}{E}\frac{1}{1000}\Sigma c_j n_j\left(\frac{A_{j\text{К}}}{\rho_{j\text{К}}}+\frac{A_{j\text{А}}}{\rho_{j\text{А}}}\right), \qquad \text{(XIV.243)}$$

где $n_j=k_{j\text{К}}z_{j\text{К}}=k_{j\text{А}}z_{j\text{А}}$, а знак суммы распределяется на все электролиты.

Для молярной электрической проводимости

$$\mu_{\text{см}}=\frac{F}{E}\Sigma n_j\left(\frac{A_{j\text{К}}}{\rho_{j\text{К}}}+\frac{A_{j\text{А}}}{\rho_{j\text{А}}}\right). \qquad \text{(XIV.244)}$$

При неполной диссоциации следует учитывать ее степень.

Теория Дебая и Онзагера. В теории Дебая и Хюккеля при рассмотрении движения ионов в растворах электролитов не учитывалось, что прямолинейность поступательных движений ионов нарушается их тепловым движением. Учитывая это обстоятельство, Онзагер развил более полную теорию. При подходе к количественной теории необходимо дать четкое представление о модели, лежащей в ее основе. Очевидно, при $c \to 0$ взаимодействием между ионами можно пренебречь и считать движение каждого из них независимым. При конечных концентрациях каждый ион окружен ионной атмосферой противоположного знака. Это приводит к возникновению сил, тормозящих движение ионов. При наложении поля ионная атмосфера стремится двигаться в направлении, противоположном направлению движения иона. Это эквивалентно появлению добавочного трения, которое получило название *катафоретического эффекта* или *добавочной катафоретической силы трения* A^*. Кроме того, следует иметь в виду, что ионная атмосфера образуется не мгновенно, а в течение некоторого времени Θ, называемого *временем релаксации*. При движении иона в электрическом поле в каждом новом его положении ионная атмосфера должна образовываться заново, а когда ион передвинется в следующую позицию, то оставляет за собой частично сформировавшуюся ионную атмосферу противоположного знака, которая также тормозит движение иона.

Сила взаимодействия между ионом и запаздывающей за его движением ионной атмосферой A^{**}, вызывающая возникновение добавочного трения, называется *релаксационной силой*. Оба тормозящих эффекта действуют в направлении уменьшения электрической проводимости пропорционально $\sqrt{c}$, что коррелирует с законом Кольрауша (XIV.41).

Если через A^0_j обозначить электрическую силу, действующую на ион только в результате влияния внешнего поля при отсутствии всяких взаимодействий в растворе, то, очевидно, с учетом указанных выше катафоретической и релаксационной сил будем иметь

$$A_j = A^0_j - A^*_j - A^{**}_j. \qquad \text{(XIV.245)}$$

Определим последовательно катафоретическую и релаксационную силы. Пусть j-й ион движется в поле со скоростью w_j. Одновременно связанная с ним ионная атмосфера перемещается в обратном направлении со скоростью w_i. Скорость движения иона относительно прилегающих к нему слоев жидкости возрастает до $w_j + w_i$. Это влечет за собой появление добавочного трения и добавочной катафоретической силы, равной произведению коэффициента трения иона ρ^*_j на его добавочную скорость w_i:

$$A^*_j = \rho^*_j w_i. \qquad \text{(XIV.246)}$$

Если принять грубое допущение, что ионная атмосфера является недеформируемым шаром, то по закону Стокса

$$w_i = \frac{A^*_j}{6\pi\eta R}, \qquad \text{(XIV.247)}$$

где η — вязкость растворителя; R — радиус ионной атмосферы.

Сопоставление выражений для потенциала φ (XIV.157) и (XIV.168) дает следующее уравнение для плотности заряда ионной атмосферы на расстоянии r от ее центра:

$$\rho_i = -\frac{\varepsilon_p}{4\pi}\chi^2\varphi. \qquad \text{(XIV.248)}$$

В поле E на единицу объема ионной атмосферы действует сила $\rho_i E$, а на элементарный шаровой слой радиуса r с объемом $4\pi r^2 dr$ — сила, равная

$$dA^*_j = \rho_i E 4\pi r^2 dr. \qquad \text{(XIV.249)}$$

Сила, действующая на всю ионную атмосферу, получается путем интегрирования (XIV.249) в пределах от $r=0$ до $r=\infty$.

В соответствии с изложенным

$$A^*_j = \int_0^\infty \rho_i E 4\pi r^2 dr. \qquad \text{(XIV.250)}$$

Дифференцируя (XIV.247) и подставляя значения dA^*_j из (XIV.249) при учете (XIV.248) и (XIV.178), получим

$$w_i = \int_0^\infty \frac{dA^*_j}{6\pi\eta r} = -\frac{ez_i E\chi^2}{6\pi\eta}\int_0^\infty [\exp(-\chi r)]\, dr, \qquad \text{(XIV.251)}$$

где

$$\int_0^\infty [\exp(-\chi r)]\, dr = \frac{1}{\chi}. \qquad \text{(XIV.252)}$$

С учетом (XIV.252) окончательно имеем

$$w_i = -\frac{ez_i E}{6\pi\eta}\chi. \qquad \text{(XIV.253)}$$

Подставляя (XIV.253) в (XIV.246), получаем

$$A^*_j = -\frac{ez_i E\chi}{6\pi\eta}\rho^*_j, \qquad \text{(XIV.254)}$$

где ρ^*_i — по-прежнему коэффициент трения иона.

Из сравнений (XIV.247) и (XIV.253) следует заключение о том, что радиус ионной атмосферы при вычислении ее скорости можно принять равным χ^{-1}.

Коэффициент катафоретического трения ρ^*_j можно найти из учета выражения типа (XIV.246) в применении к движению самой ионной атмосферы. Для стационарного режима имеем в соответ-

ствии с законом Ома и уравнением

$$-ez_jE=\rho^*_j w_i \qquad \text{(XIV.255)}$$

после подстановки в это выражение значения w_i из (XIV.253)

$$\rho^*_j=6\pi\eta/\chi. \qquad \text{(XIV.256)}$$

Выражение (XIV.256) соответствует закону Стокса при условии

$$R=1/\chi. \qquad \text{(XIV.257)}$$

Катафоретическое трение не зависит от коэффициентов трения ионов, образующих ионную атмосферу, и одинаково для однотипных электролитов, растворенных в одном и том же растворителе при данных температурах и концентрации.

Оценка релаксационного эффекта требует прежде всего выяснения времени релаксации, характеризующего продолжительность образования ионной атмосферы. Время образования ионной атмосферы приблизительно равно времени, необходимому для диффузионного перемещения иона за счет теплового движения на расстоянии радиуса ионной атмосферы R.

Согласно теории броуновского движения Эйнштейна время, необходимое в среднем для такого перемещения, определяется из соотношения

$$\tau=\frac{\bar{R}^2}{2kT}\rho^*, \qquad \text{(XIV.258)}$$

где $\bar{R}^2$ — средний квадрат перемещения; ρ^*—коэффициент трения,

$$kT/\rho=D \qquad \text{(XIV.259)}$$

есть коэффициент диффузии.

Полагая время релаксации Θ равным времени τ, а радиус полной атмосферы равным характеристической длине $1/\chi$, получим

$$\Theta=\bar{\rho}/2kT\chi^2. \qquad \text{(XIV.260)}$$

Следует учесть, что противоположно заряженные ионы имеют разные коэффициенты трения и величина $\bar{\rho}$ есть некий усредненный параметр, который определяется следующим путем.

Средняя подвижность ионов определяется из соотношения

$$\bar{u}=\frac{1}{2}(u_\text{K}+u_\text{A}). \qquad \text{(XIV.261)}$$

Из уравнения (XIV.224) имеем

$$u_j=A_j/\rho_j E. \qquad \text{(XIV.262)}$$

Подставляя (XIV.262) в (XIV.261) и принимая с известными приближениями, что

$$A_j=A^0_j=e\bar{z}_jE, \qquad \text{(XIV.263)}$$

получим

$$\bar{u}=\frac{e}{2}\left(\frac{z_\text{K}}{\rho^*_\text{K}}+\frac{z_\text{A}}{\rho^*_\text{A}}\right). \qquad \text{(XIV.264)}$$

На основании (XIV.224) с учетом (XIV.263) имеем

$$\bar{\rho}=\frac{e\bar{z}}{\bar{u}}. \qquad \text{(XIV.265)}$$

Принимая

$$\bar{z}=\frac{1}{2}(z_{\text{K}}+z_{\text{A}}), \qquad \text{(XIV.266)}$$

при учете (XIV.265) после умножения числителя и знаменателя на $[(\rho^*_{\text{K}})^{-1}+(\rho^*_{\text{A}})^{-1}]$ получим

$$\bar{\rho}=\frac{(z_{\text{K}}+z_{\text{A}})\,[(\rho^*_{\text{K}})^{-1}+(\rho^*_{\text{A}})^{-1}]}{(z_{\text{K}}/\rho^*_{\text{K}})+(z_{\text{A}}/\rho^*_{\text{A}})}\,\frac{\rho^*_{\text{K}}\rho^*_{\text{A}}}{\rho^*_{\text{K}}+\rho^*_{\text{A}}}. \qquad \text{(XIV.267)}$$

Введя обозначение

$$\frac{\dfrac{z_{\text{K}}}{\rho^*_{\text{K}}}+\dfrac{z_{\text{A}}}{\rho^*_{\text{A}}}}{(z_{\text{K}}+z_{\text{A}})\,[(\rho^*_{\text{K}})^{-1}+(\rho^*_{\text{A}})^{-1}]}=q, \qquad \text{(XIV.268)}$$

будем иметь

$$\bar{\rho}=\frac{1}{q}\,\frac{\rho^*_{\text{K}}\rho^*_{\text{A}}}{\rho^*_{\text{K}}+\rho^*_{\text{A}}}. \qquad \text{(XIV.269)}$$

Подставляя значение $\bar{\rho}$ из (XIV.269) в (XIV.260), получим

$$\theta=\frac{\rho^*_{\text{K}}\rho^*_{\text{A}}}{\rho^*_{\text{K}}+\rho^*_{\text{K}}}\,\frac{1}{kT\chi^2q^2}. \qquad \text{(XIV.270)}$$

Таким образом, время релаксации зависит от заряда ионов, составляющих данный электролит, и коэффициентов трения. Расчет на основе (XIV.270) показывает, что, например, для раствора хлорида калия в воде при 18°C время релаксации определяется из сотношения

$$\theta=\frac{0{,}553}{c}\,10^{-10}\text{ с}. \qquad \text{(XIV.271)}$$

Следовательно, даже для сильно разбавленных растворов время релаксации чрезвычайно мало. Следует заметить, что за время релаксации ион успевает пройти расстояние 0,002 толщины ионной атмосферы, что приводит к возникновению достаточно значительной релаксационной силы.

Вследствие конечного времени релаксации ионная атмсфера, примерно сохраняя шаровую симметрию, отстает от иона на расстояние y, определяемое как

$$y=\bar{w}_i\theta. \qquad \text{(XIV.272)}$$

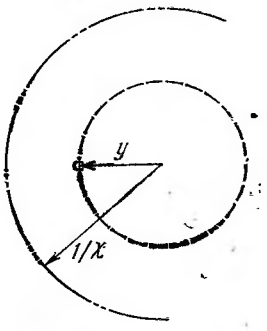

Рис. 81. К выводу выражения для релаксационной силы трения

Заряд ионной атмосферы, лишившейся центрального иона, распределяется сравнительно равномерно в пределах сферы радиуса $1/\chi$. Очевидно, при удалении центрального j-го иона заряд ионной атмосферы

$$z_i = -ez_j. \qquad \text{(XIV.273)}$$

Полагая, что внутри сферы радиуса $1/\chi$ находится заряд e_0 (рис. 81), имеем при перемещении центрального иона соотношение между зарядами e_0 и z_j, равное отношению объемов соответствующих сфер. С учетом (XIV.273) получим

$$\left|\frac{e_0}{ez_j}\right| = y^3\chi^3, \qquad \text{(XIV.274)}$$

откуда

$$e_0 = ez_j y^3 \chi^3. \qquad \text{(XIV.275)}$$

По закону Кулона движущийся ион испытывает со стороны ионной атмосферы притяжение, которое и определяет релаксационную силу A_j^{**}:

$$A_j^{**} = -\frac{e_0 e z_j}{\varepsilon_p y^2}. \qquad \text{(XIV.276)}$$

Принимая во внимание (XIV.275), получим

$$A_j^{**} = -\frac{e^2 z_j^2 \chi^3}{\varepsilon_p} y. \qquad \text{(XIV.277)}$$

Подставляя в это выражение значение y из (XIV.272) с учетом (XIV.223) и (XIV.263), будем иметь

$$A_j^{**} = -\frac{e^3 \overline{z^3}_j \chi^3}{\varepsilon_p \rho_j} \theta E. \qquad \text{(XIV.278)}$$

Данное выражение совпадает с получаемым из теории Дебая — Хюккеля. С учетом теплового движения ионов

$$A_j^{**} = -\frac{e^3 \overline{z}_j \chi^3}{3\varepsilon_p \rho} \theta E W, \qquad \text{(XIV.279)}$$

где

$$W = z_K z_A \frac{2q}{1+\sqrt{q}}. \qquad \text{(XIV.280)}$$

В этом выражении q определяется по формуле (XIV.268).

Параметр W учитывает зарядность ионов и особенности процесса их движения в вязкой среде.

Подставляя время релаксации Θ из (XIV.260) в (XIV.279), получим

$$A_j^{**} = -\frac{e^3 \overline{z}_j \chi E}{6\varepsilon_p kT} W. \qquad \text{(XIV.281)}$$

Следует отметить, что отношение релаксационной силы A_j^{**}

к силе, действующей на свободный ион, лишенный ионной атмосферы, постоянно для всех ионов электролита и не зависит от скоростей их движения.

Подставим значения A^0_j, A^*_j и A^{**}_j согласно (XIV.254) (XIV.263) и (XIV.281) в (XIV.245) и получим

$$A_j = e\bar{z}_j E\left(1 - \frac{e^2\chi W}{6\varepsilon_p kT}\right) - \frac{ez_j E\rho^*_j\chi}{6\pi\eta}. \qquad \text{(XIV.282)}$$

После подстановки значения A_j в (XIV.238) для случая единственного электролита

$$\lambda = Fe\left(\frac{z_K}{\rho_K} + \frac{z_A}{\rho_A}\right)\left(1 - \frac{e^2\chi W}{6\varepsilon_p kT}\right) - \frac{Fe^2\chi(z_K + z_A)}{6\pi\eta} \qquad \text{(XIV.283)}$$

или, принимая во внимание (XIV.241),

$$\lambda = \lambda_\infty - \frac{\lambda_\infty e^2\chi W}{6\varepsilon_p kT} - \frac{Fe^2\chi(z_K + z_A)}{6\pi\eta}. \qquad \text{(XIV.284)}$$

В этом выражении второй член правой части характеризует уменьшение электрической проводимости вследствие релаксационного эффекта, а третий за счет катафоретического эффекта.

Учитывая значения констант e=4,774·10^{-10}; k=1,372·10^{-16}; F=96 495 и π=3,142 и разделив последний член уравнения (XIV.284) на 9·10^{11}, а также учитывая, что

$$\chi = 35{,}58\cdot 10^5\left[\frac{n(z_K + z_A)}{\varepsilon_p T}\right]^{1/2}\sqrt{c_0}, \qquad \text{(XIV.285)}$$

поскольку для рассматриваемого случая

$$(\Sigma k_j z^2_j)^{1/2} = (m_K z^2_K + m_A z^2_A)^{1/2} = \sqrt{mz(z_K + z_A)}, \qquad \text{(XIV.286)}$$

что с учетом значения эквивалента $mz=n$ дает

$$(\Sigma k_j z^2_j)^{1/2} = \sqrt{n(z_K + z_A)}, \qquad \text{(XIV.287)}$$

получим окончательное выражение для эквивалентной электрической проводимости

$$\lambda = \lambda_\infty - \left[\frac{0{,}9838\cdot 10^6}{(\varepsilon_p T)^{3/2}}\sqrt{n(z_K + z_A)}W\lambda_\infty + \right.$$
$$\left. + \frac{28{,}95}{\eta(\varepsilon_p T)^{1/2}}\sqrt{n}(z_K + z_A)^{3/2}\right]\sqrt{c_0}. \qquad \text{(XIV.288)}$$

Если выражение, заключенное в квадратных скобках, из уравнения (XIV.288) обозначить через k^*, то получим

$$\lambda = \lambda_\infty - k^*\sqrt{c_0}, \qquad \text{(XIV.289)}$$

что совпадает с законом Кольрауша [см. уравнение (XIV.41)].

Выражение для молярной электрической проводимости получается путем подстановки значения A_j из (XIV.282) в (XIV.239) с учетом (XIV.242):

$$\mu = \mu_\infty - \mu_\infty \frac{e^2 W \chi}{6\varepsilon_p kT} - \frac{Fe^2 \chi (z_K + z_A)}{6\pi\eta} n \qquad \text{(XIV.290)}$$

или, подставляя цифровые значения констант в выражение (XIV.285) для χ, получим

$$\mu = \mu_\infty - \left[\frac{0{,}9838 \cdot 10^6}{(\varepsilon_p T)^{3/2}} \sqrt{n (z_K + z_A)} W \mu_\infty + \right.$$

$$\left. + \frac{28{,}95}{\eta (\varepsilon_p T)^{1/2}} \sqrt{n^3 (z_K + z_A)^3} \sqrt{c_0} \right]. \qquad \text{(XIV.291)}$$

Обозначив выражение в скобках через k^*_1, получаем уравнение, аналогичное закону Кольрауша:

$$\mu = \mu_\infty - k^*_1 \sqrt{c_0}. \qquad \text{(XIV.292)}$$

Для симметричных электролитов, когда $z_K = z_A = z$, выражение для W (XIV.280) переходит в уравнение

$$W = \frac{z^2}{1 + \sqrt{0{,}5}} = 0{,}586 z^2. \qquad \text{(XIV.293)}$$

В соответствии с этим выражения для констант k^* и k^*_1 принимают вид

$$k^* = \frac{0{,}576 \cdot 10^6}{(\varepsilon_p T)^{3/2}} z^3 \sqrt{2} \lambda_\infty + \frac{28{,}95 z^2}{\eta (\varepsilon_p T)^{1/2}} 2\sqrt{2}, \qquad \text{(XIV.294)}$$

$$k^*_1 = \frac{0{,}5764 \cdot 10^6}{(\varepsilon_p T)^{3/2}} z^3 \sqrt{2} \mu_\infty + \frac{28{,}95 z^3}{\eta (\varepsilon_p T)^{1/2}} 2\sqrt{2}. \qquad \text{(XIV.295)}$$

Теория Дебая—Онзангера, аналогично теории Дебая—Хюккеля, справедлива в приложении к сильно разбавленным растворам. Условной границей ее применимости, найденной на основе анализа опытного материала, может служить соотношение

$$\frac{\lambda}{\lambda_\infty} > 0{,}97. \qquad \text{(XIV.296)}$$

С уменьшением диэлектрической постоянной силы межионного взаимодействия резко возрастают, вследствие чего граница применимости теории Дебая—Онзангера отодвигается в область еще более разбавленных растворов. Критерием применимости теории Онзангера является линейность функции $\lambda = f(\sqrt{c_0})$, которая экспериментально была обнаружена Кольраушем. Опытная проверка показала, что коэффициент k^* в уравнении Онзангера соответствует экспериментальному его значению, полученному Кольраушем на обширном экспериментальном материале.

С ростом концентрации электрическая проводимость перестает меняться линейно в зависимости от $\sqrt{c_0}$ и в большинстве случаев растет интенсивнее (в сравнении с линейным законом), что приводит к вогнутому характеру кривых.

§ 13. Эффект Вина и дисперсионный эффект

Зависимость электрической проводимости от напряженности поля обнаружена экспериментальным путем и называется эффектом Вина. Определение электрической проводимости до Вина производилось при наложении небольших электрических полей, равных приблизительно 1 В/см. В этом случае скорость движения ионов очень мала и равна, например, у иона K^+ 0,00068 см/с, у иона Na

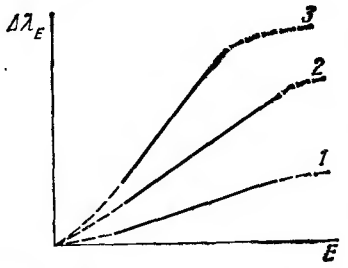

Рис. 82. Характер изменения эквивалентной электрической проводимости в зависимости от напряженности приложенного поля для электролитов, образованных ионами различной валентности:

1 — валентности 1—3; *2* — валентности 2—3; *3* — валентности 2—4

Рис. 83. Зависимость δ от напряженности приложенного поля

0,00044 см/с. При этих малых скоростях соблюдается закон Ома, а электрическая проводимость остается постоянной. Вину удалось установить отступление от закона Ома при наложении сильных полей порядка 100 000 В/см. Под влиянием высоких напряжений ионы приобретают высокие скорости порядка нескольких метров в секунду.

Измерения показали, что эквивалентная электрическая проводимость растворов электролитов всегда возрастает с ростом напряженности. Степень влияния напряженности на электрическую проводимость определяется характеристической величиной

$$\Delta\lambda_E = \frac{\lambda_E - \lambda_0}{\lambda_0} 100, \qquad \text{(XIV.297)}$$

где λ_0, λ_E — эквивалентные электрические проводимости при очень малых и очень высоких полях соответственно. Характер изменения эквивалентной электрической проводимости в зависимости от напряженности приложенного поля E для различных типов электролитов приведен на рис. 82.

Начальная пунктирная часть кривых, соответствующая низким полям, изображается эмпирической формулой

$$\Delta\lambda_E = AE^2(1 - BE^2). \qquad \text{(XIV.298)}$$

Опыты Вина показали следующее. Эффект, связанный с членом AE^2, приблизительно пропорционален произведению квадратов чисел элементарных зарядов ионов $z_1^2 z_2^2$. Значение A растет с разбавлением приблизительно обратно пропорционально величине $\sqrt{\lambda_0}$. Значение B также возрастает с зарядом ионов, но сла-

бее, чем A, особенно при малых разбавлениях. С увеличением концентрации или электрической проводимости значение B значительно падает.

Эффект Вина можно охарактеризовать другим соотношением:

$$\delta = \frac{\lambda_E - \lambda_0}{\lambda_{E=\infty} - \lambda_0}. \qquad \text{(XIV.299)}$$

Зависимость $\delta = f(E)$ меняется в пределах от 0 до 1 и графически может быть представлена так, как показано на рис. 83.

Зависимость электрической проводимости от частоты приложенного электрического поля была предсказана теоретически Дебаем и Фалькенгагеном и позднее опытным путем подтверждена Сакком. С помощью электростатической теории можно объяснить это явление.

Электрическая проводимость в переменном поле возрастает с увеличением частоты. Особенно заметно ее возрастание в области частот около 10^6 $с^{-1}$; при этом она достигает значения, соответствующего бесконечному разбавлению.

Приращение электрической проводимости имеет тот же порядок, что и эффект Вина.

Значение дисперсионного эффекта определяется из выражения

$$\Delta\lambda_\omega = 100\,\frac{\lambda_\omega - \lambda_0}{\lambda_0}, \qquad \text{(XIV.300)}$$

где λ_ω, λ_0 — молярные электрические проводимости при частоте ω и $\omega = 0$ соответственно. При этом $\omega = 3 \cdot 10^8$ Гц.

ГЛАВА XV

ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

§ 1. Скачки потенциалов и э. д. с. в электрохимических системах

Под электрохимической системой следует понимать такую, в которой совершаются взаимные превращения химической и электрической форм энергии. Простейшая электрохимическая система состоит из двух электродов, опущенных в электролит и соединенных между собой металлическим проводником (рис. 84). Следовательно, электрохимическая система включает в себя фазы различной физико-химической природы: электроды и внешняя цепь — твердые фазы, электролит — твердую либо жидкую фазу и, наконец, газ, граничащий с электродами и электролитом, — газовую фазу. На границе раздела фаз различной природы возникают скачки потенциалов.

Электрическая работа по переносу электрического заряда из одной точки в другую равна разности потенциалов между данными точками. Если обе точки лежат в одной фазе, то работа переноса заряда будет только электрической; если точки находятся

в разных фазах, то работа переноса электрического заряда из одной точки в другую определяется двумя составляющими: электрической и химической, так как в общем случае химические потенциалы частицы в двух фазах не равны друг другу. По определению, электрохимический потенциал частицы

$$\mu_{el,i}=\mu_i \pm zF_0\varphi_i, \qquad \text{(XV.1)}$$

где $\mu_{el,i}$ — химический потенциал; ${}_0\varphi_i$ — разность потенциалов между точкой внутри фазы i и бесконечно удаленной точкой в вакууме. При достижении электрохимического равновесия электрохимические потенциалы заряженной частицы в сосуществующих фазах становятся равными между собой:

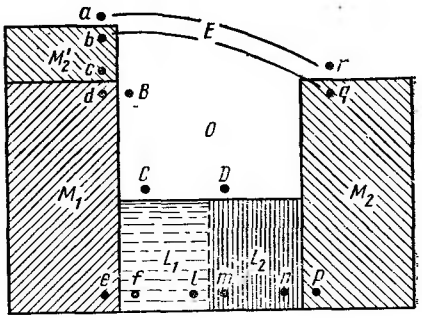

Рис. 84. Характеристика фазового состава электрохнмической системы с указанием локализации возможных скачков потенциала

$$\mu_{el,1}=\mu_{el,2}. \qquad \text{(XV.2)}$$

Отсюда работа переноса заряженной частицы из фазы 1 в фазу 2 запишется в виде выражения

$$\mu_{el,1}-\mu_{el,2}=\mu_1-\mu_2 \pm zF({}_0\varphi_1-{}_0\varphi_2). \qquad \text{(XV.3)}$$

При равновесии справедливо

$$\mu_1-\mu_2=\mp zF({}_0\varphi_1-{}_0\varphi_2). \qquad \text{(XV.4)}$$

Таким образом, при электрохимическом равновесии разность химических потенциалов и разность электрических потенциалов скомпенсированы.

Пока не удалось определить скачок потенциала между двумя различными фазами, т. е. абсолютную разность электрических потенциалов, но можно измерить э. д. с. электрохимической системы E, например, между точками b и q, расположенными в металлах M'_2 и M_2, и между точками a и r, находящимися в вакууме около поверхности указанных металлов. На рис. 84 показана правильно* разомкнутая электрохимическая цепь, э. д. с. которой считается положительной, если электрический ток течет против часовой стрелки, и отрицательной, если электрический ток течет по часовой стрелке. Очевидно, что суммарная э. д. с. любой электрохимической системы равна сумме скачков потенциалов на границах фаз; следовательно, электродвижущая сила электрохимической цепи, изображенной на рис. 84,

$$E={}_{M'_2}\chi_0+{}_{M_1}\varphi_{M_2}+{}_{L_1}\varphi_{M_1}+{}_{L_1}\varphi_{L_2}+{}_{M_2}\varphi_{L_2}+{}_0\chi_{M_2}, \qquad \text{(XV.5)}$$

* Если в начале и конце цепи находится один и тот же проводник, то она называется правильно разомкнутой.

где ${}_{M_2}\chi_0$ — скачок потенциала между точками a и b (поверхностный потенциал между металлом M_2 и вакуумом O); ${}_{0}\chi_{M_2}$ — скачок потенциала между точками q и r (поверхностный потенциал между металлом M_2 и вакуумом O); ${}_{M_1}\varphi_{M_2}$ — скачок потенциала между точками c и d в металлах M_2 и M_1 (разность соответствующих внутренних потенциалов); ${}_{L_1}\varphi_{M_1}$ — разность внутренних потенциалов между точкой e в металле M_1 и точкой f в растворе; ${}_{M_2}\varphi_{L_2}$ — разность внутренних потенциалов между точкой n в растворе L_2 и точкой p в металле M_2; ${}_{L_1}\varphi_{L_2}$ — скачок потенциала между точкой l в растворе L_1 и точкой m в растворе L_2.

Под поверхностным потенциалом χ понимают потенциал, соответствующий работе переноса элементарного положительного заряда из глубины фазы в точку, расположенную в вакууме около поверхности данной фазы (на расстоянии приблизительно 10^{-4} см). Внутренним потенциалом называют потенциал, отвечающий работе переноса элементарного отрицательного заряда из бесконечности в вакууме в глубь данной фазы. Разность внутренних потенциалов называют гальвани-потенциалом (нернстовским).

После сокращения одинаковых слагаемых с учетом их знаков получим

$$E = {}_{M_1}\varphi_{M_2} + {}_{L_1}\varphi_{M_1} + {}_{L_2}\varphi_{L_1} + {}_{M_2}\varphi_{L_2}. \qquad \text{(XV.6)}$$

Контактный потенциал ${}_{L_2}\varphi_{L_1}$ часто близок к нулю. С учетом этого выражение для э. д. с. примет вид

$$E = {}_{M_1}\varphi_{M_2} + {}_{L}\varphi_{M_1} + {}_{M_2}\varphi_{L}. \qquad \text{(XV.7)}$$

Если цепь состоит из стандартного электрода с величиной потенциала, принятого за нуль, и данного электрода, то э. д. с. цепи в таком случае равна электродному потенциалу $\varphi_п$ металла M_2:

$$\varphi_п = \varphi_{M_2^{z+}/M_2} = {}_{Pt\,(H_2)}\varphi_{M_2} + {}_{M_2}\varphi_{L} - {}_{Pt\,(H_2)}\varphi_{L}, \qquad \text{(XV.8)}$$

где $M_1 = Pt(H_2)$.

Отсюда легко убедиться, что э. д. с. электрохимической системы равна разности потенциалов правого M_2 и левого M_1 электродов:

$$E = \varphi_п - \varphi_л = {}_{M_1}\varphi_{M_2} + {}_{M_2}\varphi_{L} - {}_{M_1}\varphi_{L}, \qquad \text{(XV.9)}$$

так как ${}_{Pt\,(H_2)}\varphi_{M_2} - {}_{Pt\,(H_2)}\varphi_{M_1} = {}_{M_1}\varphi_{M_2}$.

Таким образом, э. д. с. электрохимической системы равна разности двух электродных потенциалов и одновременно сумме трех гальвани-потенциалов.

Связь электродвижущей силы со скачками потенциалов, даваемую уравнением (XV.7), нельзя считать строгой, так как гальвани-потенциалы не поддаются измерению. Если система равновесна и процессы в ней обратимы, то непосредственные контакты

между фазами можно заменить их контактами через вакуум (рис. 85). Э. д. с. системы, представленной на рис. 85,

$$E = {}_2\chi_0 + {}_0\chi_2 + \psi_{21} + {}_1\chi_0 + {}_0\chi_1 + \psi_{1L} + {}_L\chi_0 + {}_0\chi_L + \psi_{L2} + {}_2\chi_0 + {}_0\chi_2, \quad \text{(XV.10)}$$

где $\psi_{\alpha\beta}$ — вольта-потенциал (контактный потенциал).

Вольта-потенциалом называется разность потенциалов между двумя точками в вакууме (или в диэлектрике), находящимися вблизи поверхностей двух металлов. Очевидно, что $\psi_{\alpha\beta} = -\psi_{\beta\alpha}$. Поэтому на основании (XV.10) имеем

$$E = \psi_{21} + \psi_{L2} - \psi_{L1}, \quad \text{(XV.11)}$$

где величины E, ψ_{21}, ψ_{L2}, ψ_{L1} могут быть непосредственно измерены.

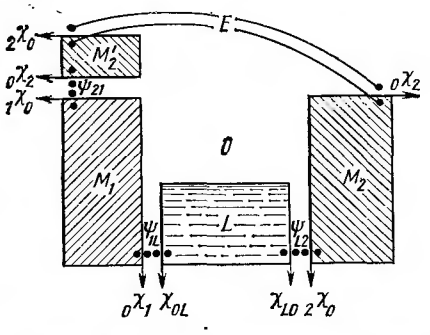

Рис. 85. Э. д. с. электрохимической системы как сумма вольта-потенциалов

Электродный потенциал в условной водородной шкале можно выразить уравнением (XV.11), предположив, что металл M_1 — платина, насыщенная водородом при атмосферном давлении и погруженная в раствор с активностью ионов водорода, равной единице, а величина ψ_{L1} — вольт-потенциал, соответствующий водородному электроду.

Изменение э. д. с. на опыте показывает, что она равна разности внутренних потенциалов точек b и q (см. рис. 84) в металлах M_2 и M'_2 (M'_2 — второй кусок металла M_2):

$$E = \varphi_b - \varphi_q = \varphi_{M_2} - \varphi_{M'_2}. \quad \text{(XV.12)}$$

Разность внутренних потенциалов в общем случае экспериментально нельзя установить. Поскольку металлы M_2 и M'_2 имеют одинаковый химический состав, то

$$\mu_{M_2} = \mu_{M'_2}. \quad \text{(XV.13)}$$

Следовательно,

$$E = \varphi_{M_2} - \varphi_{M'_2} + \frac{\mu_{M_2}}{F} - \frac{\mu_{M'_2}}{F} = \frac{1}{F}(\mu_{el,\,M_2} - \mu_{el,\,M'_2}), \quad \text{(XV.14)}$$

т. е. э. д. с. равна разности электрохимических потенциалов элементарной заряженной частицы в M'_2 и M_2, которую можно непосредственно измерить. В данном случае поверхностные потенциалы металлов M_2 и M'_2 равны: $\chi_{M_2} = \chi_{M'_2}$ и поэтому

$$E = \varphi_{M_2} - \varphi_{M'_2} = \psi_{M_2} + \chi_{M_2} - (\psi_{M'_2} + \chi_{M'_2}) = \psi_{M_2} - \psi_{M'_2}, \quad \text{(XV.15)}$$

так как, по определению, для β-фазы $\varphi_\beta = \chi_\beta + \psi_\beta$, где ψ_β — внеш-

ний потенциал, соответствующий работе переноса элементарного заряда из бесконечности в точку, находящуюся в вакууме, но расположенную в непосредственной близости от поверхности данной фазы.

Итак, подводя итог изложенному, э. д. с. правильно разомкнутой цепи .

$$E = {}_{M'_2}\varphi_{M_2} = {}_{M'_2}\psi_{M_2} = \frac{1}{F}(\mu_{el,\,M_2} - \mu_{el,\,M'_2}). \qquad \text{(XV.16)}$$

§ 2. Строение двойного электрического слоя

Причина возникновения скачка потенциала на границе раздела фаз. Можно назвать несколько причин возникновения скачка потенциала на границе раздела фаз. Наиболее общей причиной является обмен заряженными частицами. Другой причиной считают избирательную адсорбцию ионов данного знака вблизи поверхности раздела фаз. К третьей относят способность полярных напряженных частиц адсорбироваться около границы раздела фаз ориентированно. Как правило, в общем случае скачок потенциала возникает в результате нескольких параллельных процессов, причем один из них носит преимущественный характер.

Рассмотрим систему электрод — раствор. Металлическая пластинка, опущенная в раствор с ионами металла, взаимодействует с ним. Если работа выхода ионов из металла пластины в раствор A_M больше работы выхода ионов из раствора в металл A_L, то катионы металла будут переходить из раствора в кристаллическую решетку пластины. При этом электрод зарядится положительно, а раствор с недостатком ионов металла — отрицательно.

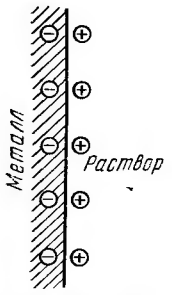

Рис. 86. Ионный двойной электрический слой

При $A_M < A_L$, когда энергия связи ионов в кристаллической решетке металла меньше энергии гидратации ионов в растворе, металл заряжается отрицательно, а раствор положительно. При равновесии, имеющем динамический характер, скорости прямого и обратного процессов равны.

Таким образом, на границе раздела фаз металл — раствор образуется двойной электрический слой, который можно уподобить электрическому конденсатору большой емкости. Обкладками конденсатора являются, с одной стороны, избыточные заряды на металле (положительные или отрицательные), с другой — избыточные катионы или анионы в растворе у поверхности металлической пластинки (рис. 86).

Толщина двойного слоя порядка 10^{-8} см, т. е. близка радиусу иона. Поэтому при скачке потенциала на границе фаз порядка 1 В

напряженность электрического поля составляет десятки миллионов вольт на 1 см.

Теории двойного электрического слоя. Впервые представление о двойном слое было введено в науку Кольраушем (1872). Простейшая количественная теория двойного электрического слоя, которую называют теорией «плоского конденсатора» конденсированного двойного слоя, была развита Г. Гельмгольцем (1879) и Р. А. Колли. В этой теории двойной электрический слой представляет собой конденсатор из двух обкладок, удаленных друг от друга на расстояние l. Одна обкладка совпадает с плоскостью, содержащей поверхностные заряды в металле, другая — с плоскостью, проходящей через центры тяжести зарядов ионов в растворе, причем обкладки притянуты друг к другу электростатическими силами (рис. 87). По закону электронейтральности удельные поверхностные заряды со стороны металла и со стороны раствора равны друг другу:

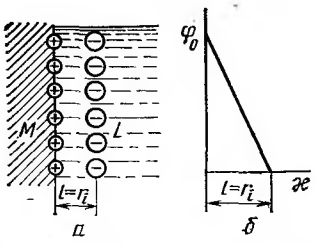

Рис. 87. Модель двойного электрического слоя согласно теории Гельмгольца: *а* — молекулярная картина; *б* — изменение потенциала в зависимости от расстояния от границы раздела металл — раствор

$$q_{\text{м}} = -q_{\text{L}}. \qquad \text{(XV.17)}$$

Плотность заряда q прямо пропорциональна скачку потенциала между поверхностью раствора и металла φ_0:

$$q = C\varphi_0, \qquad \text{(XV.18)}$$

где C — емкость двойного электрического слоя. Для двойного слоя можно написать

$$q = \frac{\varepsilon_p}{4\pi l}\varphi_0, \qquad \text{(XV.19)}$$

где

$$C = \frac{\varepsilon_p}{4\pi l}, \qquad \text{(XV.20)}$$

а ε_p — диэлектрическая постоянная среды, заполняющей пространство между обкладками конденсатора.

Теория конденсированного слоя позволяет получить правдоподобные значения емкости двойного слоя и его толщины. Однако при помощи уравнения (XV.19) нельзя объяснить наблюдаемое на опыте изменение емкости с потенциалом и с концентрацией ионов в растворе. Следовательно, теорию Гельмгольца нельзя считать совершенной, и двойной электрический слой в рамках этой теории близок к истинному лишь в случае концентрированных растворов электролитов.

Поэтому Гуи (1910) и Чэпмен (1913) развили теорию диффузионного двойного ионного слоя, которая в отличие от теории Гельмгольца связывает плотность заряда в двойном слое с составом

раствора. Помимо электрических сил, действующих между металлами и ионами, на последние оказывают воздействие также силы теплового молекулярного движения, что приводит к отклонению от параллельного расположения обкладок двойного слоя у поверхности раздела фаз. Таким образом, при наложении указанных двух сил ионы в растворе распределяются диффузно. В соответствии с законом электронейтральности, по теории Гуи и Чэпмена, $q_M = -q_L$, но величина q_L изменяется с расстоянием от электрода. Ионы, как материальные точки, не имеют собственного объема, но обладают зарядом и распределены в поле заряда, подчиняясь уравнению Больцмана (рис. 88). Величину q_L, согласно представлениям Гуи, можно рассчитать по аналогии с оценкой плотности заряда ионной атмосферы при вычислении коэффициента активности ионов по теории Дебая и Хюккеля, используя уравнение Пуассона. При однокоординатном решении задачи уравнение Пуассона записывается в виде

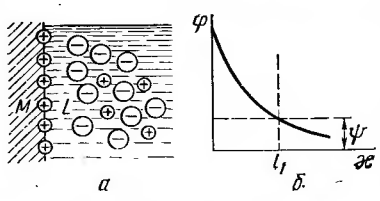

Рис. 88. Модель двойного электрического слоя согласно теории Гуи — Чэпмена:

а — молекулярная картина; *б* — изменение потенциала в зависимости от расстояния от границы раздела металл — раствор

$$\nabla^2\varphi = \frac{d^2\varphi}{dl^2} = -\frac{4\pi}{\varepsilon_p} q_L, \qquad \text{(XV.21)}$$

причем

$$q_L = \sqrt{\frac{\varepsilon_p RT c_\infty}{2\pi}} \left(e^{\frac{Fz\varphi_0}{2RT}} - e^{-\frac{Fz\varphi_0}{2RT}} \right), \qquad \text{(XV.22)}$$

где F — число Фарадея; c_∞ — концентрация электролита на бесконечно большом расстоянии от твердой фазы, соответствующая $\varphi_\infty = 0$. Формула (XV.22) получена для 1—1-валентного бинарного электролита ($\alpha = 1$, $c_K = c_A = c_\infty$), подчиняющегося законам идеальных газовых систем.

Недостаток теории диффузионного двойного ионного слоя, развитой Гуи и Чэпменом, заключается в том, что эта теория не учитывает собственного объема ионов, что предполагает сколь угодно близкий подход последних к поверхности металла и в конечном итоге ведет к завышению величины емкости, рассчитываемой по уравнению (XV.20). Таким образом, теория Гуи и Чэпмена не дает правильных количественных расчетов величины емкости двойного электрического слоя.

Дальнейшее развитие теория двойного слоя получила в работах Штерна (1924). Согласно адсорбционной теории двойного электрического слоя Штерна часть ионов образует неподвижную гельмгольцевскую обкладку слоя толщиной, равной среднему радиусу

ионов электролита. Остальная часть находится в подвижной диффузионной части двойного электрического слоя с убывающей плотностью заряда, где размеры ионов принимаются бесконечно малыми. В слое Гельмгольца ионы притягиваются к заряженной поверхности как электростатическими силами, так и силами специфической адсорбции. Штерн различал две модели двойного электрического слоя, одна из которых отражает строение двойного слоя в растворах поверхностно-инактивных, а другая — в растворах поверхностно-активных веществ (рис. 89).

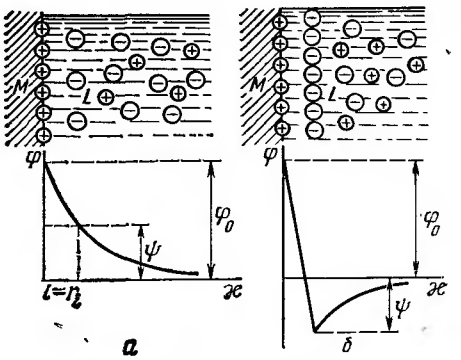

Рис. 89. Модель двойного электрического слоя согласно теории Штерна:
молекулярная картина и изменение потенциала в зависимости от расстояния от границы раздела металл — раствор для растворов, содержащих поверхностно-инактивные вещества (*а*) и поверхностно-активные вещества (*б*)

Условие (XV.17) сохраняется. Плотность заряда со стороны раствора q_L равна сумме из плотности заряда в слое Гельмгольца q_H и плотности заряда в диффузионном слое q_d:

$$q_L = q_H + q_d = -q_M, \qquad \text{(XV.23)}$$

где

$$q_L = \frac{\varepsilon_p}{4\pi r_i}[\varphi_0 - \psi], \qquad \text{(XV.24)}$$

$\varphi_0 - \psi$ — падение потенциала в плотной части двойного слоя, находящегося на расстоянии ионного радиуса от поверхности электрода; ψ — потенциал диффузионной части двойного слоя; r_i — радиус иона. При $x > r_i$ по теории Гуи

$$q_d = \sqrt{\frac{\varepsilon_p RT c_\infty}{2\pi}}\left(e^{\frac{F\Phi}{2RT}} - e^{-\frac{F\Phi}{2RT}}\right). \qquad \text{(XV.25)}$$

По аналогии с выводом адсорбционной изотермы Лэнгмюра для плотной части двойного слоя Штерн пришел к выражению

$$q_H = F\Gamma_{макс}\left(\frac{1}{1+\frac{1}{c_\infty}e^{\frac{\Phi_- - F\Phi}{RT}}} - \frac{1}{1+\frac{1}{c_\infty}e^{\frac{\Phi_+ + F\Phi}{RT}}}\right), \qquad \text{(XV.26)}$$

в котором $\Gamma_{макс}$ — максимальное число ионов, способное адсорбироваться на единице поверхности; Φ_+, Φ_- — энергия адсорбции катионов и анионов электролита.

С учетом (XV.23)—(XV.26) общее уравнение Штерна для 1—1-валентных электролитов запишется следующим образом:

$$q_{\text{L}} = F\Gamma_{\text{макс}}\left(\frac{1}{1+\frac{1}{c_\infty}e^{\frac{\Phi_- - F\psi}{RT}}} - \frac{1}{1+\frac{1}{c_\infty}e^{\frac{\Phi_+ + F\psi}{RT}}}\right) + \sqrt{\frac{\varepsilon_p RT c_\infty}{2\pi}}\left(e^{\frac{F\psi}{2RT}} - e^{-\frac{F\psi}{2RT}}\right) = \frac{\varepsilon_p}{4\pi r_i}[\varphi_0 - \psi]. \qquad \text{(XV.27)}$$

Теория Штерна оказалась полезной при объяснении ряда фактов из области электрокапиллярных и электрокинетических явлений. Она позволяет рассчитать емкость двойного слоя, согласующуюся с опытом. Недостаток теории Штерна заключается в том, что в ней не учитывается взаимодействие частиц, образующих двойной слой. Кроме того, величина ε_p, входящая в уравнение Штерна (XV.27), не может быть определена экспериментальным путем.

Отметим, что в общем случае потенциал ψ и электрокинетический потенциал ζ не являются тождественными, так как взаимное смещение слоев жидкости не происходит точно в плоскости, отстоящей на расстояние среднего ионного радиуса. Однако с разбавлением ψ- и ζ-потенциалы сближаются.

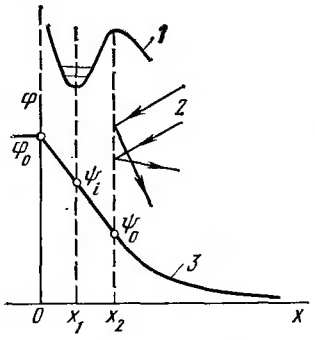

Рис. 90. Изменение потенциала двойного слоя в зависимости от расстояния по теории Грэма:

1 — потенциальная кривая для специфически адсорбирующихся ионов; *2* — направление движения ионов в диффузном слое; *3* — распределение потенциала в двойном слое

Согласно теории Штерна при отсутствии специфической адсорбции заряд плотного слоя, приходящийся на 1 см^2, не обращается в нуль. Однако если нет сил специфической адсорбции, то ионы должны находиться в диффузном слое и заряд плотного слоя должен был бы стать равным нулю.

Это внутреннее противоречие теории Штерна для растворов, не содержащих поверхностно-активных ионов, устранил Д. Грэм (1947), введя представление о двойном электрическом слое как о двух последовательно соединенных конденсаторах (рис. 90). Для устранения противоречия теории Штерна Д. Грэм предположил, что $q_{\text{н}}=0$, когда специфическая адсорбция ионов отсутствует. Следовательно, плотность заряда $q_{\text{м}}$ равна q_d, где q_d заряд ионов в расчете на 1 см^2, находящихся в диффузном слое и удаленных от поверхности на расстояние $x \geqslant r_i$. Чтобы это предположение совместить с физической картиной двойного слоя, Грэм ввел представление о двух плоскостях приближения ионов к поверхности (рис. 90). Часть специфически адсорбированных ионов приближается к поверхности на более близкие расстояния до $x=x_1$. Другая

часть ионов образует диффузный слой и находится на расстоянии не ближе, чем $x=x_2$. Такое представление исправляет недостаток теории Штерна, сводящийся к отождествлению плоскости локализации электрических центров специфически адсорбированных ионов с плоскостью, содержащей границу диффузного слоя. Плоскость максимального приближения x_1 адсорбированных ионов к поверхности называется внутренней плоскостью Гельмгольца, плоскость минимального удаления x_2 ионов, участвующих в тепловом движении, от поверхности носит название внешней плоскости Гельмгольца. Потенциалы внутренней и внешней плоскостей Гельмгольца относительно раствора равны ψ_i, ψ_0 соответственно.

Однако внутренняя и внешняя плоскости Гельмгольца отличаются не только различной удаленностью от поверхности. Ионы на внутренней плоскости находятся в потенциальной яме, потеряв полностью или частично гидратную оболочку. Их переходу в раствор мешает потенциальный барьер, равный работе против сил специфического взаимодействия ионов с металлом. Переходу ионов из объема раствора на внутреннюю плоскость препятствует эффект частичной гидратации. Подходу ионов к поверхности металла ближе x_1 мешает сила отталкивания электронов ионов и металла.

Если внутренняя поверхность представляет собой коллектив заряженных ионов, то внешняя плоскость является границей, до которой могут подходить ионы со стороны диффузионного слоя. Грэм показал, что если при отсутствии специфической адсорбции выполняется условие

$$q_м = -q_d, \tag{XV.28}$$

то двойной электрический слой похож на два последовательно соединенных конденсатора. В самом деле, можно записать тождество

$$\varphi_0 = (\varphi_0 - \psi_0) + \psi_0, \tag{XV.29}$$

откуда следует, что

$$\frac{d\varphi_0}{dq} = \frac{d(\varphi_0 - \psi_0)}{dq} + \frac{d\psi_0}{dq} \tag{XV.30}$$

или

$$\frac{1}{dq/d\varphi_0} = \frac{1}{dq/d(\varphi_0 - \psi_0)} + \frac{1}{dq/d\psi_0}, \tag{XV.31}$$

где $dq/d\varphi_0 = dq/d\varphi$ — дифференциальная емкость двойного слоя C; $dq/d(\varphi_0 - \psi_0)$ — дифференциальная емкость плотного слоя C_1. Вместо производной $dq/d\psi_0$ при условии (XV.28) можно записать $dq_d/d\varphi_0$. Последняя величина представляет собой дифференциальную емкость диффузионного слоя

$$C_2 = -\frac{dq_d}{d\psi_0}, \tag{XV.32}$$

Таким образом, из теории Грэма вытекает следующее равенство:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}. \tag{XV.33}$$

Далее, если отсутствует специфическая адсорбция, то в соответствии с теорией Грэма емкость плотного слоя C_1 определяется величиной заряда поверхности электрода q и, следовательно, не зависит от концентрации электролита. Отсюда следует, что при отсутствии специфической адсорбции на основании (XV.33) можно вычислить кривые дифференциальной емкости двойного слоя для растворов любого состава из величины C для какой-либо одной концентрации.

Хорошее согласие теоретически рассчитанных опытных кривых дифференциальной емкости ртутного электрода в растворах фторида натрия 0,1; 0,01; 0,001 н. служит доказательством правильности предположения Грэма о независимости величины C_1 (при отсутствии специфической адсорбции) от концентрации электролита.

Вместе с общим скачком потенциала φ_0 на границе металл — раствор существует так называемый электрокинетический или ζ-потенциал. Как правило, значение (ζ) меньше значения φ_0. С ростом концентрации электролита при отсутствии в растворе поверхностно-активных ионов ζ-потенциал обычно уменьшается, стремясь к нулевому значению.

Если изменять концентрацию, то ζ-потенциал может даже переменить свой знак на противоположный при сохранении знака у φ_0. На изменение знака электрокинетического потенциала и перезарядку поверхности металла оказывают влияние поверхностно-активные и поливалентные ионы.

Модель двойного электрического слоя, по Гельмгольцу, допускает два возможных значения ζ-потенциала. Если все заряды в растворе перемещаются вместе с жидкостью, то ζ-потенциал совпадает с величиной φ_0, подчиняясь формуле Нернста. Если же заряды в растворе связаны с твердым телом и перемещаются вместе с ним относительно жидкости, то ζ-потенциал всегда равен нулю. Ни одно из этих следствий не согласуется с экспериментом. Только в очень концентрированном растворе или в изоэлектрической точке $\zeta=0$.

В теории Гуи и Чэпмена понятие ζ-потенциала не используется и его величина отсутствует в формуле (XV.22). Предположив, что при $x= l_1$ (рис. 88) ионы непрочно связаны с поверхностью металла при относительном движении твердой и жидких фаз, величину φ_0 можно принять за ζ-потенциал. В соответствии с этим допущением знаки у потенциалов ζ и φ_0 одинаковы, поэтому теория Гуи и Чэпмена не в состоянии объяснить перезарядку поверхности металла и изменение знака у ζ-потенциала.

В приближении Штерна за величину ζ-потенциала можно приближенно принять падение потенциала в диффузной части двойного слоя. Таким образом, в этой теории ζ-потенциал не равен потенциалу φ_0, что и наблюдается на опыте. Поэтому теория Штерна может объяснить перезарядку поверхности твердого тела и изменение знака величины электрокинетического потенциала.

§ 3. Связь э. д. с. электрохимической системы с термодинамическими характеристиками реакции

При постоянных давлении, температуре и составе изменение свободной энергии, соответствующее обратимой электрической работе, определяется уравнением

$$(dG)_{p,T,n}=(\psi'-\psi'')de, \qquad \text{(XV.34)}$$

где $\psi'-\psi''$ — разность внешних потенциалов между двумя проводниками из одного и того же металла, соединенными с электродами; de — перенесенный заряд, соответствующий изменению свободной энергии, равному dG. Условия, при которых выполняется уравнение (XV.34), осуществляются в гальваническом элементе из двух обратимых электродов, соединенных раствором, составленным из соответствующим образом подобранных электролитов. Обратимое проведение процесса в гальваническом элементе предполагает соблюдение следующих условий: отсутствие электрического тока в цепи и возможность проведения процесса в обратном направлении при изменении направления тока.

При соблюдении этих условий представляется возможным измерить обратимую электрическую работу $(\psi'-\psi'')de$ и изменение свободной энергии dG, отвечающее данной реакции. В условиях, когда гальваническая система находится в равновесии и в ней нет ни разряжения, ни заряжения, $\pm E$ равна электродвижущей силе элемента. При протекании в элементе обратимого процесса обратимая электрическая работа равна $\pm Ede$. В зависимости от способа нормировки знака э. д. с. разность потенциалов $\psi'-\psi''$ равна $+E$ или $-E$. Следовательно, формулу (XV.34) можно переписать следующим образом:

$$(dG)_{p,T,n}=\pm Ede. \qquad \text{(XV.35)}$$

При прохождении через элемент zF кулонов электричества

$$(-\Delta G)_{p,T,n}=zFE. \qquad \text{(XV.36)}$$

Здесь перед величиной ΔG стоит знак минус, чтобы подчеркнуть, согласно Льюису и Рендаллу, что положительное значение E соответствует уменьшению свободной энергии Гиббса.

Обозначая через $\prod_i a'_i$ и $\prod_i a_i$ произведение активностей конечных и исходных веществ соответственно и через $\prod_i \gamma'_i$, $\prod_i \gamma_i$, $\prod_i m'_i$, $\prod_i m_i$ — соответствующие произведения коэффициентов активности и моляльных концентраций, полное изменение свободной энергии любой химической реакции, выраженное через активности исход-

ных веществ и продуктов реакции, можно записать в виде

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\prod_i a'_i}{\prod_i a_i} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\prod_i \gamma'_i \prod_i m'_i}{\prod_i \gamma_i \prod_i m_i} \quad \text{(XV.37)}$$

или

$$-\Delta G = RT \ln K_a - RT \ln \frac{\prod_i a'_i}{\prod_i a_i} = RT \ln K_a - RT \ln \frac{\prod_i \gamma'_i \prod_i m'_i}{\prod_i \gamma_i \prod_i m_i}. \quad \text{(XV.38)}$$

С учетом (XV.36) из формул (XV.37) и (XV.38) получаем соответственно

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_i a'_i}{\prod_i a_i} = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_i \gamma'_i \prod_i m'_i}{\prod_i \gamma_i \prod_i m_i} \quad \text{(XV.39)}$$

и

$$E = -\frac{\Delta G}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_i a'_i}{\prod_i a_i}, \quad \text{(XV.40)}$$

где

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{zF} \quad \text{(XV.41)}$$

есть стандартная э. д. с. элемента, зависящая только от температуры. Величина E^0 отвечает случаю равенства единице активностей всех участвующих в реакции веществ, а для газовых электродов — всех p_i. Перепишем формулу (XV.38) в другом виде:

$$E + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_i m'_i}{\prod_i m_i} = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_i \gamma'_i}{\prod_i \gamma_i}. \quad \text{(XV.42)}$$

Очевидно, что при $m_i \to 0$ справедливо

$$\left[E + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_i m_i}{\prod_i m'_i} \right]_{m'_i \to 0} = E^0, \quad \text{(XV.43)}$$

поскольку при бесконечном разбавлении раствора γ_i стремятся к единице.

Уравнение вида (XV.40) дает возможность вычислить величины ΔG и K_a по экспериментальным значениям E и, наоборот, рас-

считывать E по известным термодинамическим характеристикам химической реакции. Так как

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \Delta S \text{ и } \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \text{ то } \Delta S = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \quad \text{(XV.44)}$$

т. е., измерив температурный коэффициент э. д. с., можно легко найти величину ΔS для суммарного процесса, протекающего в электрохимическом элементе.

Для нахождения другой важной термодинамической характеристики этого процесса — энтальпии — используют уравнение Гиббса — Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p.$$

Отсюда легко убедиться, что

$$\Delta H = \Delta G - T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -zFE + TzF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p. \quad \text{(XV.45)}$$

Заменив в (XV.45) ΔH на $-\bar{Q}_p$, получим

$$\bar{Q}_p = zF\left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p\right] \quad \text{(XV.46)}$$

или

$$\bar{Q}_p = A'_{\text{макс}} - TzF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p. \quad \text{(XV.47)}$$

Первое начало термодинамики утверждает, что подводимое к системе тепло q равно изменению внутренней энергии и работе A, произведенной системой над окружающими телами: $q=\Delta U+A$. Отсюда $\Delta U=q-A$. При самопроизвольно протекающем процессе $\Delta U=U_2-U_1<0$. С учетом этого можно записать

$$-\Delta U = -q + A = \bar{q} + A, \quad \text{(XV.48)}$$

где $\bar{q}$ — теплота в термохимической системе записи.

При термодинамическом равновесии работа над окружающими телами наибольшая: $A=A_{\text{макс}}$; теплота при этом равна наименьшему значению:

$$q = \bar{q}_{\text{мин}}.$$

Итак,

$$-\Delta U = \bar{q}_{\text{мин}} + A_{\text{макс}}. \quad \text{(XV.49)}$$

При $A=A_{\text{мин}}$

$$-\Delta U = \bar{q}_{\text{макс}} + A_{\text{мин}}. \quad \text{(XV.50)}$$

Согласно последнему уравнению наибольшая убыль внутренней энергии превращается в тепло, а работа при этом может быть только минимальной.

Система может совершать работу A над окружающими ее телами, которая складывается из механической работы $A_{\text{мех}}$, связанной с изменением объема системы, и прочих видов работ, например электрической:

$$A = A_{\text{мех}} + A'_{el} = \int_1^2 pdV + A'_{el}. \qquad \text{(XV.51)}$$

На основании (XV.48) и (XV.51) имеем

$$-\Delta U = \bar{q} + \int_1^2 pdV + A'_{el}. \qquad \text{(XV.52)}$$

Из формулы (XV.52) при p=const получаем

$$(U_1 + pV_1) - (U_2 + pV_2) = -\Delta H = \bar{Q}_p = \bar{q} + A'_{el} \qquad \text{(XV.53)}$$

или

$$\bar{q} = \bar{Q}_p - A'_{el},$$

т. е. теплота переноса $\bar{q}$ меньше теплового эффекта на величину A'_{el}.

Представим себе, что реакция в гальваническом элементе, помещенном в калориметр, осуществляется обратимо, например провода от электродов выведены из калориметра и электрический ток производит работу. Тогда, очевидно, часть освободившейся при реакции энергии превратится в работу A'_{el}, а другая — останется в виде тепла $q'_{\text{обр}}$ и может быть измерена в калориметре. Хотя в принципе величину $\bar{q}_{\text{обр}}$ и можно измерить в калориметре как поглощенную теплоту, но такое определение будет не совсем точным, так как нельзя строго соблюсти условие бесконечной медленности процесса. Однако, сопоставляя (XV.53)и (XV.47), получим соотношение

$$\bar{q}_{\text{обр}} = -TzF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \qquad \text{(XV.54)}$$

которое на основании данных по измерению E при нескольких температурах позволяет рассчитать величину $\bar{q}_{\text{обр}}$.

Проанализируем уравнение (XV.54), из которого следует, что знак и величина $\bar{q}_{\text{обр}}$ определяют температурную зависимость э. д. с. Если при работе элемента выделяется тепло $\bar{q}_{\text{обр}} > 0$, то в соответствии с (XV.54) температурный коэффициент э. д. с. $(\partial E/\partial T)_p$ отрицателен. Это наиболее часто встречающийся случай, когда E уменьшается с ростом температуры. При длительной работе выделяемое элементом тепло рассеивается в окружающем пространстве, если же элемент теплоизолирован, то нагревается в процессе работы. Наоборот, при $q_{\text{обр}} < 0$, $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p > 0$ и э. д. с. растет с ростом температуры. В этом случае в процессе работы элемент получает теплоту от окружающего пространства; если же элемент теплоизолирован от среды, то он охлаждается.

Можно представить себе предельно необратимый процесс, протекающий при p=const и полном отсутствии электрической полезной работы: $A'_{el} = 0$. Такой процесс реализуется в гальваническом элементе, помещенном в калориметр, когда он замкнут необратимо. В этом случае имеем

$$\bar{Q}_p = \bar{q}_{\text{макс}}. \qquad \text{(XV.55)}$$

Величина $\bar{q}_{макс}=\bar{q}_{необр}$ — это теплота суммарной электрохимической реакции, протекающей в гальваническом элементе или заданных условиях. Ее можно рассчитать обычным термохимическим способом (см. гл. III) или определить калориметрически.

§ 4. Потенциал электрода. Определение э. д. с. гальванического элемента

Зависимость потенциала электрода от концентрации электролита. Э. д. с. элемента, образованного изучаемым и стандартным водородным электродами

$$-M\,|\,M^{z+}\,||\,H^+\,(a_{H_+}=1)\,|\,H_2\,(Pt)^+\,(p_{H_2}=1{,}013\cdot10^5\ Па), \quad (XV.56)$$

равна разности потенциалов стандартного водородного электрода $\varphi^0_{H_3O^+/H_2}$ и изучаемого электрода φ:

$$E=\varphi^0_{H_3O^+/H_2}-\varphi. \quad (XV.57)$$

Поскольку в стандартных условиях потенциал водородного электрода $\varphi^0_{H_3O^+/H_2}$ условно равен нулю, то

$$E=-\varphi, \quad (XV.58)$$

т. е. э. д. с. рассматриваемого элемента равна электродному потенциалу. Принимая во внимание (XV.40), имеем

$$-\varphi zF=RT\ln K_a-RT\ln\frac{[Ox]}{[Red]} \quad (XV.59)$$

или

$$\varphi=-\frac{RT}{zF}\ln K_a+\frac{RT}{zF}\ln\frac{[Ox]}{[Red]}, \quad (XV.60)$$

где [Ox] и [Red] — произведения неравновесных активностей окисленных и восстановленных форм веществ, участвующих в реакции, соответственно.

Стандартные электродные потенциалы. При постоянной температуре $-\frac{RT}{zF}\ln K_a$ есть постоянная величина. Обозначая ее через φ^0, получаем

$$\varphi=\varphi^0+\frac{RT}{zF}\ln\frac{[Ox]}{[Red]}. \quad (XV.61)$$

При [Ox]=[Red] электродный потенциал равен значению φ^0, где φ^0 — стандартное значение собственного потенциала электрода. Здесь стандартизация предполагает постоянную t=25°С, p= =1,013·10^5 Па и активности окисленной и восстановленной форм, равные единице.

Для элемента типа (XV.56) [Red]=[M]=1, поэтому

$$\varphi=\varphi^0+\frac{RT}{zF}\ln[M^{z+}]. \quad (XV.62)$$

При $[M^{z+}] \equiv a_{M^{z+}} \equiv m_{\pm}\gamma_{\pm}$, где $m_{\pm}\gamma_{\pm}$ — средние моляльная концентрация и коэффициент активности электролита соответственно, имеем

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF}\ln a_{M^{z+}} = \varphi^0 + \frac{RT}{zF}\ln m_{\pm}\gamma_{\pm}. \qquad \text{(XV.63)}$$

Собственному стандартному потенциалу электрода приписывается знак, соответствующий знаку электрода по отношению к стандартному водородному. При отрицательном знаке электрода ($\varphi^0 < 0$) на нем происходит окисление Red→Ox и ионы водорода восстанавливаются. При положительном знаке электрода ($\varphi^0 > 0$) на нем происходит восстановление Ox→Red и водород окисляется до ионов H^+.

Эта система знаков принята в СССР; в США используется противоположная система.

Таблица 7

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25°С*

Окислительно-восстановительные потенциалы металлов в растворах их солей при активности катиона, равной единице

Металл (указано агрегатное состояние)	Реакция окисления	Стандартный потенциал, В	Металл (указано агрегатное состояние)	Реакция окисления	Стандартный потенциал, В
$Li_т$	$Li_т \rightarrow Li^+ + e$	—3,02	$Co_т$	$Co_т \rightarrow Co^{2+} + 2e$	—0,277
$Rb_т$	$Rb_т \rightarrow Rb^+ + e$	—2,925	$Ni_т$	$Ni_т \rightarrow Ni^{2+} + 2e$	—0,25
$K_т$	$K_т \rightarrow K^+ + e$	—2,922	$Sn_т$	$Sn_т \rightarrow Sn^{2+} + 2e$	—0,136
$Ba_т$	$Ba_т \rightarrow Ba^{2+} + 2e$	—2,90	$Pb_т$	$Pb_т \rightarrow Pb^{2+} + 2e$	—0,126
$Ca_т$	$Ca_т \rightarrow Ca^{2+} + 2e$	—2,87	$Fe_т$	$Fe_т \rightarrow Fe^{3+} + 3e$	—0,036
$Na_т$	$Na_т \rightarrow Na^+ + e$	—2,712	$H_{2г}$	$H_{2г} \rightarrow 2H^+ + 2e$	0,0
$Mg_т$	$Mg_т \rightarrow Mg_т^{2+} + e$	—2,34	$Cu_т$	$Cu_т \rightarrow Cu^{2+} + 2e$	+0,3448
$Al_т$	$Al_т \rightarrow Al^{3+} + 3e$	—1,67	$Cu_г$	$Cu_г \rightarrow Cu^+ + e$	+0,522
$Mn_т$	$Mn_т \rightarrow Mn^{2+} + e$	—1,05	$Hg_ж$	$2Hg_ж \rightarrow Hg_2 + 2e$	+0,7986
$Zn_т$	$Zn_т \rightarrow Zn^{2+} + 2e$	—0,762	$Ag_т$	$Ag_т \rightarrow Ag^+ + e$	+0,7995
$Cr_т$	$Cr_т \rightarrow Cr^{3+} + 3e$	—0,71	$Hg_ж$	$Hg_ж \rightarrow Hg^{2+} + 2e$	+0,854
$Fe_т$	$Fe_т \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	—0,441	$Au_т$	$Au_т \rightarrow Au^{3+} + 3e$	+1,42
$Cd_т$	$Cd_т \rightarrow Cd^{2+} + 2e$	—0,402	$Au_т$	$Au_т \rightarrow Au^+ + e$	+1,68

*Реакции на электроде записаны в направлении от восстановленной формы к окисленной.

В табл. 7 приведены значения стандартных потенциалов. Многие из них рассчитаны из термодинамических данных, поскольку не могут быть определены опытным путем. К числу таких относятся, например, потенциалы щелочных и щелочноземельных металлов из-за их бурной реакции с водой, потенциалы алюминия и магния в силу их легкой окисляемости и т. д.

В соответствии с принятой системой знаков отрицательный потенциал соответствует положительной работе перехода восстановленной формы в окисленную. Например, отрицательный

потенциал цинка (φ^0=—0,762 В) означает, что последний в стандартных условиях окисляется катионами водорода. Положительный потенциал серебра (φ^0=+0,7995 В) означает, что в стандартных условиях ионы серебра восстанавливаются до металла за счет окисления водорода.

Если электрод в схеме цепи расположен так же, как в сочетании с водородным, то при вычислении э. д. с. элемента величина потенциала данного электрода берется по таблицам стандартных потенциалов с указанным там знаком. В качестве примера рассмотрим гальванический элемент

$$(-)\ Zn|Zn^{2+}||Ag^{+}|Ag(+)$$

в котором протекает реакция

$$Zn+2Ag^{+}\rightleftarrows Zn^{2+}+2Ag\downarrow.$$

Последнюю можно представить как сумму двух процессов:

$$Zn+2H^{+}\rightleftarrows Zn^{+}+H_2\uparrow$$

$$2Ag^{+}+H_2\rightleftarrows 2Ag\downarrow+2H^{+}$$

Очевидно, что суммарная стандартная э. д. с. рассматриваемой реакции $E^0=\varphi^0_{Ag}-\varphi^0_{Zn}=0{,}7995+0{,}762=1{,}5615$, где величина электродных потенциалов взята из таблиц стандартных значений с указанным там знаком.

Зависимость э. д. с. элемента от концентрации раствора. Выражение для э. д. с. гальванического элемента можно вывести, вычитая собственный потенциал левого электрода из собственного потенциала правого. Для гальванического элемента

$$(-)\ Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu(+)$$

$$E=\varphi_{Cu^{2+}/Cu}-\varphi_{Zn^{2+}/Zn}, \qquad (XV.64)$$

где $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}$, $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}$ — собственные потенциалы металлов. Отсюда

$$E=\left(\varphi^0_{Cu^{2+}/Cu}+\frac{RT}{zF}\ln[Cu^{2+}]\right)-\left(\varphi^0_{Zn^{2+}/Zn}+\frac{RT}{zF}\ln[Zn^{2+}]\right)=$$

$$=\varphi^0_{Cu^{2+}/Cu}-\varphi^0_{Zn^{2+}/Zn}+\frac{RT}{zF}\ln\frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}=E^0+\frac{RT}{zF}\ln\frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}. \qquad (XV.65)$$

На основании табл. 7

$$E=\varphi^0_{Cu^{2+}/Cu}-\varphi^0_{Zn^{2+}/Zn}=0{,}345-(-0{,}762)=+1{,}107\ В.$$

Измерение э. д. с. гальванической ячейки. Для измерения э. д. с. электрохимического элемента обычно используется компенсационный метод. В этом случае определяемая э. д. с. элемента уравновешивается равным по величине падением напряжения IR на реохорде или потенциометре, питаемом от внешнего источника тока. Аккумулятор создает компенсирующее падение напряжения. Общее сопротивление реохорда равно $R_н$, сопротивление отрезка

реохорда пропорционально его длине. Движок на реохорде ставят в положение, при котором э. д. с. элемента компенсируется падением напряжения на отрезке реохорда. При этом ток в цепи отсутствует — стрелка гальванометра на нуле. Кроме аккумулятора обычно используют нормальный элемент Вестона для определения цены деления реохорда. При 20°С э. д. с. стандартного элемента Вестона равна 1,0183 В. Перед измерением э. д. с. неизвестного элемента в компенсационную схему включают стандартный элемент и компенсируют его э. д. с.

Э. д. с. неизвестного элемента вычисляют по формуле

$$E=\frac{l_2}{l_1}E_N, \qquad \text{(XV.66)}$$

где l_2, l_1 — отрезки реохорда в случае включения в измерительную цепь изучаемого элемента и элемента Вестона соответственно.

§ 5. Типы электродов

Помимо классификации относительно водородного электрода по знаку потенциалопределяющего иона электроды подразделяются на электроды первого, второго и третьего рода.

Электроды первого рода. К электродам первого рода относят металлические или газовые электроды, погруженные в раствор своих ионов и обратимые по отношению к катионам. Среди газовых электродов первого рода особое место занимает водородный электрод, служащий электродом сравнения (рис. 91). Это стеклянный сосуд с двумя трубками, одна из которых служит для пропускания водорода, другая, называемая электролитическим ключом, — для соединения с другим электродом при помощи крана К. Сосуд наполняют обычно раствором серной или соляной кислоты. В пришлифованную пробку вставлена стеклянная трубка с впаянной на конце платиновой пластинкой. В трубку заливают ртуть, а платину платинируют. Перед измерением и во время опыта через сосуд пропускают очищенный водород под постоянным давлением. На границе платина — электролит устанавливается равновесие

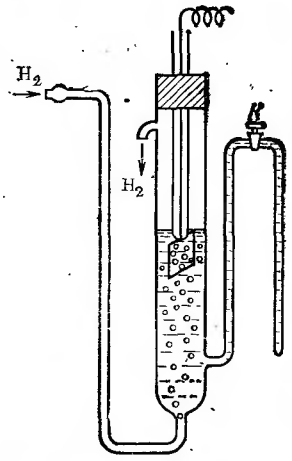

Рис. 91. Схема водородного электрода сравнения

$$2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$$

Изменение потенциала, соответствующее процессу восстановления 1 моля ионов H^+, на основании (XV.40)

$$\varphi_{H_3O^+/H_2}=-\frac{\Delta\mu}{2F}=-\frac{\Sigma\mu^0}{2F}+\frac{RT}{2F}\ln a^2_{H_3O}-\frac{RT}{2F}\ln p_{H_2} \qquad \text{(XV.67)}$$

или

$$\varphi_{H_3O^+/H_2} = \varphi^0_{H_3O^+/H_2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_3O^+}}{\sqrt{p_{H_2}}}. \qquad (XV.68)$$

Поскольку стандартный потенциал водородного электрода $\varphi^0_{H_3O^+/H_2}$ условно равен нулю, то

$$\varphi_{H_3O^+/H_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_3O}}{\sqrt{p_{H_2}}}. \qquad (XV.69)$$

Электроды второго рода. Металлические электроды, покрытые труднорастворимой солью и опущенные в раствор хорошо растворимой соли, имеющей общий анион с малорастворимой солью, называют электродами второго рода. Наиболее распространенный из электродов второго рода каломельный электрод, обратимый относительно ионов хлора (рис. 92):

$$Hg|Hg_2Cl_2, KCl, H_2O$$

Потенциал ртутного электрода связан с концентрацией Hg_2Cl_2 уравнением вида

$$\varphi_{Hg_2^{2+}/Hg} = \varphi^0_{Hg_2^{2+}/Hg} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Hg_2^{2+}}. \qquad (XV.70)$$

В насыщенном растворе Hg_2Cl_2 произведение активностей ионов $a_{Hg_2^{2+}} a^2_{Cl^-}$ равно произведению растворимости L, т. е. величина постоянная. Концентрация ионов Cl^- задана концентрацией HCl и может быть измерена. Подставив $a_{Hg_2^{2+}}/La^2_{Cl^-}$ в уравнение (XV.70), получим

$$\varphi_{Hg} = \varphi^{0'}_{Hg} - 0{,}0002T \lg a_{Cl^-}. \qquad (XV.71)$$

Наибольшее применение нашел каломельный электрод с насыщенным раствором KCl, для которого электродный потенциал относительно водородного электрода при температурах, близких к комнатной, определяется следующим уравнением:

$$\varphi^{0'}_{Hg} = 0{,}2438 - 0{,}00065\,(t - 25°C). \qquad (XV.72)$$

Каломельный электрод устойчив на воздухе, прост в изготовлении, хотя и отличается большим температурным коэффициентом.

Электроды третьего рода. Электроды третьего рода — довольно редко встречающиеся системы. Они состоят из металла M′, покрытого труднорастворимой солью этого металла M′X′ с добавлением более растворимой соли второго металла M″ с одноименным анионом M″X′, и погружены в раствор, содержащий хорошо растворимую соль второго металла (M″X″).

Окислительно-восстановительные электроды. К окислительно-восстановительным электродам относятся такие электроды, реакции на которых не связаны с выделением из электролита или растворением в нем простых веществ. В таких элементах обязательные для электрохимических реакций процессы по-

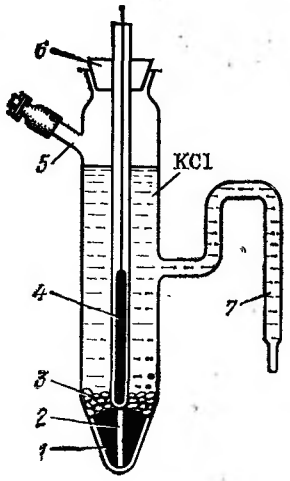

Рис. 92. Схема каломельного электрода:
1 — ртуть; *2* — платиновая проволока; *3* — паста из каломели; *4* — стеклянная трубка с внешним вводом и ртутью; *5* — боковая трубка; *6* — пробка; *7* — сифон

лучения или отдачи электродами электронов связаны с изменением валентности ионов в растворе.

Окислительно-восстановительный электрод представляет собой гладкую платиновую пластинку, опущенную в раствор с ионами какого-либо вещества в окисленной и восстановленной формах. Металлический электрод играет роль передатчика электронов, участвующих в обратимой окислительно-восстановительной реакции, протекающей в растворе:

$$Ox + ze \rightleftarrows Red$$

Электродный потенциал окислительно-восстановительной системы зависит от активностей окисленной и восстановленной форм:

$$\varphi_{Ox/Red} = \frac{RT}{zF} \ln K_a + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} =$$

$$= \varphi^0_{Ox/Red} + \frac{2{,}303}{zF} RT \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \qquad (XV.73)$$

Если активность окислителя увеличивается, потенциал электрода изменяется в положительную сторону, и наоборот, если активность окислителя уменьшается, — в отрицательную. При $a_{Ox}=a_{Red}$ окислительно-восстановительный потенциал равен стандартному потенциалу $\varphi^0_{Ox/Red}$.

Окислительно-восстановительные электроды могут быть составлены и на основе органических окислительно-восстановительных систем. Среди систем такого рода наиболее широко используется хингидронный электрод.

§ 6. Типы электрохимических цепей

Гравитационные и аллотропические цепи. Гравитационные и аллотропические цепи относят к физическим цепям. Первые из них представляют собой два жидких электрода из одного и того же металла, но разной высоты, опущенные в раствор соли этого металла. Примером такой цепи служит система

$$\underset{(h_1)}{Hg} \,|\, HgA \,|\, \underset{(h_2)}{Hg}$$

где h_1, h_2 — высоты ртутных электродов, причем $h_1 > h_2$. Левый электрод имеет повышенный запас свободной энергии по сравнению с правым, поэтому он растворяется по схеме

$$\underset{(h_1)}{Hg} \rightleftarrows \frac{1}{2} Hg_2^{2+} + e^-$$

На правом электроде выделяется металлическая ртуть:

$$\frac{1}{2} Hg_2^{2+} + e^- = \underset{(h_2)}{Hg}$$

Следовательно, в рассмотренной гравитационной цепи осуществляется самопроизвольный процесс переноса ртути от высокого электрода к низкому

$$\underset{(h_1)}{Hg} \rightarrow \underset{(h_2)}{Hg}$$

который прекращается при $h_1=h_2$.

Э. д. с. гравитационных цепей зависит от разности высот $h_1—h_2$ и с ее уменьшением уменьшается. Э. д. с. рассмотренной гравитационной цепи при $\Delta h=100$ см равна $2\cdot10^{-5}$ В.

Аллотропическая цепь состоит из электродов одного и того же металла, но различных модификаций (M_α, M_β), погруженных в раствор (расплав) его ионопроводящего соединения. При некоторой температуре одна модификация, например M_α, устойчивая, другая, M_β, метастабильная. Электрод, состоящий из модификации M_β обладает повышенным запасом свободной энергии и поэтому отдает в раствор ионы металла

$$M_\beta = M^{z+} + ze$$

заряжаясь отрицательно.

На положительном электроде из устойчивой модификации M_α ионы металла разряжаются:

$$M^{z+} + ze^- = M_\alpha$$

Таким образом в аллотропической цепи $M_\beta|MA|M_\alpha$ происходит процесс электрохимического превращения метастабильной модификации в устойчивую:

$$M_\beta \rightarrow M_\alpha$$

Измерив э. д. с. такой цепи, которая обычно мала, можно рассчитать свободную энергию аллотропического превращения.

Концентрационные цепи первого и второго рода. Системы, называемые концентрационными цепями первого рода, состоят из двух металлов, сплавов или амальгам, различающихся либо по составу, либо по концентрации в них активного вещества, погруженных в один и тот же раствор. Примером концентрационных цепей первого рода являются ртутные амальгамные цепи:

$$(-)\underset{(a_I)}{Hg,\ M}|MA|\underset{(a_{II})}{M,\ Hg}(+)$$

В них электроды — амальгамы содержат неодинаковое количество металла M, активность которого равна a_I и a_{II}. При $a_I>a_{II}$ на ле-

вом электроде металл переходит в виде ионов в раствор:

$$\underset{(a_I)}{\text{Hg, M}} = M^{z+} + ze^- + \text{Hg}$$

На правом электроде протекает обратный процесс:

$$M^{z+} + ze^- + \text{Hg} = \underset{(a_{II})}{\text{M, Hg}}$$

В результате в элементе осуществляется перенос металла от концентрированной амальгамы к разбавленной:

$$\underset{(a_I)}{\text{MHg}} \rightarrow \underset{(a_{II})}{\text{MHg}}$$

Э. д. с. концентрированной электрохимической цепи первого рода равна

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_I}{a_{II}}. \qquad \text{(XV.74)}$$

Отсюда видно, что при $a_I = a_{II}$ электродвижущая сила, определяемая выражением (XV.74) равна нулю. Тогда гальванические элементы называют электрохимическими цепями без переноса.

Концентрационная цепь второго рода есть система из двух одинаковых электродов, погруженных в раствор одного и того же электролита различной концентрации (активности). В катионных цепях

$$\text{Hg, K} \mid \text{KCl} \vdots \text{KCl} \mid \text{K, Hg}$$

$$a_I < a_{II}$$

электроды обратимы относительно катионов, в анионных цепях

$$\text{Ag, AgCl} \mid \text{HCl} \vdots \text{HCl} \mid \text{AgCl, Ag}$$

$$a_I < a_{II}$$

по отношению к анионам.

При работе указанных концентрационных элементов оба электрода не испытывают термодинамического изменения, так как равные количества калия или серебра переходят в раствор на левом электроде и выделяются из раствора на правом. Одновременно в левом электроде количество KCl или HCl растет, а в правом уменьшается. Таким образом, электродвижущая сила в концентрационных цепях второго рода возникает только за счет переноса электролита из концентрированного раствора в разбавленный и определяется уравнением вида

$$E = \frac{z_+ + z_-}{z_+ z_-} RT \ln \frac{a_{II}}{a_I}. \qquad \text{(XV.75)}$$

Поэтому эти гальванические элементы называют электрохимическими цепями с переносом.

Простые и сложные химические цепи. В простых химических цепях один электрод обратим относительно катионов электролита, другой — относительно анионов. В водородно-кислородном элементе M, $H_2|H_2O|O_2M$ на левом электроде протекает реакция ионизации водорода

$$H_2=2H^++2e^-$$

на правом — реакция ионизации кислорода

$$^1/_2O_2+H_2O+2e^-=2OH^-$$

Суммарный процесс

$$H_2+\frac{1}{2}O_2+H_2O=2H^++2OH^-$$

Э. д. с. рассматриваемого элемента

$$E=E^{0\prime}+\frac{RT}{2F}\ln\frac{p_{H_2}p_{O_2}^{1/2}a_{H_2O}}{a^2_{H^+}a^2_{OH^-}}. \qquad (XV.76)$$

При $a_{H_2O}=1$ и $a_{H^+}a_{OH^-}=K_W$ на основании (XV.76) имеем

$$E=E^{0\prime}-\frac{RT}{F}\ln K_W+\frac{RT}{2F}\ln p_{H_2}p_{O_2}^{1/2}.$$

Введя обозначение $E^0=E^{0\prime}-(RT/F)\ln K_W$, получим

$$E=E^0+\frac{RT}{2F}\ln p_{H_2}p_{O_2}^{1/2}.$$

Отсюда видно, что э. д. с. водородно-кислородного элемента зависит от парциальных давлений газов, но не зависит от pH среды. Следовательно, в растворах щелочей, кислот и в воде э. д. с. должна быть одинаковой. Электропроводность чистой воды очень мала, поэтому к ней обычно добавляют раствор KOH. Иначе водородно-кислородную цепь можно записать: $M_1, H_2|KOH|O_2, M_2$. Источником электрической энергии в ней является энергия химической реакции образования воды из газообразных водорода и кислорода:

$$H_2+^1/_2O_2=H_2O$$

К сложным химическим цепям относят элементы Даниэля — Якоби и Лекланше. В элементе Даниэля — Якоби $Zn|ZnSO_4\ CuSO_4|Cu$ протекает реакция

$$Zn+Cu^{2+}=Zn^{2+}+Cu$$

Э. д. с. элемента Даниэля — Якоби

$$E=E^0+\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}.$$

В элементе Лекланше $Zn|NH_4Cl, ZnCl_2|MnO_2, C$ вероятна следующая токообразующая реакция:

$$Zn+2NH_4Cl+2MnO_2=Zn(NH_3)_2Cl+Mn_2O_3+H_2O$$

Теория действия этого элемента еще недостаточно разработана.

ЛИТЕРАТУРА

Курс физической химии/ Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н., Киселев А. В., Лебедев В. П., Панченков Г. М., Шлыгин А. И. — М.: Химия, т. I, II, 1973.

Бродский А. И. Физическая химия. — М.: Госхимиздат, т. I и II, 1948.

Раковский А. В. Введение в физическую химию. — М.: ОНТИ, 1938.

Раковский А. В. Курс физической химии. — М.: Госхимиздат, 1939.

Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. — М.: ИЛ, т. I и II, 1962.

Киреев В. А. Курс физической химии. — М.: Химия, 1975.

Киреев В. А. Краткий курс физической химии. — М.: Химия, 1979.

Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. — М.: Металлургия, 1976.

Харин С. Е. Физическая химия. — Киев: Изд-во Киевского ун-та, 1961.

Товбин М. В. Физическая химия. — Киев: Вища школа, 1975.

Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. — М.: Высшая школа, 1973.

Николаев Л. А., Тулупов В. А. Физическая химия. — М.: Высшая школа, 1967.

Николаев Л. А. Физическая химия. — М.: Высшая школа, 1972.

Фичини Ж., Ламброзо-Бадер Н., Депезе Ж.-К. Основы физической химии. — М.: Мир, 1972.

Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. — М.: Мир, 1978.

Планк М. Термодинамика. — М.—Л.: Госиздат, 1925.

Планк М. Принцип сохранения энергии. — М.—Л.: ГОНТИ, 1938.

Эпштейн П. С. Курс термодинамики. — М.—Л.: Гостехиздат, 1948.

Кричевский И. Р. Понятия и основы термодинамики. М.: Химия, 1970.

Млодзеевский А. Б. Термодинамика. — М.: Учпедгиз, 1948.

Путилов К. А. Термодинамика. — М.: Наука, 1971.

Леонтович М. А. Введение в термодинамику. — М.—Л.: Гостехиздат, 1951.

Базаров И. П. Термодинамика. — М.: Высшая школа, 1976.

Кубо Р. Термодинамика. — М.: Мир, 1970.

Ферми Э. Термодинамика. — Харьков: Изд-во Харьковск. ун-та, 1969.

Радушкевич Л. В. Курс термодинамики. — М.: Просвещение, 1971.

Вукалович М. П., Новиков И. И. Уравнение состояния реальных газов. — М.—Л.: Госэнергоиздат, 1948.

Зарифянц М. Т. Что такое энтропия. — Харьков—Киев: Гостехиздат Украины, 1935.

Шамбадаль П. Развитие и приложения понятия энтропии. — М.: Наука, 1967.

Глазов В. М., Айвазов А. А. Энтропия плавления металлов и полупроводников. — М.: Металлургия, 1980.

Нернст В. Теоретические и опытные основания нового теплового закона. — М.—Л.: Госиздат, 1929.

Гельфер Я. М., Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И. Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике. — М.: Наука, 1975.

Базаров И. П. Методологические проблемы статистической физики и термодинамики. — М.: Изд-во Московск. ун-та, 1979.

Гиббс Д. В. Термодинамические работы. — М.—Л.: ГИТТЛ, 1950.

Гуггенгейм Е. А. Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса. — Л.—М.: Гостехиздат, 1941.

Льюис Д. Н., Рэндалл М. Химическая термодинамика. — Л.: ОНТИ, Химтеорет, 1936.

Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. — М.: Химия, 1975.

Мюнстер А. Химическая термодинамика. — М.: Мир, 1971.

Полторак О. М. Лекции по химической термодинамике. — М.: Высшая школа, 1971.

Еремин Е. Н. Основы химической термодинамики. — М.: Высшая школа, 1978.

Крестовников А. Н., Вигдорович В. Н. Химическая термодинамика. — М.: Металлургия, 1973.

Хачкурузов Г. А. Основы общей и химической термодинамики. — М.: Высшая школа, 1979.

De Donder Th., Van-Rysselberghe P. Thermodynamic Theory of Affinity. — London: Stanford university — press, 1936.

Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. — Новосибирск: Наука, 1966.

Schottky W., Ulich H., Wagner C. Thermodynamic. — Berlin: Springer, 1973.

Ван-дер-Ваальс И. Д., Констамм Ф. Курс термостатики. — М.: ОНТИ, 1936.

Сторонкин А. В. Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем. — Л.: Изд-во Ленинградск. ун-та, 1948.

Сторонкин А. В. Термодинамика гетерогенных систем. — Л.: Изд-во Ленинградск. ун-та, 1967.

Млодзеевский А. Б. Теория фаз. — М.—Л.: ОНТИ, 1937.

Млодзеевский А. Б. Геометрическая термодинамика. — М.: Изд-во Московск. ун-та, 1956.

Мерцлин Р. В., Никурашина Н. И. Гетерогениые равновесия. — Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1971.

Древинг В. П. Правило фаз. — М.: Изд-во Московск. ун-та, 1954.

Глазов В. М., Павлова Л. М. Фазовые равновесия гетерогенных систем. — М.: МИЭТ, 1975.

Сейдж Б. Х. Термодинамика многокомпонентных систем. — М.: Недра, 1969.

Глазов В. М., Лазарев В. Б., Жаров В. В. Фазовые диаграммы простых веществ. — М.: Наука, 1980.

Петров Д. А. Тройные системы. — М.: Изд-во АН СССР, 1953.

Глазов В. М., Павлова Л. М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. — М.: Металлургия, 1981.

Тамман Г. Руководство по гетерогениым равновесиям. — Л.: ОНТИ, Химтеорет, 1935.

Коган В. Б. Гетерогенные равновесия. — Л.: Химия, 1968.

Нернст В. Теоретическая химия с точки зрения закона Авогадро и термодинамики. СПб, 1904.

Глесстон С. Теоретическая химия. — М.: НЛ, 1950.

Регель А. Р., Глазов В. М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. — М.: Наука, 1978.

Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1964.

Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. — Л.: Химия, 1974.

Семенченко В. К. Физическая теория растворов. — М—Л.: ГИТТЛ, 1941.

Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. — М.: ИЛ, 1952.

Шахпаронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов. — М.: ГИТТЛ, 1956.

Шахпаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. — М.: Высшая школа, 1976.

Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Н. Жидкие полупроводники. — М.: Наука, 1967.

Бродский А. И. Современная теория электролитов. — Л.: ОНТИ, Госхимиздат, 1934.

Титов П. С. Введение в электрохимию. — М.—Л.: Госхимиздат, 1941.

Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. — М.: Высшая школа, 1969.

Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Основы теоретической электрохимии. — М.: Высшая школа, 1978.

Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Термодинамика и структура водных и неводных растворов электролитов. — М.: Химия, 1975.

Глазов В. М., Ломов А. Л. Основы учения об электролитах. — М.: МИЭТ, 1977.

Шаталов А. Я., Маршаков И. К. Практикум по физической химии. — М.: Высшая школа, 1975.

Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. — М.: Химия, 1976.

Судариков С. А. Введение в электрохимическую термодинамику гальванических элементов. — Минск: Вышэйша школа, 1973.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсолютный
— нуль 12, 56, 62, 68—72, 183, 185—190, 192
— условный максимум (минимум) 200
Аддитивность 20, 97, 364, 374, 401
Адиабата 44, 47, 48, 88, 97, 112
Адсорбат 331—335, 337, 338, 340, 350, 351, 353—355, 357, 358
Адсорбент 331—335, 338, 340, 350, 351, 354, 357
Адсорбция 331—333, 336—339, 349—352, 355, 356, 416
— абсолютная величина 347
— газов 332—336, 353, 355
— избирательная 416
— мономолекулярная 357, 358
— нелокализованная 357, 358
— отрицательная 331
— паров 337—341, 356
— полимолекулярная 337, 339, 353
— положительная 331
— физическая 332, 334
— химическая 332, 334
Активность 242, 302, 324, 344, 381, 382, 385—388, 397, 423, 424
— ионов 385, 415
— неравновесная 427
Активности коэффициент 302, 303, 315—319, 324, 328, 329, 332
— ионов 398, 418
— нормировка 303
— электролита 429
— эффективный 397
Амальгама 434
Анализ термодинамический 208, 269
Ангармонизм 81
Анизотропия 73, 81
Ассоциат 396
Ассоциация 396—400
Атомный номер 81, 83, 86, 87

Брутто-концентрация 375, 402, 403

Вакансия 126
Вариантность 208—211, 216, 259, 279
Вариация 196, 199
Величина
— аддитивная 36, 304
Величина адсорбции 333, 337, 347—351, 354, 355
— избыточная 324, 325, 329, 343
— интенсивная 39, 154, 159
— калорическая 115
— критическая 116
— микроскопическая 5, 7
— молярная 21, 24, 304
— относительная 8
— парциальная молярная 20—24, 153, 156
— парциальная удельная 24
— постоянная 10, 11, 243
— стандартная термохимическая 55
— термическая 115, 252
— термодинамическая 133, 294, 325, 384
— экстенсивная 153, 155
Вероятность 18, 127—130, 396, 397
— математическая 129
— термодинамическая 129, 130
Весы Лэнгмюра—Адама 354
Вечный двигатель 36
— второго рода 189
— первого рода 36
Вещество 241, 267, 300, 303, 340, 343
— газообразное 52, 242
— диссоциирующее 162, 163
— жидкое 56, 243
— индивидуальное 193, 271
— конденсированное 253
— летучее 355
— неорганическое 126, 331
— органическое 126, 331
— поверхностно-активное (инактивное) 349, 350, 354, 355, 419
— практически нерастворимое 355
— простое 54, 69, 83—86, 123—126, 186, 264, 271, 272, 340
— рабочее 88, 89
— растворенное 282, 300—303, 307—310, 313, 316, 317, 329
— реагирующее 166
— твердое 56, 243, 300
— термометрическое 8
Взаимодействие 296, 292, 357, 364, 366, 404, 420, 421
— адсорбат — адсорбат 353
— адсорбат — адсорбент 341
— ион-дипольное 365

Взаимодействие компонентов 254, 255, 264
— межатомное 68, 269, 277, 327
— межионное 332, 365, 369, 389, 391, 404, 410
— межмолекулярное 34, 159, 293, 326, 327, 381, 382
— межчастичное 293
— обменное 332
— точечных зарядов 391
— фаз 268
— химическое 6, 163, 165, 168, 241, 255
— электростатических зарядов 381, 389—391
Внутренняя энергия 328, 341, 342
— идеального газа 148
— избыточная 325, 343
— изменение 341, 344, 425
— молярное значение 221
— парциальная молярная 155
— поверхностного слоя 341, 342
— раствора 328
— системы 183
— фазы 342
Выделение из раствора 361, 432, 433
Вырождение идеального газа 188
Выход по току 362
Вязкость 374, 375, 405

Газ 12, 15—17, 31—35, 44, 45, 48, 51, 56—59, 62, 92, 93
— идеальный 10—14, 17, 32, 34, 41—43, 48—52, 63, 64, 88, 95, 96, 103, 119, 122, 146—149, 157—160, 235
— объем 13
— разреженный 32
— реальные 11, 14, 17, 32, 34, 38, 42, 43, 147, 159
Гармонический осциллятор 70, 72
Горизонталь
— монотектическая 191, 292
— перитектическая 287, 288, 297, 298
— синтектическая 291, 292
— эвтектическая 284
Граница
— движущаяся 369
— раздела 331, 341, 359, 360
— — металл—раствор 416, 422
— системы 6, 341

Давление 7—14, 19, 20, 33, 50—52, 68, 81, 93, 97, 113, 116, 118, 122, 129, 134—137, 139—144, 147, 151, 155, 159
— внешнее 35, 38, 41, 70, 113, 123, 139, 144, 265, 266
— внутреннее 14, 16, 38, 113, 145, 146, 346
— — жидкости 147
— — пузырька газа 346
Давление газа 147, 333
— диссоциации 243
— критическое 15, 265
— Лапласа поверхностное 345, 354—357
— насыщенного пара 265, 266, 311, 337, 351
— общее 13, 158, 320
— осмотическое 366, 375—377, 380, 389, 390
— пара 120, 230, 234, 237, 308, 310, 317—319, 325, 326, 351
— парциальное 13, 158, 241—249, 252—253, 308—310, 319
— равновесное 57, 245, 353
— стандартное 10
— статическое 344, 345
Движение
— ионной атмосферы 405
— ионов 404, 408
— тепловое 8, 15, 394, 396, 404, 406, 408, 418
Двойной электрический слой 417—422
— причина возникновения 416
— строение 416
— теория 417—422
— толщина 416, 417
Диаграмма 112, 255, 257, 273, 286—288, 297
— изобарно-изотермического потенциала 256—259, 288
— состояния 228, 254—259, 264, 265, 270, 272, 275, 280
— — основные типы 273, 283
— — перитектического типа 289
— — простая 296
— — реальная 255, 272
— — с наличием расслаивания 290
— — с химическим соединением 291, 296
— — эвтектического типа 285
— фазовая 276, 277, 292
— химическая 255
— энтропийная 112
Диполь 365, 400
Диспергирование 214
Диссоциация 162, 295—297, 313, 379, 385
— в жидкой фазе 296, 297
— неполная 400, 403
— электролитическая 363, 365, 369, 375, 376
Диэлектрическая проницаемость 364, 365, 389, 400, 401

Доля
— массовая 24
— молярная 6, 24, 156—159, 162, 209, 235, 242, 252, 295
— объемная 328

Емкость
— двойного электрического слоя 416—422
— зависимость от концентрации 417, 421
— зависимость от потенциала 417
— монослоя 335, 340

Жидкость 11, 15, 17, 32, 38, 57, 68, 120—123, 147, 265, 266
— несмачивающая 346
— переохлажденная 166, 200, 265, 273

Закон(ы)
— Авогадро 13
— Бойля—Мариотта 11, 12, 34
— Больцмана 128
— Вант-Гоффа 375
— Вревского 240, 234
— Гей-Люссака—Шарля 11, 12
— Генри 308, 309, 314, 315, 318, 333, 334
— Гесса 49, 53, 54, 57, 58
— Гиббса—Коновалова 230, 240
— Дальтона 13, 310, 311
— Джоуля 41
— Дебая 79, 81, 86
— действия масс 240—243, 252, 314, 322, 363, 380, 386
— идеальных газов 160, 418
— идеальных растворов 308
— ионной силы 388
— Кирхгофа 60
— Кольрауша 370, 373, 374, 401, 403, 409, 410
— Кулона 365, 394, 408
— Лавуазье — Лапласа 59
— Нернста 314, 315, 323
— Ома 363, 402, 406, 411
— определенных соотношений 160
— периодический 271
— равнораспределения Больцмана 63—65, 70
— разведения Оствальда 364, 377, 378, 387
— распределения 314, 323, 332
— Рауля 309—311, 318
— сохранения энергии 33, 36, 58, 87, 112, 126
— Стокса 374, 405, 406
— термодинамики 194, 307
— — первый 39, 53, 57, 59, 89, 98, 105, 141
— — второй 88, 91, 105, 123, 126, 146, 167, 170, 189, 199
— — третий 105, 188, 190
— Фарадея 362, 366
— электронейтральности 365, 417, 418

Заряд 418, 422, 423
— избыточный 416
— ионов 367, 386, 388, 394, 400, 407, 415, 417
— ионной атмосферы 389, 408
— компенсированный 396
— переменной плотности 391
— поверхностный 417, 421
— точечный 391, 393
— элементарный 365, 367, 391, 392, 411, 412, 414, 416

Идеальные растворы
— законы 304
— свойства 304, 324
Изменение 110, 150, 155, 160, 168, 171
— внутренней энергии 12, 43, 52, 108, 123, 143, 150, 183
— вязкости 374
— давления 123, 146, 169, 239, 240, 244, 245, 254
— диэлектрической постоянной 400, 410
— изобарно-изотермическое 224, 259, 261
— изохорно-изотермического потенциала 182
— концентрации 194, 244, 254, 364, 366, 370, 400, 422
— необратимое 95, 107, 113, 167
— непрерывное 259, 260, 271
— нестатическое 19
— обратимое 19, 107, 109, 113, 118, 167
— объема 51, 52, 122, 139—144, 151, 179, 229, 253, 267, 271, 306
— осмотического давления 389
— плотности 347
— поверхности раздела 344
— поверхностного натяжения 348, 351
— равновесия 312
— равновесное 19
— самопроизвольное 91
— свободной энергии 33, 258, 305, 350—352, 390, 423
— симбатное 233, 224
— состава 153, 160—163, 317, 359, 360
— состояния 13, 20, 33, 46, 97, 107, 109, 112, 113, 118, 122, 123
— структурное 267
— температуры 123, 151, 169, 239, 240, 254, 283
— теплоемкости 122
— теплоты плавления 321
— химическое 164
— химического потенциала 302, 312, 348, 352
— числа молей 208

Изменение электрической проводимости 409
— энтальпии 43, 57, 118, 122, 232, 323
— энтропии 105, 106, 109—111, 116, 118, 130, 174, 183, 189—191
Изобара 115, 148
Изотерма 44, 47, 48, 56, 88, 102, 104, 112, 115, 247, 278
— адсорбции 340, 349, 351, 353—356
— — газов 332
— —Генри 332, 333
— — Лэнгмюра 419
— поверхностного натяжения 351
Изостера 353
Изохора 115, 120, 148
Интеграл
— Бьеррума 398, 399
— Клаузиуса 104, 106, 110
— криволинейный 107
— логарифмически расходящийся 188
Интегрирующий множитель 113
Ион(ы) 192, 359—368, 371, 374, 375, 378—387, 392—404, 407—409
— водорода 415
— газообразный 365
— конечных радиусов 395
— поливалентный 422
— свободный 381
— точечный 393, 396
Ионизация 365, 366
Ионная
— атмосфера 389—391, 393—395, 402—419, 418
— пара 396—400
— сила 388
Ионное
— поле 400
— произведение растворимости 378, 379, 432
Испарение 118, 123, 264
Источник тока 360, 361

Калориметр 52, 55, 191
Калориметрическая бомба 55
Калория 29
Катион 389, 392
Квазихимическое приближение 326, 327
Квант 66, 70
Кислотность 379
Комплекс 399
— адсорбционный 337
Компонент 151—159, 166, 168, 175, 177, 193, 204, 205, 230, 254, 255, 260—264, 275, 277—293, 300—308, 314—320, 324, 336, 341
— адсорбируемый 333
— возможный 193
— действительный 193
— независимый 194
Компонент раствора 311
— чистый 261, 262, 306, 307, 311
Конденсация 337
Константа 333, 340, 341
— адсорбционного равновесия 336
— Ван-дер-Ваальса 328
— Генри 333
— диссоциации 363—366, 374, 377—380, 387
— — электролита 386
— конденсации 339
— Лэнгмюра 335
— равновесия 241, 243, 244, 246—253, 314, 322, 334, 337, 340
— Трутона 124, 125
Концентрация 7, 125, 151, 152, 160, 230, 242, 246—249, 305, 306, 307, 314, 316, 331, 332, 349, 359, 366, 370, 400—404, 418, 422
— моляльная 423, 428
— молярная 314
— молярно-объемная 388, 397
— объемная 42, 246, 254—257, 263, 278, 280, 282
— поверхностная 314
Координата
— обобщенная 140, 151, 226, 228
— реакции 160
Коэффициент(ы) 170, 270, 352
— адиабатический 93
— вириальные 17, 18
— Генри 308, 309
— Джоуля—Томсона 35
— изостерический 352
— изотермического сжатия 10, 11, 79
— изотонический 375, 377
— калорический 38, 40, 145, 160
— осмотический 303, 317, 322, 377, 380, 389, 390
— поверхностного натяжения 184
— полезного действия 48, 49, 86, 100—102, 103—106, 121
— распределения 315, 323
— стехиометрический 51, 160, 384
— термические 7, 10, 11, 79, 188
— трения 406, 407
— иона 401, 404—406
— фазовых реакций 268
— электрической проводимости 401
Кривая
— адсорбции 348, 350
— изобарно-изотермического потенциала 258, 259, 264, 273
— испарения 265, 266, 270
— кипения 265, 311
— конденсации 311
— ликвидуса 275, 277
— моновариантного равновесия 270, 271, 283, 285, 299
— плавления 265, 269, 270
— превращения 273
— сублимации 265, 270

Кривизна 261
— поверхности 345, 346
Критерий
— необратимости 112
— равновесия
— стабильного (метастабильного) 200
— необратимости 112
— устойчивости равновесия 212, 220, 222, 258—261, 265
— — гетерогенного 221, 222
— — фазы 214, 217

Летучесть 243
Ликвидус 276
Линия
— моновариантных равновесий 266, 272, 273, 292, 298
— ограниченной растворимости 285
— плавления 273
— равной адсорбции 353
— солидуса 285
— сольвуса 285
— фазовой диаграммы 296
Лямбда-кривая 272

Максимальная работа 106, 108
Максимум(ы) на кривых ликвидуса и солидуса, виды 297
— нестрогий 201
— сглаженный 297
— сдвиг 297
— сингулярный 296
Металл 413—418, 421—423, 429—434
Метод (ы)
— анализа 360
— аналитический 24, 254, 255, 326
— геометрический 254, 255, 258, 326
— геометрической термодинамики 294, 297, 298
— Гиббса 196, 202
— квантовой статистики 186
— Клаузиуса 97
— Лагранжа 203
— нейтроиографии 73
— осмотического давления 375
— расчета, численный 191
— Розебома (касательных) 24, 39, 58
— сравнения коэффициентов 41
— статической механики 17
— термодинамические 5, 6, 274
Минимум
— безусловный 203
— условный 197, 198
Множитель энтропийный 336, 339
Модель раствора 327
Моляльность 313, 314, 382, 388
Момент инерции 67
Монослой 354
— разреженный 354, 355
— плотный 355, 357
— нерастворимый 355
— растворимый 355

Необратимость 90—92, 98, 109, 112, 116, 168
— мера 94, 97
— степень 90, 94, 95
Неидеальные растворы 320, 322, 324
— законы и свойства 315—325
— точка замерзания 320
— химическое равновесие 322
Нормировка 318, 319, 324, 423
Неравенство
— де Донде 168, 172
— Клаузиуса 109

Обобщенная
— координата 27, 217
— сила 37, 151, 226
Область гомогенности 280, 285, 286, 296
Оболочка
— сольватная 400
— гидратная 421
Обратимость 19, 27, 91—93, 109, 164, 165
Объем 7—14, 20, 21, 37, 38, 42, 73, 113, 119, 122, 123, 127, 129, 134—143, 150, 158, 165, 185, 188, 198, 211, 217, 223, 224, 252, 253, 258, 266
— избыточный 327
— критический 265
— молярный 7, 8, 12, 22, 52, 86, 124, 221, 354
— — средний 306, 307
— парциальный молярный 21, 22, 154, 156, 308, 316, 320, 364
— поверхностного слоя 347
— свободный 14
— смешения 306
— собственный 418
— удельный 7, 15, 121—123, 267—269, 273
Оператор Лапласа 391
Опыт(ы)
— Гей-Люссака 31, 32
— Джоуля 36
— Лавуазье — Лапласа 52
— термохимические 58
Отклонение от
— закона Ома 411
— идеальности 303, 315, 319—324, 326, 330, 355, 356, 382, 384

Параметр(ы) 19, 129, 132—138, 149, 169, 217, 254, 264, 282, 329, 330, 406, 408
— внешние 7, 35
— внутренние 7
— интенсивные 20, 22, 155, 209, 224
— критические 15
— независимые 7, 20, 21, 33, 96, 112, 151, 168
— основные 254, 255

Параметр приведенный 16
— системы 35, 195
— состояния 8—11, 18, 97, 104, 112, 132—138, 150—152, 173, 174, 183, 195, 203, 210, 224, 254—260, 264, 266, 267, 283
— фазы 215
— характеристические 135—137, 152
— экстенсивные 219, 224
Паскаль 8
Переменная 10, 132—134, 140, 153, 168, 169, 177—180, 331, 397
— зависимая 282
— интенсивная 159
— независимая 21, 22, 38, 39, 44, 113, 118, 132, 133, 136, 139
— сопряженная 145
— физическая 160, 170, 174
— химическая 160, 163, 168
Переход
— фазовый 255, 258, 259, 266, 267, 269, 271
— — первого рода 269—271
— — второго рода 269—272
Плавление 68, 118, 123, 126, 258, 264, 270, 276
— инконгруэнтное 293, 295
— конгруэнтное 295
Пленка 331
— мономолекулярная 354
— тонкая 360
Плотность 11, 17, 370
— газа 13, 14, 346
— жидкости 346
— заряда 391, 392, 405, 417—420
— идеального газа 32
— ионной атмосферы 390
— критическая 15
— поверхностная 331
— средняя 15
— числа молей 343
— энергии 343
— энтропии 343
Поверхностное натяжение 214, 345—355, 359
— концентрационная зависимость 349, 350
Поверхностные явления 331
Поверхность 255—257, 331—333, 336, 341, 345, 353—355, 362, 413, 415
— адсорбента 333—336, 340, 351, 355
— изобарно-изотермического потенциала 260—264
— однородная 337
— раздела 243, 341—344
— термодинамическая 8, 9
— идеальная 333, 335, 340
Подвижность 368, 370
— аннона 370
— иона 368, 369, 402, 406
— абсолютная 368, 374
— катиона 370
Подвижность относительная 368
Положение равновесия 68, 70
Полиморфизм 296
Полный дифференциал 9
Поляризация 400
Понижение точки замерзания 314
Постоянная 173
— Авогадро 13, 63, 129, 130, 315, 366
— Больцмана 63, 130, 354, 380, 391
— диэлектрическая 364, 365, 400, 410, 417
— Планка 66
— универсальная газовая 13, 63, 130
— эбуллиоскопическая 313
Постулат
— Кельвина 98, 100
— Клаузиуса 89
— Планка 182, 186—188, 190
Потенциал 342—395, 401, 405, 420, 421
— взаимодействия 18, 395
— внешний 415, 416, 423
— внутренний 414, 415
— Гиббса 227
— градиент 395
— зависимость от концентрации 260—263, 273—298
— — от температуры 263, 273, 274, 281
— избыточный 324, 329
— — концентрационная зависимость 326
— изобарно-изотермический 204, 219, 239, 256—264, 271, 275
— — растворенного вещества 308
— — смешения 305
— изохорно-изотермический 393
— иона 394, 396
— ионной атмосферы 394
— контактный (вольта-потенциал) 414, 415
— металла 430
— нернстовский (гальвани-потенциал) 415
— окислительно-восстановительный 423
— отрицательный 428
— поверхностный 414, 415
— положительный 429
— скачок 359, 360, 412—417, 422
— собственный 429, 436
— стандартный 428—432
— термодинамический 211, 217, 218, 324
— точечного заряда 394
— химический 149—159, 166, 174, 204, 208, 210, 217—225, 240, 261, 262, 306—312, 348, 351, 360, 382—385, 390
— — адсорбата 350, 351
— — адсорбента 350, 351

Потенциал электродный 414, 415, 427—429, 432, 433
— электрохимический 420, 421, 422
Правило
— Гильдебранда 124
— Дюлонга и Пти 61—71, 84, 87
— Кальетэ и Матиасса 15
— Кромптона 125
— Лопиталя 393
— Неймана—Коппа 69
— Нернста—Томсона 365
— Ричардса 126
— Трутона 123—125
— фаз Гиббса 194, 195, 208—210, 216, 227, 254, 265, 266, 279
Превращение 123
— агрегатное 60, 120—123, 191
— кинетическое 194
— обратимое 105
— полиморфное 57, 123, 191
— теплоты в работу 46
— трехфазное 295
— химическое 209
— электрохимическое 362, 434
— энергии 412
Принцип
— Бертло 164—166, 183, 184
— Вант-Гоффа 165
—возрастания энтропии 109
— Гиббса—ле Шателье 225, 226, 250, 253
— качественного своеобразия 296, 297
— Клаузиуса 120
— максимальной работы 164, 166
— недостижимости абсолютного нуля 189
— нулевой (термического равновесия) 30, 31, 212
— равновесия Гиббса 196, 202—204
— смещения равновесия 225—227
— — гомогенных процессов 226
— стабильности 225
— эквивалентности 36, 88, 89
Проводники
— второго рода 362
— первого рода 361
Процесс 104—109, 141—144, 151, 163—168, 171, 175, 181, 182, 189, 197, 205, 217, 226, 230, 234, 255, 267, 270, 282, 286, 336, 369, 429
— адиабатический 20, 26, 34, 43, 44, 45, 97, 107, 111, 189
— адсорбционный 347, 352
— гетерогенный 254
— гомогенный 226
— естественный 91
— идеально обратимый 94
— изобарический 20, 38, 43, 45, 50, 23
— изобарно-изотермический 42, 45, 47, 139—142, 155
Процесс изотермический 105, 108, 113, 120, 140—143, 164, 186
— изохорический 20, 38, 42—45, 51, 121
— изохорно-изотермический 141, 184
— изоэнергетический 46
— ионизации 361
— квазистатический 19, 104, 109, 110
— круговой 36, 103, 112
— моновариантный 226
— необратимый 19, 90, 93—97, 111, 119, 141, 167, 173, 198
— неравновесный 19, 143, 168
— несамопроизвольный 91, 92
— нестатический 107, 119
— обратимый 92, 93, 116, 132, 141, 143, 165, 173, 189, 243, 416
— обратный 19, 103, 105
— параллельный 416
— перехода 323
— поверхностный 211
— политропический 45
— природный 90
— прямой 416
— равновесный 19, 107, 143—146, 189, 245
— разомкнутый 110
— реальный 45, 90, 94—96, 111, 164
— самопроизвольный 91, 92, 112, 164, 165, 168, 173, 297
— стандартный 95
— термодинамический 18, 19, 45, 88, 109, 110, 111, 112, 161
— циклический 20, 45—47, 53, 97
— экзотермический 88, 165
— электродный 360
— электрохимический 413, 415
— элементарный 167
Работа 5, 25, 26, 29, 34, 37, 42—44, 91, 94, 98—100, 132, 139—144, 165, 396
— абсолютное значение 37, 88—92, 93, 106, 107, 109—111, 119
— адсорбции 351, 354
— виды 28, 139
— гальванического элемента 142
— внешняя 32, 37, 46, 47
— внутренняя 32
— — идеального газа 49
— максимальная 93, 106, 108, 139—144, 164—166, 245, 247
— механическая 7, 25, 36
— отрицательная 34, 46, 247
— положительная 52
— расширения 38, 39, 43, 44, 45, 48, 123, 139, 144
— реакции 247
— сжатия 44, 46, 48
— электрическая 412
— элементарная 28
— цикла 46

Равенство Карно 104
Равновесие 19, 93, 111, 132, 150, 161, 162, 168, 173, 228, 241—244, 248, 252, 256, 257, 267, 268, 274, 276, 279, 292, 293, 298, 315, 321, 323, 334, 350, 413, 416
— «абсолютное» 18
— адсорбционное 386, 353
— гетерогенное 208, 254, 255, 331, 341
— двухфазное 256, 258, 264—266, 270, 276—279, 283—292, 297, 299
— жидкость — пар 235, 237, 239
— замороженное 226
— истинное 172
— ложное 172
— макроскопическое 5
— мембранное 359
— метастабильное 172
— механическое 151, 168, 344
— моновариантное 259, 265, 266, 270—272, 292
— монотектическое 283, 290—292
— нейтральное 201
— нонвариантное 265, 279, 280, 248—253
— однофазовое 299, 300
— перитектическое 279, 282, 283, 287, 292, 293
— перитектоидное 282, 283, 288, 289
— реакции диссоцнации элемента 386
— синтектическое 283, 290—292
— стабильное 273
— тепловое 32, 93
— термическое 30, 90, 151, 168
— термодинамическое 18, 205, 166, 341, 385, 398, 425
— трехфазное 258, 264, 266, 279—299
— фазовое 201, 202, 254, 262—273, 276—279, 292—294, 297, 298, 326, 327, 359
— химическое 151, 164, 166, 172, 201, 205, 240—244, 248, 250—253
— эвтектическое 279, 293
— эвтектоидное 282, 283, 298
— частичное 268
Разбавление 57, 58, 303, 313—316, 364, 371, 373, 380—383, 390, 411, 412
— бесконечное (крайнее) 23, 25, 374, 403, 412, 424
Радиус
— кривизны 296, 297, 345
— иона 396, 397, 400, 418, 420
— ионной атмосферы 394, 405, 406
Распределение
— истинное 396
— равномерное 396
— хаотическое 18
Расслоение жидкости 291, 292, 296
Раствор (ы) 142, 243, 244, 293, 294, 301—304, 313—327, 330, 331, 349, 359, 362, 365, 377, 380, 383, 388, 390
— атермальные 326
— бесконечно (крайне) разбавленные 303, 306—308, 316, 323, 388
— водный 366, 379, 400
— газовый 300, 301, 308
— двухкомпонентный 310, 317—319
— жидкий 255, 259, 275, 279, 289, 296, 300, 308, 360
— идеальный 300—315, 319, 324, 327, 379, 383
— конденсированный 301—327
— концентрированный 319, 381, 435
— насыщенный 321, 378, 379, 432
— неводный 370
— неидеальный 300—303, 315—317, 320—326, 329
— непрерывный ряд 275, 283, 301
— неэлектролитов 300, 307, 375, 381
— однородный 276
— обобщенное понятие 300
— пересыщенный 200, 214
— разбавленный 300, 307, 317, 349, 356, 366, 375, 435
— реальный 308, 380, 383, 386
— регулярные 326, 330
— совершенный 300
— стандартный 372
— твердый 255, 275, 279, 285, 287, 291, 294, 296—298, 300, 320
— термодинамическая классификация 301, 326
— электролитов 375, 376
Растворение 300, 359, 361, 432, 433
Растворенное вещество 57, 58
Растворимость 334, 354, 379
Растворитель 57, 58, 276, 282, 283, 285, 290, 292, 298, 301, 303, 307, 319, 322, 323, 329, 349, 364—370, 372, 375, 390, 400, 401, 406
— диэлектрик 400
Расчет абсолютных значений энтропий 190
Расширение 113, 118
— адиабатическое 44, 120, 189
— газа 46, 92, 93, 130
— изотермическое 45, 56, 119, 120, 147, 245, 246
— равновесное 245
Реакция 162, 176, 181, 314, 323, 423, 424, 426
— газовая 50
— диссоциации 162, 163, 386
— квазихимическая 337, 338
— образования 399
— обратимая 172, 210, 212, 426, 432
— обратная 174
— ионизации 435

Реакция окислительно-восстановительная 432
— побочная 362
— пробег 181
— прямая 174
— самопроизвольная 166, 174, 176
— скорость 163, 169, 172
— экзотермическая 49, 164, 176
— эндотермическая 49, 164, 166
Релаксация 19, 404
— время 404—408
Ряд 17, 71, 313, 321, 319, 394
— степенной 16, 43, 62
— Тейлора 199

Свободная энергия Гельмгольца 247, 348, 350, 382, 390, 391
— избыточная 347, 348, 382
— концентрационная зависимость 262
— поверхностная 347, 348
— системы 350
— уменьшение 247, 423
Свободная энергия Гиббса 247, 255, 258, 259, 264, 433
— зависимость от состава 262, 263, 276, 279
— уменьшение 247, 423
Свойства 169, 327
— аддитивные 297
— внутренние 8
— газов 11, 17, 159
— интенсивные 20, 22, 154, 301
— калорические 115
— макроскопические 7
— молярные 20, 25
— кажущиеся 24, 25
— парциальные 25
— равновесные 301
— системы 19, 21, 27, 31, 35, 37, 97, 116, 131, 154, 173, 234
— термические 115
— термодинамические 115, 131, 153, 159, 195, 228
— удельные 20
— экстенсивные 20, 24, 30, 33, 36, 38, 97
Связь 327
— межатомная 86, 126
— кулоновская 396
— химическая 82, 84, 87, 125, 269, 293, 294
Сдвиг фазовых равновесий 268
Сжижение газов 35
Сжимаемость 14
Силы
— адсорбции 332
— Ван-дер-Ваальса 332, 381
— внешние 32, 109
— внутренние 3, 5, 109, 139
— вторичные 226, 228
— капиллярные 228

Силы межионные 400, 410
— кулоновские 400
— межмолекулярные 17, 58, 341
— механические 106
— отталкивания 421
— первичные 226
— поляризации 381, 400
— поверхностные 331
— притяжения 327, 355, 365
— релаксационные 404, 407—409
— сродства 165
— сцепления 32, 82, 83
— тока 401
— трения 404
— — катафоретические 404, 405
— упругие 26
— электростатические 307, 417, 419
— электрического поля 401—404, 418
Система 7, 8, 105, 106, 110, 111, 116, 120, 128, 132, 140, 141, 145, 148—151, 160, 163, 166—168, 172—176, 183, 184, 193, 194, 196—198, 207, 209, 212, 225, 228, 236, 239, 242, 255, 257, 261, 264, 267, 269, 274, 277, 280, 294, 301, 305, 314, 332, 350, 382, 388, 425, 426
— бинарная 22, 24, 220, 305
— газообразная 242, 300, 418
— гетерогенная 193—195, 202, 203, 209, 223—225, 243, 254, 277, 359
— гомогенная 228, 260, 266, 293
— двойная (двухкомпонентная) 157, 228, 230, 234, 236, 238, 260, 266
— двухфазная 228, 230, 233, 234, 344
— дивариантная 210
— закрытая 7, 88, 111, 149—151, 161—164, 167, 168, 171, 177
— замкнутая 36, 37, 342
— идеальная 381, 383, 387
— изолированная 7, 34, 91, 167, 197
— изотермическая 87, 110, 111, 164, 196, 201
— макроскопическая 6
— материальная 25
— многокомпонентная 257, 265
— моновариантная 210, 227
— неидеальная 230, 381, 386
— неоднородная 6
— неравновесная 197
— нонвариантная 210
— однокомпонентная 221, 255—258, 264—268, 270—272, 279—281
— однородная 6, 10, 20—24, 38, 242, 243, 341
— однофазная 149, 150, 167
— открытая 7, 20, 149, 151, 155, 172
— поливариантная 210
— поликомпонентная 230
— простая 8, 11, 33, 35, 38
— — перитектическая 297
— равновесная 8, 209, 268, 411
— раствор — пар 232, 233, 238

Система реальная 327, 330
— сложная 150, 151, 160, 194
— совершенно невзаимодействующих частиц 11
— с химическим превращением 208
— сопряженная 19
— стандартная 94, 96, 106
— термодинамическая 6, 18—20, 27, 28, 109, 128, 183
— трехфазная 287
— тройная 220, 260
— электрод — раствор 416
— электрохимическая 412, 414, 423
Система знаков 429
— термодинамическая 49, 51, 60
— термохимическая 49
Скорость движения иона 367, 368, 370, 401—404, 409
— абсолютная 374
Слой 339, 343, 344
— адсорбционный 332, 333, 337, 341, 351, 356
— Гельмгольца 417—419
— двойной электрический 359, 360, 411
— диффузионный 417—422
— мономолекулярный 332, 334, 335, 354
— нелокализованный 356
— неоднородный 341
— поверхностный 341, 342, 343, 347, 354
— приэлектродный 368
— промежуточный 343
Смесь 153, 156—158, 241, 247, 253, 261, 268, 285, 288, 306, 316, 330, 388
— автономная 341
— азеотропная 237, 239
— — газовая 13, 39, 241, 253, 300, 302, 310, 320, 336
— двойная (двухкомпонентная) 311, 336
— двухфазная 300
— идеальная 320, 330
— идеальных газов 159, 160, 235, 246, 253, 308
— конденсированная 242
— механическая 261
— многокомпонентная 336
— равновесная 162, 241, 244, 264
Смешение 302, 305
Смещение равновесия 227
Собственная частота 75
— вращения 66
— колебания 66, 67, 70
Солидус ретроградный 286, 287
Соотношения (выражение)
— взаимности 113, 114
— второго начала термодинамики 106
— Гиббса—Дюгема 309
Соотношения Максвелла 188
Состав 293, 301, 313
— молекулярный 295
— пара 232
— раствора 232
— системы 10, 150, 153
— стехиометрический 296, 297
— фазовый 285
— химический 6, 293
Состояние 9, 105, 107, 108, 111, 113, 115, 118, 119, 120, 128—130, 143, 144, 150, 164, 165, 177, 181, 182, 241, 248, 259, 300—303, 316
— агрегатное 50, 54, 118, 123, 127, 166, 186, 264, 300, 301
— бесконечно близкое 216
— газа 12, 129—130
— газообразное 264, 300
— жидкое 68, 124, 126, 264, 269, 292, 300, 320
— идеального газа 42, 328
— изотермическое 233
— равновесия 230
— кристаллическое 69
— критическое 122
— лабильное 199, 201
— макроскопическое 129
— мелкодисперсное 332
— метастабильное 199, 200
— на границе 331
— нейтральное 201
— неравновесное 5, 109, 196, 246
— нереализуемые 201
— однородное 69
— парообразное 124
— примыкающие 259, 261
— равновесии 5, 393, 113, 167, 197, 198, 200, 201, 246, 248, 254
— — метастабильного 201
— — стабильного 119
— — изолированной системы 197
— реализуемые 201
— реальное 16, 18, 57
— системы 7, 9, 18, 19, 28, 33, 53, 107, 109, 110, 128—132, 139
— стабильное 199, 200
— стандартное 25, 26, 51, 56, 57, 147, 241, 302, 303, 316, 318
— стационарное 66
— твердое 69, 126, 264, 269, 300, 320
— термодинамическое 89, 161, 255
— устойчивое 56, 259, 260
— фазы 215
— физико-химическое 38
— химическое 202
Способ нормировки 302
— несимметричный 303, 307
— симметричный 302
Сродство 163, 164, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 181, 182, 184
— и скорость реакции 172
— мера 163, 165, 183

Сродство реакции 168, 177, 181, 244, 247, 252
— среднее 181, 182
— стандартное 244, 252
— термодинамическое 160, 163, 166, 174, 181, 182
— химическое 163—165, 167, 174, 182, 248, 250, 251, 252
— — парциальное молярное 175
— — полный дифференциал 177
— — стандартное 248
Стабильность
— системы 222
— фазы 222
Статистическая
— сумма 17, 18
— вес 129
Степень
— ассоциации 397—399
— диссоциации 162, 163, 296, 297, 363—366, 370—373, 375, 379, 403
— — кажущаяся 401
— — оценка 374
— —электролита 378—381, 385, 389
— завершенности процесса 160, 162, 163
— заполнения поверхности 333—336
— превращения 161—163, 181, 249, 250
— разбавления 383
— свободы 63—69, 72, 84, 195, 265

Тело 11, 164, 332, 337, 342
— дебаевское 82, 84
— дискретное 73
— жидкое 41, 50, 52
— кристаллическое 67
— конденсированное 116
— одноатомное 68, 69, 73
— твердое 41, 50, 52, 57, 68—77, 82, 83, 122, 266, 273, 332, 337
— эйнштейновское 82, 84
Температура 7, 8, 10, 12, 19—21, 30, 31, 33, 35, 37, 38, 64, 68, 69, 71, 72, 79—81, 87—90, 93, 94, 96, 97, 100, 104, 106, 109, 115, 116, 118, 120, 123, 127, 129, 133, 134, 141, 147, 149, 151, 155, 159, 164—170, 175, 184, 186—188, 190, 192, 204, 210, 219, 234, 236—238, 247, 249, 250, 254, 255, 262—265, 257, 268, 275, 280, 287, 288—291, 301, 311, 312, 314, 320—322, 330
— абсолютная 97, 103, 131, 329
— абсолютного нули 48, 88, 95, 103, 105, 121
— Бойли 17
— Дебаи 80—82, 84, 87
— замерзания 322
— кипения 123, 124, 230, 265, 308, 312, 313
— — чистого растворителя 312
Температура критическая 15
— монотектическая 291
— перитектическая 260, 287, 297, 298
— плавления 68, 84, 86, 123, 125, 126, 255, 266, 270—274, 277
— приведенная 124
— сосуществующих фаз 233
— стандартная 10, 56, 61
— термодинамическая 8, 95
— трехфазного равновесия 282, 285
— фазового превращения 271, 272
— характеристическая 83
— —Дебая 77, 81
— — колебательная 67
— — Эйнштейна 71, 72
— эвтектическая 280, 281, 284, 285, 287
— эмпирическая 31, 102
Теорема
— Карно—Клаузиуса 103
— Корши 114, 154
— Нернста 182—186, 252
— произведения вероятностей 128
— Сильвестра 260
— соответственных состояний 124
Теории 164, 191
— активностей Льюиса 36
— Аррениуса 378—381
— броуновского движения Эйнштейна 406
— Больцмана 418
— Бьеррума 400
— гетерогенных равновесий 194
— двойного электрического слоя 417
— — плоского конденсатора 417
— — — Гуи—Чэпмена 417, 418, 422
— Дебаи и Онзагера 404, 410
— Дебая—Хюккеля 394, 397, 398, 400, 408, 410, 418
— равновесия 193
— сильных электролитов 380
— статистическая 17
— теплоемкости
— — квантовая 65—81
— — кристаллов 73, 81
— — — Дебая 81
— — — Эйнштейна 81
— термодинамического сродства 160, 164, 166
— химическая Д. И. Менделеева 381
— электролитической диссоциации 365, 366, 381, 388
— электрической проводимости 401
— электростатическая 412
Тепловая машина 46, 88—90, 98—103
— Карно 106
— — необратимая 99—101, 106
— — обратимая 88, 98—102, 106
Тепловое движение 82
Тепловой эффект 62, 185

Теплоемкость 25, 29, 32, 38, 44, 59—68, 79—83, 96, 113, 118, 120, 145, 148, 188, 189, 190, 192, 250, 272
— атомная 69—71
— газа 32, 65, 69
— — двухатомного 67
— жидкости 60, 68
— зависимость от температуры 63—81, 148
— идеального газа 63
— — молярная 64
— изобарическая 29, 84
— изохорическая 29, 44, 84
— интегральная 83
— истинная 29, 116
— кристаллов 68, 79, 84
— молярная 29, 39, 69, 68, 118, 187, 191
— одноатомного кристалла 78
— пара 60
— парциальная молярная 39, 59, 176, 177, 312
— системы 169
— составляющая 83, 84, 87
— средняя интегральная 83
— твердых тел 61, 69, 70, 72
— удельная 187
— химического соединения 69
Теплообмен 6—8, 20, 27, 30, 44, 116, 151, 167
Теплопроводность 27
Теплород 105
Теплота 5, 8, 25, 27, 29, 31, 36—39, 42, 43, 46—49, 53, 54, 57, 59, 98—101, 106, 109, 111, 113, 119—123, 127, 140—146, 164, 166, 189, 249, 250
— агрегатных превращений 122, 188, 191
— адсорбции 336, 339—340, 350, 353, 354
— — чистая 340, 341
— гидратации 365
— диссоциации 381
— дифференциальная 352
— — адсорбции 352, 353
— изотермическая 40
— испарения 57, 60, 120, 122, 124, 235, 266, 270, 318, 352
— кипения 270
— компенсированная 108—167
— конденсации 339, 340
— молярная 309, 312, 314, 318
— нейтрализации 381
— некомпенсированная 108, 112, 168, 169, 173
— отрицательная 37, 103
— парциальная молярная 238, 239
— переноса 315, 316, 426
— плавления 57, 61, 125, 266, 270, 300, 321, 322
— поглощения 426
Теплота положительная 37, 103, 123
— превращения 57, 191
— приведенная 103, 104, 106
— разбавления 58
— растворения 57, 58, 390
— — интегральная 58
— расширения 147, 300
— реакции 49, 50, 55, 58, 59, 112, 164, 167, 169, 177, 251, 314
— — зависимость от температуры 58
— — некомпенсированная 167
— — стандартная 63
— сгорания 55, 146, 147, 169
— скрытая 118, 120, 123
— — агрегатного превращения 122
— — парообразования 121
— — плавлении 123
— — удельная 120
— смачивания 354
— смешения 57, 58, 326
— — дифференциальная 58
— сольватации 57, 58
— сублимации 57, 61, 266, 300
— термохимическая 49
— фазовых превращений 272
— электрохимической реакции 427
Термодинамика 18, 30, 31, 44, 50, 52, 56, 90, 105, 109, 111, 136, 147, 150, 164, 243, 252, 254, 277, 285, 321, 381
— геометрическая 254, 280, 286, 289, 291, 292
— растворов 155, 193, 300, 324
— статистическая 126, 251, 302
— химическая 6, 18, 49, 131, 151, 167, 173, 225, 255
—электрохимических систем 412
Термонейтральность 381
Термохимия 49—50, 142
Точка
— замерзания 313, 320
— кипения 125, 311, 314
— — идеального раствора 311
— — раствора 312
— — чистого раствора 312
— критическая 17, 265, 266
— нонвариантная 267
— плавления 68, 255, 265, 266, 273, 287, 314
— превращения 273
— сопряженная 275, 289
— тройная 258, 265—267, 270—273
— фигуративная 254, 265, 274, 275, 285, 286

Угол смачивания 346
Удельная
— электрическая проводимость 369, 370—372, 402
Уравнение 122

Уравнение адиабаты 44, 48
— адсорбции 356
— адсорбционное Гиббса 351, 355, 356
— Бьеррума 317
— Ван-дер-Ваальса 14, 16, 228, 229, 354, 356
— Вант-Гоффа 247, 249, 375
— Габера 252
— Генри 356
— Гиббса 210, 215, 228
— Гиббса—Гельмгольца 186, 249, 251, 315, 321, 390, 425
— Гиббса-Дюгема 301, 316, 317, 329
— двухфазного равновесия 228
— дифференциальное
— — Ван-дер-Ваальса — Сторонкина 230, 240, 326
— Дюгема—Маргулеса 317, 320
— закона Оствальда 378
— изобары 248, 251, 314
— изотермы 44, 247
— — адсорбции 336, 356, 357
— — БЭТ 339—341
— — Генри 333, 335
— — Лэнгмюра 335, 337, 340
— — химической реакции 244
— изохоры 248, 249, 250, 251
— Карно 103
— Кирхгофа 58, 59, 60, 61, 321
— Клапейрона 14, 19, 41—44, 52, 246, 253
— Клапейрона—Клаузиуса 120—123, 229, 239, 240, 266, 269, 270
— Кольрауша 372, 374
— Майера 188
— Монтгомери 64
— объединенное первого и второго начала 341
— Ома 401
— Онзагера 410
— первого начала 49, 107
— Пуансона 391, 418
— состояния 17, 19, 93, 115, 122, 255, 356
— — Бертло 16
— — Битти—Бриджмена 17
— — вириальное 16, 18
— — жидкостей 17
— — идеального газа, основное 18, 19, 56, 122, 188
— — монослоя 354
— — реального газа 14, 17
— — системы 195
— — термическое 9, 18, 115
— — термодинамическое 115
— фазы 195, 268
— — частное 276
— Хилла 357
— Штерна 420
— Эренфеста 271
Условия 318, 321, 329, 337, 341, 342

Условия адиабатичности 198
— гетерогенного равновесия 208
— граничные 393, 395
— изобарические 232, 233, 240
— изоляции 196
— изотермические 108, 232, 233, 240
— минимума 342
— непрерывности 395
— парциальные молярные 22
— постоянства энтропии 197, 198
— равенства составов 237
— равновесия 201, 203, 204, 225, 228, 240, 311, 312, 341
— — гетерогенных систем 223, 341
— — механического 344
— — системы 203, 240
— — термодинамического 196, 202, 341—343
— — термодинамической системы 211
— — фазового 201, 202, 223, 229, 308
— — химического 201, 208, 240, 382, 385
— равного распределения 204, 209
— стандартное 56, 322
— устойчивости
— — гетерогенной системы 222
— — равновесия 225
— электронейтральности 402
Учение о тетерогенных равновесиях 193

Фаза 193—195, 214, 221, 229, 230, 254, 255, 259, 263, 266—269, 276, 279, 281, 285, 287—289, 292, 293, 296, 314, 315, 323, 327, 331, 343, 345, 349, 359, 360, 412, 413—416
— диспергированная 214
— жидкая 126, 256—263, 257, 268, 279, 281, 282, 284, 286, 291—295, 311, 331, 346, 348, 359, 412, 422
— изоморфная 296
— конденсированная 122, 183, 243, 253, 259, 308
— критическая 264
— макроскопическая 214
— недиспергированная 214
— неидеальная 323
— неустойчивая 234
— однородная 195, 261, 331, 341, 343
— образующаяся 279
— объемная 341—344, 354, 355
— паровая 124, 237, 256, 257, 267, 268, 308
— поверхностная 341
— превращающаяся 279, 281, 290, 291
— промежуточная 268, 294, 295
— равновесная 270, 274, 276, 277, 285, 288, 289, 291, 344

Фаза самостоятельная 293
— сопряженная 275, 278
— сосуществующая 194, 235, 240, 263, 271, 274, 277, 282, 312, 314
— стабильная 215, 258
— твердая 126, 256—258, 262—265, 267, 268, 273—276, 279—282
— устойчивая 279
Фазовое поле 265
Фазовый переход 123, 230
Фактор
— Больцмана 396
— емкости 346
— интенсивности 20, 27, 28, 151, 341, 342
— экстенсивности 27, 28
Формула
— адсорбционная Гиббса 348
— Больцмана 130, 131
— Вальдена 372
— Дебая 192
— Джонса и Дола 372
— Кирхгофа 62, 63, 250, 312
— Клапейрона—Клаузиуса 269
— Майера 42, 43
— Нернста 422
— Нернста—Линдемана 72
— объединенная первого и второго начала 113
— Планка—Эйнштейна 67
— Стирлинга 130
— Трутона 124
Фугитивность 159, 160, 242, 308, 309
Функция 58, 128, 131—141, 149, 151, 154, 159, 173, 177, 179, 180, 190, 242, 251, 255, 303, 383
— аддитивная 304
— брутто-состава 295
— Гиббса 257
— давления 9, 58, 145, 302, 315, 323
— — парциального 159
— Дебая 77—79
— линейная 153, 327, 380
— молярных долей 259, 260
— нулевого порядка 175
— обобщенных координат 217
— однородная 153, 175
— Планка—Эйнштейна 67, 68
— радиального распределения 18
— распределения по частотам 73—76, 81
— смешения 302, 304, 324
— — молярная 304
— — парциальная молярная 304
— состояния 8, 27, 33, 35, 109—113, 131—133, 135, 137, 139, 142
— тепловая 35
— Гиббса 134, 135
— теплоемкости 62
— термодинамическая 111, 131—133, 138—142, 181, 182, 254, 255
Фуикция характеристическая 131—134, 137—140, 147—155, 390
— химических потенциалов 174
— энергии 186
— — внутренней 186
— — избыточной 324—326
— — свободной 186

Хемосорбция 334
Химическая
— работа 247
— реакция 242, 244, 247, 248, 251, 253, 322, 323
— — изотерма 247, 248
Химический потенциал 241, 242, 277, 301, 302, 317, 342
— зависимость от давления 302
— зависимость от концентрации 302
— стандартный 302
Химическое сродство 112
Холодильная машина 88

Цепь (электрохимическая) 413, 414, 423
— водородно-кислородная 435
— гравитационная 432
— концентрационная 433
— амальгамная 433
— — 1-го и 2-го рода 434, 435
— простая 435
— сложная 435
— с переносом 435
— типы 432
— физическая 432
Цикл 98—101, 111
— бесконечно малый 104
— Карно 45—49, 88, 94, 102—105, 112, 120, 189
— — бесконечно малый 120
— — обратимый 120, 121
— круговой 98, 104
— необратимый 106—112
— нестатический 110
— обратный 101, 103—112
— произвольный 104
— термодинамический 106
— элементарный 104

Числа
— переноса 368, 369
— — истинное 369
— — кажущееся 369
— степеней свободы 256
— Фарадея 361, 368, 418

Шкала
— водородная 415
— газового термометра 102
— идеально газовая 31
— Кельвина 12

Шкала температур 31, 102
— абсолютная 98, 102
— термодинамическая 98, 102

Эквивалент.
— механической теплоты 25, 36
— электрохимический 362, 403, 409
Электрод 360, 361, 366—372, 416, 419, 421, 423, 429, 435
— водородный 415, 427—432
— второго рода 430, 431
— газовый 424, 430, 431
— жидкий 432
— каломельный 431, 432
— металлический 430, 432
— обратимый 423, 431, 435
— окислительно-восстановительный 432
— первого рода 430
— положительный 434
— поляризации 372
— ртутный 422, 431, 433
— сравнения 431
— стандартный 414, 427, 429
— типы 430
— третьего рода 430, 432
— хингидронный 433
Электродвижущая сила 364, 412—414, 423, 427, 429, 433—435
— зависимость от концентрации 429
— — от температуры 426
— измерение 430
— определение 427
— стандартная 424
— температурный коэффициент 425, 426
Электролиз 359—362, 366, 412
Электролит 359—363, 366—371, 374—380, 384—387, 396, 400, 401, 407, 409, 412, 419, 427, 431, 435, 432
— водный раствор 360
— бесконечно разбавленный 373, 401, 403, 407, 410
— бинарный 376—378, 385—387, 418
— конденсированный 374
— концентрированный 366, 417, 422
— недиссоциированный 384
— полностью диссоциированный 385, 387, 389
— разбавленный 356, 371, 372, 375, 379, 400, 410
— раствор 361—366, 375, 389, 390, 399—404, 411, 415, 416, 420, 423, 430, 431
— растворенный 370, 371, 397, 406
— реальный 387
— сильный 307, 364, 366, 372, 379, 380, 384, 387, 397, 398
— слабый 364, 366, 374, 378
— сложный 369, 376, 377
Электронейтральность 82, 369—370, 373, 374, 377—379, 404, 409—412, 436
— раствора 392
Электрическая проводимость 366
— зависимость от концентрации 373, 410
— — напряжения 411
— — частоты 412
— молярная 403, 410, 412
— раствора 372
— удельная 372
— эквивалентная 371, 374, 384, 401, 403, 409, 411
— — предельная 372, 373, 401
Электросинтез 360
Электрохимия 359, 360
Электрохимическая реакция 361, 423—429, 432
— анодная 361, 362
— катодная 361, 362
Электрохимическая ячейка 361
Элемент
— водородно-кислородный 435, 432
— гальванический 359, 360, 423, 426—430, 435
— Даннэля—Якоби 432
— Лекланше 436
— концентрационный 435
— нормальный Вестона 430
— стандартный 430
— электрохимический 425, 430
Энантиотропия 273
Энергия 6, 8, 15, 25—28, 32, 35, 36, 46—49, 63, 66, 69, 87, 90—97, 105, 106, 111, 139, 141, 149, 151, 164, 196, 199, 270, 327, 353, 426
— адсорбции 419
— активации 332
— взаимодействия 327, 340, 341, 396
— взаимообмена 328, 330
— виды 32, 36, 251
— внутренняя 26—37, 40, 44, 50, 52, 58, 59, 70, 90, 92, 113—115, 127, 132—134, 140—142, 146, 148, 150, 151, 156
— изменение 97
— нона 391
— испарения 308
— кинетическая 8, 26, 32—34, 63, 127, 129, 396
— колебательная 68, 72, 73, 78, 79
— кристаллической решетки 58
— механическая 106
— молекул 308
— осциллятора 70
— поверхностная 343, 344, 346
— потенциальная 26, 32, 33, 35, 70, 95, 332
— превращения 359, 434
— раствора 328
— свободная 351, 390

Энергия свободная Гельмгольца 135, 136, 138, 140—143, 164, 165, 182—185, 198
— — Гиббса 136, 137, 141, 153, 157, 165, 166, 183
— — парциальная молярная 153
— связанная 186
— связи 15, 336, 416
— системы 70, 164, 327
— тепловая 49, 63
— формы передачи 27
— химическая 359, 412
— химической реакции 435
— электрическая 399, 419
Энтропия 87, 94—97, 103, 105, 106, 109, 111, 112, 116, 118, 127, 128, 130, 134, 135, 140, 150, 152, 164, 165, 167, 168, 172, 182, 183, 186—190, 200, 201, 211, 217, 223, 258, 341, 342
— абсолютное значение 117, 182—183, 191
— адсорбции 350, 352, 354
— возрастание 164, 166, 167, 168
— газа 119, 130
— зависимость от температуры 116
— идеального газа 117, 118, 199
— избыточная 325, 327, 329, 343
— и вероятность 127, 128
— изменение 127, 128, 130, 167, 182, 326, 330
— изолированной системы 197
— как критерий направленности процесса 109, 112
— кипения 123
— молярная 123, 221, 228
— парциальная молярная 154
— плавления 123, 126
— поверхностная 343
— раствора 330
— связь с термодинамическим параметрами 113
Энтропия системы 111, 117, 148, 183, 200, 202
— смешения 306, 307
— статистическое толкование 126
Энтальпия 305, 323, 425
— избыточная 325, 326—329
— изменение 323, 324
— молярная 328
— — средняя 306, 307
— парциальная молярная 306, 316
— смешения 305, 307, 330
— функция от давления и температуры 190
Эффект (ы)
— Вина 411, 412
— гидратации 421
— Джоуля—Томсона 34, 55
— дисперсионный 411, 412
— катафоретический 404, 409
— Мессбауэра 82
— объемный 233, 235
— растворения 229
— релаксационный 406, 409
— тепловой 49—58, 61, 62, 175, 176, 183, 190, 191, 230, 235, 248—251, 268, 306, 307, 330, 381, 426
— — образования пара 268
— — реакции 183
— — стандартный 56
— термоэлектрический 126
— фазовый 229

Явления
— поверхностные 195, 214
— электрострикции 400
— электрокапиллярные 420
— электрокинетические 420
Ящик Вант-Гоффа 245
Ячейка гальваническая 429

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Раздел первый. **Основы химической термодинамики**

Глава I. **Общие определения и понятия химической термодинамики** . . 5

§ 1. Некоторые общие замечания. Термодинамические системы и их классификация 5
§ 2. Термодинамические параметры состояния системы. Уравнение состояния. Термические коэффициенты 7
§ 3. Идеальный газ. Газовые законы и уравнение состояния. Реальные газы 11
§ 4. Термодинамические процессы 18
§ 5. Экстенсивные и интенсивные параметры. Парциальные молярные величины, их свойства и способы вычисления 20
§ 6. Энергия. Работа. Теплота. Теплоемкость 25

Глава II. **Нулевой принцип и первое начало термодинамики** 30

§ 1. Принцип термического равновесия 30
§ 2. Внутренняя энергия и энтальпия 31
§ 3. Первое начало термодинамики и его аналитическое выражение . 36
§ 4. Калорические коэффициенты 38
§ 5. Приложение первого начала термодинамики к простейшим процессам 42

Глава III. **Первое начало термодинамики и энергетика химических процессов** 49

§ 1. Правило знаков тепловых эффектов реакций. Закон постоянства сумм тепловых эффектов (закон Гесса) 49
§ 2. Зависимость теплоты реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа и его интегрирование 58
§ 3. Зависимость теплоемкости от температуры 63
§ 4. Температура Дебая и теплоемкость 81

Глава IV. **Второе начало термодинамики. Учение об энтропии** 87

§ 1. Первое начало термодинамики и реально осуществимые процессы. Варианты формулировки второго начала термодинамики . . . 87
§ 2. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Понятие обратимости и необратимости процесса 91
§ 3. Выбор стандартной системы. Энтропия как мера необратимости процесса 94
§ 4. Эквивалентность рабочих тел и влияние необратимости. Абсолютная термодинамическая шкала температур 98
§ 5. Теорема Карно—Клаузиуса и происхождение понятия энтропии . 103
§ 6. Интеграл Клаузиуса для необратимых термодинамических циклов и математическое выражение второго начала термодинамики. Максимальная работа системы 106
§ 7. Изменение энтропии как критерий направленности термодинамических процессов (принцип возрастания энтропии) 109

§ 8. Связь энтропии с другими термодинамическими параметрами и некоторые соотношения между производными функциями. Энтропия и теплоемкость 113
§ 9. Расчет энтропии. Энтропия идеального газа 117
§ 10. Рассмотрение агрегатных превращений на основе второго начала термодинамики. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса 120
§ 11. Энтропии кипения и плавления. Составляющие энтропии плавления 123
§ 12. Статистическое толкование энтропии 126

Глава V. **Характеристические функции** 131

§ 1. Введение. Метод термодинамических функций Гиббса 131
§ 2. Общая систематика характеристических функций 132
§ 3. Уравнение максимальной работы (уравнение Гиббса—Гельмгольца) 139
§ 4. Некоторые применения термодинамических потенциалов. Соотношения Максвелла. Теплоемкости как функции давления и объема. Внутреннее давление 145
§ 5. Интегральная форма характеристических функций 147

Глава VI. **Основы учения о химических потенциалах** 149

§ 1. Закрытые и открытые системы. Фундаментальные теоремы и уравнения 149
§ 2. Термодинамические потенциалы как функции химических потенциалов. Зависимость химических потенциалов от основных параметров состояния 153
§ 3. Уравнение Гиббса—Дюгема 155
§ 4. Химический потенциал идеального газа и составляющей смеси идеальных газов 157

Глава VII. **Общая теория термодинамического сродства** 160

§ 1. Степень завершенности физико-химического процесса 160
§ 2. Понятие термодинамического сродства. Мера сродства по Гиббсу и Гельмгольцу 163
§ 3. Основы теории термодинамического сродства по де Донде — Пригожину 166

Глава VIII. **Третье начало термодинамики и его следствия** 182

§ 1. Тепловая теорема Нернста (третье начало термодинамики). Постулат Планка 182
§ 2. Следствия третьего начала термодинамики 187
§ 3. Расчет абсолютных значений энтропии на основе калорических данных 190

Раздел второй. **Основы учения о гетерогенных равновесиях и термодинамика растворов**

Глава IX. **Основы термодинамической теории равновесия** 193

§ 1. Основные понятия и определения 193
§ 2. Принцип равновесия Гиббса 196
§ 3. Различные виды состояний равновесия термодинамической системы 199
§ 4. Условия термодинамического равновесия в гетерогенных системах 202
§ 5. Правило фаз Гиббса 209
§ 6. Критерии устойчивости фаз и гетерогенных систем 211
§ 7. Принцип смещения равновесия 225

Глава X. **Химическое равновесие** 240

§ 1. Закон действия масс 240
§ 2. Уравнение изотермы химической реакции. Стандартное сродство . 244
§ 3. Уравнения изобары и изохоры Вант-Гоффа 248
§ 4. Зависимость константы равновесия и химического сродства от температуры и давления 250

Глава XI. **Фазовое равновесие и основы учения о диаграммах состояния** 254

§ 1. Общие представления о диаграммах состояния 254
§ 2. Зависимость изобарно-изотермического потенциала от температуры, давления и концентрации 258
§ 3. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах 264
§ 4. Термодинамический вывод основных типов диаграмм состояния двухкомпонентных систем с помощью кривых изобарно-изотермического потенциала 273

Глава XII. **Основы термодинамики растворов** 300

§ 1. Обобщенное понятие раствора. Термодинамическая классификация растворов 300
§ 2. Термодинамические функции смешения. Основные свойства и законы идеальных растворов 304
§ 3. Законы и свойства неидеальных растворов. Отклонения от идеальности 315
§ 4. Концепция регулярного раствора. Квазихимическое приближение . 326

Раздел третий. **Основы учения о поверхностных явлениях**

Глава XIII. **Поверхностные явления и адсорбция** 331

§ 1. Особенности строения поверхности раздела фаз. Адсорбция . . 331
§ 2. Изотермы адсорбции газов 332
§ 3. Полимолекулярная адсорбция паров. 337
§ 4. Термодинамическое равновесие поверхностного слоя с объемными фазами 341
§ 5. Классические термодинамические соотношения для поверхностного слоя. Адсорбционная формула Гиббса. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества 346
§ 6. Изменение свободной энергии при адсорбции. Энтропия и теплота адсорбции 350
§ 7. Монослойные пленки. Поверхностное давление и уравнение состояния монослоя 354

Раздел четвертый. **Электрохимия**

Глава XIV. **Основы учения об электролитах** 359

§ 1. Общие определения и понятия 359
§ 2. Действие электрического тока на электролит 360
§ 3. Электролитическая диссоциация 362
§ 4. Электрическая проводимость растворов электролитов 366
§ 5. Оценка степени диссоциации 374
§ 6. Аномальное поведение сильных электролитов 379
§ 7. Теория активностей Льюиса 381
§ 8. Константа диссоциации электролита 386
§ 9. Закон ионной силы 388
§ 10. Количественная теория сильных электролитов Дебая—Хюккеля . 389
§ 11. Ассоциация ионов и образование ионных пар 396
§ 12. Теория электрической проводимости растворов электролитов . . 401
§ 13. Эффект Вина и дисперсионный эффект 411

Глава XV. **Термодинамика электрохимических систем** 412

§ 1. Скачки потенциалов и э. д. с. в электрохимических системах . . 412
§ 2. Строение двойного электрического слоя 416
§ 3. Связь э. д. с. электрохимической системы с термодинамическими характеристиками реакции 423
§ 4. Потенциал электрода. Определение э. д. с. гальванического элемента 427
§ 5. Типы электродов 430
§ 6. Типы электрохимический цепей 433

Литература 436
Предметный указатель 438

СОВЕТСКАЯ
УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА
ДЛЯ ВУЗОВ

SHEBA.SPB.RU/VUZ