

Министерство образования и науки Российской Федерации

---

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

---

*Б.В.Патров*

# Химическая термодинамика

Учебное пособие

Санкт-Петербург

Издательство Политехнического университета

2013

УДК 541.1 (075.8)

ББК 24.5я73

П 207

П а т р о в Б. В. Химическая термодинамика: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. 81 с.

Пособие соответствует государственному образовательному стандарту дисциплины «Физическая химия» направления бакалаврской подготовки 150400.62 «Металлургия».

На основе законов общей термодинамики рассматривались фазовое и химическое равновесие, термодинамика растворов и фазовых переходов. Главное внимание уделялось системам, используемым в металлургической практике.

Предназначено для студентов второго курса института металлургии, машиностроения и транспорта, изучающих физическую химию в рамках бакалаврской подготовки.

Ил. 13. Библиогр.: 3 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

ISBN 5-7422-1567-3

© Санкт-Петербургский государственный  
политехнический университет, 2013.

## ВВЕДЕНИЕ

Металлургия является отраслью промышленности, связанной с производством металлов и сплавов из руд или других материалов, с получением металлических изделий определенной формы, химического состава и структуры.

Теоретическую основу металлургии составляет физическая химия [1]. Цель курса физической химии – дать основные сведения, необходимые для дальнейшего изучения инженерных дисциплин.

Предмет физической химии был сформулирован ее основоположником М.В. Ломоносовым: «Физическая химия – наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях». Впервые в 1752 г. М.В. Ломоносов читал лекции, составившие «Введение в истинную физическую химию». Большое значение для становления физической химии как особого предмета преподавания имела деятельность Н.Н. Бекетова на физико-химическом отделении Харьковского университета (1865 г.). В 1876 г. издан первый учебник по физической химии Н.Н. Любавина. В дальнейшем физическая химия развивалась как в России (работы Д.И. Менделеева, Д.П. Коновалова, Н.С. Курнакова и других), так и за рубежом (преподавание физической химии В. Оствальдом в Лейпцигском университете с 1887 г.; труды Д. Гиббса, Я. Вант-Гоффа, С. Аррениуса, В. Нернста и других). В конце XIX в. определились три основных раздела физической химии: химическая термодинамика, химическая кинетика и электрохимия. Предметом термодинамики является изучение взаимных превращений различных видов энергии, связанных с переходами энергии между телами в форме теплоты и работы. В термодинамике рассматривают свойства тел (температура, давление),

состоящих из большого числа молекул, и не принимают во внимание поведение отдельных молекул. При этом свойства тел не изменяются самопроизвольно во времени и имеют одинаковые значения во всех точках объема отдельных тел. Это состояние называется равновесным. В первом разделе на основании трех законов термодинамики рассматривается фазовое и химическое равновесие. Определяется, возможен ли данный химический процесс, каково влияние свойств – параметров состояния (температура, давление, концентрация) и выбираются оптимальные условия для проведения химической реакции. Таким образом, в физической химии изучается взаимосвязь химических и физических явлений.

## 1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Количественная формулировка закона сохранения энергии в применении к процессам, связанным с превращениями теплоты, работы и с изменением общего запаса энергии, является первым законом термодинамики. В термодинамике рассматриваемая совокупность тел выделяется из окружающей среды и называется системой. Взаимодействие системы и окружающей среды связано с передачей теплоты и совершением работы. Так, подведенная к системе теплота увеличивает внутреннюю энергию, то есть энергию взаимодействия молекул, атомов, электронов с ядром, и часть теплоты превращается в работу (как расширения или сжатия, так и химической реакции). Теплоту обозначают через  $Q$ . Положительной считают теплоту, подведенную к системе, а отрицательной – отведенную от нее. Изменение внутренней энергии обозначают через  $\Delta U$ , увеличение внутренней энергии считают положительным, уменьшение – отрицательным.

Работу, совершаемую системой, например, работу расширения, принимают за положительную; совершаемую над системой, например, работу сжатия – за отрицательную. Работа  $A$  складывается из работы против внешнего давления  $p\Delta V$  и полезной работы  $A_0$ :  $A = p \cdot \Delta V + A_0$ . Полезная работа химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, равна электродвижущей силе элемента, умноженной на количество электричества:  $A_0 = E \cdot n \cdot F$ , где  $n$  – валентность,  $F$  – число Фарадея (96500 кулонов).

Математически первый закон записывается так:

$$Q = \Delta U + A = \Delta U + p \cdot \Delta V + A_0 \quad (1.1)$$

или в элементарном виде

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + p \cdot dV + \delta A_0. \quad (1.2)$$

Для системы, которая не совершает полезной работы, то есть  $\delta A_0 = 0$ ,

$$\delta Q = dU + p \cdot dV. \quad (1.3)$$

Здесь  $\delta Q$  и  $\delta A$  обозначают величины элементарной теплоты и работы, которые не обладают свойством полного дифференциала, так как их изменение зависит от пути процесса. В противоположность теплоте и работе внутренняя энергия является функцией состояния, то есть  $(U_2 - U_1)_p = (U_2 - U_1)_v$ : при переходе системы из одного состояния в другое при  $p = \text{Const}$  или при  $V = \text{Const}$  изменения энергии не произойдет.

В термодинамике пользуются понятием изолированная система, которая ограничена определенным объемом и не обменивается энергией с окружающей средой. Для изолированной системы первый закон можно сформулировать таким образом: внутренняя энергия изолированной системы постоянна.

### 1.1. Вычисление теплоты, работы и изменения внутренней энергии

При практическом использовании первого закона термодинамики надо уметь рассчитывать теплоту, работу и изменение внутренней энергии в интегральном виде.

Для вычисления теплоты следует воспользоваться известным калорическим уравнением  $Q = m \cdot \bar{C} \cdot (T_2 - T_1)$ , в котором  $m$  – масса;  $\bar{C}$  – теплоемкость (средняя), постоянная для интервала температур  $T_1 \dots T_2$ . Для

$$\text{единицы массы} \quad Q = \bar{C} (T_2 - T_1). \quad (1.1.1)$$

Теплоемкость представляет собой количество теплоты, необходимое для нагревания на один градус единицы массы (одного килограмма или одного моля) вещества, и является соответственно удельной или молярной. В зависимости от выбранного пути процесса теплоемкость называют изобарной (при  $p = \text{Const}$  обозначают как  $\bar{C}_p$ ) или изохорной

(при  $V = \text{Const}$  обозначают как  $\bar{C}_V$ ). Если уменьшить разность температур до дифференциально малой, то соответствующая данной температуре теплоемкость будет называться истинной:

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\delta Q_p}{\Delta T} = \frac{dQ_p}{dT}; \quad C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\delta Q_V}{\Delta T} = \frac{dQ_V}{dT}. \quad (1.1.2)$$

Зависимость истинной теплоемкости от температуры определяют экспериментально и записывают в виде  $C_p = a + bT + cT^2$  или  $C_p = a + bT + cT^{-2}$ . Среднюю теплоемкость  ${}_{T_1} \bar{C}_{pT_2}$  для интервала температур  $T_1 \dots T_2$  можно связать с истинной теплоемкостью  $C_p$  следующим образом:

$$\begin{aligned} Q_{p=T_1} \bar{C}_{pT_2} \cdot (T_2 - T_1) &= \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT = \\ &= a \cdot (T_2 - T_1) + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3} (T_2^3 - T_1^3), \end{aligned}$$

откуда

$${}_{T_1} \bar{C}_{pT_2} = a + \frac{b}{2} (T_1 + T_2) + \frac{c}{3} (T_1^2 + T_1 T_2 + T_2^2). \quad (1.1.3)$$

Работа против внешнего давления в дифференциальном виде равна  $p \cdot dV$ . Интегральная величина ее может быть определена, если для изучаемой системы известна связь параметров  $p$  и  $V$ . Уравнение этой связи ( $p$ ,  $V$  и  $T$ ) называется уравнением состояния. Для идеального газа, то есть газа, находящегося в состоянии предельно большого разрежения, в результате чего можно принять, что между его молекулами отсутствует взаимодействие, а объемом молекул по сравнению с общим объемом газа можно пренебречь, уравнение состояния Клапейрона – Менделеева имеет наиболее простой вид

$$pV = n \cdot RT, \quad (1.1.4)$$

где  $n$  – число молей ( $n = m/M$ , здесь  $M$  – масса одного моля);  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Следовательно, для идеального газа:

а) при изобарном расширении ( $p = \text{Const}$ )

$$A_p = \int_1^2 p \cdot dV = p(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1), \quad (1.1.5)$$

откуда видно, что универсальная газовая постоянная равна работе изобарного расширения одного моля идеального газа при увеличении температуры на один градус;

б) при изотермическом расширении ( $T = \text{Const}$ , уравнение изотермы  $pV = \text{Const}$ )

$$A_T = \int_1^2 p \cdot dV = \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (1.1.6)$$

в) при изохорном процессе ( $V = \text{Const}$ ), очевидно,  $A_V = 0$ . Если процесс протекает при постоянном объеме, то  $dQ_V = C_V dT = dU$  и

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_1^2 C_V dT = C_V(T_2 - T_1). \quad (1.1.7)$$

г) при адиабатном процессе ( $dQ = 0$ , уравнение адиабаты  $p \cdot V^\gamma = \text{Const}$  или  $T \cdot V^{\gamma-1} = \text{Const}$ , где отношение теплоемкостей  $C_p/C_V = \gamma$ )

$$\begin{aligned} A_{\text{ад}} &= \int_1^2 \text{Const} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{\text{Const}}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) = \frac{1}{1-\gamma} (p_2 V_2^\gamma V_2^{1-\gamma} - p_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}) = \\ &= \frac{1}{1-\gamma} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{C_V}{C_V - C_p} (RT_2 - RT_1) = C_V(T_1 - T_2). \end{aligned} \quad (1.1.8)$$

Работа адиабатного расширения совершается за счет уменьшения внутренней энергии:  $A_{\text{ад}} = -\Delta U$ .

Таким образом, вычисляются в интегральном виде все слагаемые первого закона термодинамики применительно к идеальному газу.



## 1.2. Приложение первого закона термодинамики к химическим реакциям (термохимия)

Протекание химических реакций связано с изменением энергии взаимодействия электронов и ионов реагирующих веществ. При этом происходит изменение внутренней энергии, которое может проявиться в виде теплоты или работы. Теплоту химической реакции называют тепловым эффектом, если реакция происходит при постоянной температуре без совершения полезной работы, то есть  $A_0 = 0$ . Так, при  $V = \text{Const}$ ,  $p \cdot \Delta V = 0$ , а тепловой эффект из уравнения (1.1)

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1, \quad (1.2.1)$$

где  $U_2$  и  $U_1$  – внутренняя энергия веществ, получившихся в результате реакции и вступивших в нее. При постоянном давлении

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H. \end{aligned} \quad (1.2.2)$$

Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении, равен изменению функции  $(H = U + pV)$ , называемой энтальпией. Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния: разность составляет энергия, равная  $pV$  – произведению независимых параметров состояния.

Имеется возможность связать тепловые эффекты реакции, протекающей при постоянном давлении или объеме  $\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 - U_1) + p \cdot (V_2 - V_1) = \Delta U + p\Delta V$ . Изменение объема участвующих в реакции веществ в твердом или жидком состоянии невелико, поэтому для таких реакций невелика и разница  $\Delta H$  и  $\Delta U$ . Для газообразных же веществ можно воспользоваться уравнением состояния идеального газа (1.1.4) и найти

$$p\Delta V = p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1) \cdot RT = \Delta n \cdot RT.$$

Здесь  $\Delta n$  – алгебраическая сумма чисел молей газообразных взаимодействующих веществ, которую получают вычитанием из суммы

чисел молей продуктов реакции  $n_2$  суммы чисел молей  $n_1$  веществ, вступающих в реакцию. Тогда

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot RT. \quad (1.2.3)$$

В частном случае, для реакций, протекающих без изменения числа молей ( $\Delta n = 0$ , например,  $H_2 = \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} J_2$ ),  $\Delta H = \Delta U$ .

Из того, что тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии или энтальпии, являющихся функциями состояния, следует вывод: тепловой эффект при  $p = \text{Const}$  или  $V = \text{Const}$  не зависит от пути реакции и определяется только природой исходных веществ и продуктов реакции. Этот вывод известен как закон Г.И. Гесса (1836 г.). С его помощью можно вычислить тепловой эффект, не прибегая к измерению его величины в опыте для данной реакции. Например, сгорание углерода возможно по реакции  $C + O_2 = CO_2$ , тепловой эффект которой  $\Delta H_1 = -397,8$  кДж. Эта же реакция может протекать через две промежуточные стадии  $C + \frac{1}{2} O_2 = CO$ ,  $\Delta H_2 = -110,6$  кДж и  $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$ ,  $\Delta H_3 = -287,2$  кДж.

$$\text{Очевидно, что} \quad \Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (1.2.4)$$

тепловой эффект суммарной реакции не зависит от пути, по которому протекает реакция, его можно найти сложением тепловых эффектов промежуточных реакций.

Вычисление теплового эффекта реакции можно осуществить, используя принятую в термохимии запись химического уравнения, если под символами химических веществ, входящих в уравнение, будет подразумеваться не количество их, а свойственная им внутренняя энергия либо энтальпия. В этом случае стехиометрическое уравнение реакции с тепловым эффектом приобретает вид правомочного алгебраического уравнения. Если из одного такого уравнения с известным тепловым эффектом  $2Al + \frac{3}{2} O_2 = Al_2O_3$ ,  $\Delta H_{Al_2O_3} = -1674,7$  кДж вычесть второе уравнение  $2Fe + \frac{3}{2} O_2 = Fe_2O_3$ ,  $\Delta H_{Fe_2O_3} = -826,1$  кДж, то получится уравнение реакции алюминотермии  $2Al + Fe_2O_3 = 2Fe + Al_2O_3$ , тепловой

эффект которой  $\Delta H_{\text{реакц}} = \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \Delta H_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = -1674,7 + 826,1 = -848,6 \text{ кДж}$ .

В этом способе расчета необходимо подобрать уравнения реакций с известными тепловыми эффектами.

Закон Гесса позволяет вычислять тепловые эффекты по минимальному числу теплот некоторых реакций образования одного моля соединения из простых веществ, устойчивых при стандартных условиях (при давлении в 1 атм и температуре 298 К). Тепловые эффекты этих реакций называются теплотами образования и обозначаются  $\Delta H_i^0$ , где верхний индекс обозначает стандартное состояние, а нижний – вещество, соединение. Теплоты образования простых веществ принимаются равными нулю. Для приведенных выше реакций их тепловые эффекты и есть теплоты образования соответственно оксида алюминия и оксида железа. Очевидно, что тепловой эффект реакции оказывается равным алгебраической сумме теплот образования веществ, участвующих в реакции (следствие из закона Гесса),

$$\Delta H^0_{\text{реакц}} = \sum \Delta H^0_{i(\text{прод. реакц})} - \sum \Delta H^0_{i(\text{исх. в-в})}. \quad (1.2.5)$$

Рассмотренные приемы вычисления теплового эффекта реакции при данной температуре следует дополнить зависимостью теплового эффекта от температуры. Поскольку  $\frac{dU_V}{dT} = C_V$  и  $\Delta U = Q_V$ , то  $\frac{d(\Delta U)}{dT} = \Delta C_V$ .

Аналогично  $\frac{dH}{dT} = C_p$ , так как  $\frac{dQ_p}{dT} = C_p$  и  $Q_p = \Delta H$ .

Далее получают

$$\frac{d(\Delta H)_p}{dT} = \Delta C_p, \quad (1.2.6)$$

что в интегральном виде представляют так:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p \cdot dT \quad (1.2.7)$$

или

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT, \quad (1.2.8)$$

где  $\Delta H_T$ ,  $\Delta H_0$  и  $\Delta H_{298}$  – тепловой эффект реакции соответственно при температуре  $T$ ,  $0$  К и  $298$  К. Уравнения (1.2.7) и (1.2.8) являются выражением закона Г. Кирхгофа (1858 г.): производная от теплового эффекта по температуре равна алгебраической сумме теплоемкостей веществ, участвующих в реакции. Изменение теплового эффекта с изменением температуры зависит от алгебраической суммы теплоемкостей: если  $\Delta C_p > 0$ , то тепловой эффект возрастает при увеличении температуры; если  $\Delta C_p < 0$ , то он – уменьшается.

Если в рассматриваемом интервале температур от  $0$  до  $T$  или от  $298$  до  $T$  происходят превращения (плавление, переход из одной модификации

в другую и т.п.), то интеграл  $\int_0^T \Delta C_p dT$  или  $\int_{298}^T \Delta C_p dT$  разбивается на ряд

интегралов с теплоемкостями, соответствующими данной модификации или агрегатному состоянию. В этом случае алгебраически складываются и теплоты соответствующих превращений: теплоту превращения вещества, вступающего в реакцию, необходимо вычесть из общей суммы, а теплоту превращения продукта реакции – прибавить. Уравнение Кирхгофа можно представить в следующем виде:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^{T_{\text{пр.}}} \Delta C'_p dT \pm \Delta H_{\text{пр.}} + \int_{T_{\text{пр.}}}^T \Delta C''_p dT. \quad (1.2.9)$$

Аналогично с помощью уравнения Кирхгофа находят температурную зависимость теплоты превращения. Например, для процесса испарения или возгонки интегрируют

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p = C_{p\text{г}} - C_{p\text{к}}$$

и получают 
$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T C_{p\text{г}} dT - \int_0^T C_{p\text{к}} dT, \quad (1.2.10)$$

где  $C_{p\text{г}}$  и  $C_{p\text{к}}$  – теплоемкости вещества в газообразном и конденсированном (твердом или жидком) состоянии.

## **2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ**

Все протекающие в природе процессы подчиняются первому закону термодинамики, но не всякий процесс, хотя и не противоречащий ему, может осуществляться на практике. Так, в результате прохождения электрического тока по проводнику выделяется теплота, но электрический ток не возникает при нагревании проводника.

Из первого закона лишь следует, что энергия изолированной системы постоянна, но нельзя определить направление процессов, происходящих в системе самопроизвольно, без внешнего воздействия. Например, нельзя решить, происходит ли переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому или же наоборот, хотя закон сохранения и превращения энергии не противоречит осуществлению и того, и другого процесса. Направление этого процесса, осуществляемого самопроизвольно, известно из практики наблюдений и определено в виде постулата Клаузиуса: сама собой теплота не может переходить от холодного тела к горячему. Второй закон позволяет определить направление любых самопроизвольных процессов, протекающих без затраты работы извне.

### **2.1. Цикл Карно. Аналитическое выражение второго закона термодинамики**

Для установления термодинамического признака, по которому можно судить о направлении любого самопроизвольного процесса, рассматривают частный процесс передачи теплоты от горячего тела

(нагревателя), взятого при температуре  $T_B$ , холодному (холодильнику), находящемуся при температуре  $T_H$ . Рабочим телом является один моль идеального газа, помещенный в цилиндр под поршень. Рабочее тело – идеальный газ получает от нагревателя некоторое количество теплоты  $Q_B$  и передает холодильнику теплоту  $Q_H$ . В процессе переноса рабочее тело должно находиться в адиабатном состоянии, при этом оно не будет обмениваться теплотой с окружающей средой. Необходимо проследить за обратимым переходом системы из некоторого исходного состояния, через ряд промежуточных, в это же исходное состояние по завершении замкнутого цикла изменений.

Пусть рабочее тело имеет температуру  $T_B$  (давление  $p_1$  и объем  $V_1$ ) и помещается на нагреватель. Обеспечивают уменьшение нагрузки на поршень на дифференциально малую величину  $dp$ , объем при этом увеличивается на  $dV$ , а температура становится равной  $(T_B - dT)$ , то есть меньшей, чем температура нагревателя. От нагревателя к рабочему телу перейдет элементарное количество теплоты, поэтому температуры нагревателя и рабочего тела выравниваются. Считается, что масса нагревателя достаточно велика и температура его не меняется при передаче теплоты рабочему телу. Если такие операции с уменьшением

давления повторять многократно, то можно снизить его от  $p_1$  до  $p_2$ , а объем

увеличить от  $V_1$  до  $V_2$  (см. рис. 2.1). Таким образом, за счет подведенной от нагревателя к рабочему телу теплоты  $Q_B$  будет получена работа изотермического расширения

$$A_{TB} = RT_B \cdot \ln(V_2/V_1) = Q_B.$$

Необходимо, чтобы рабочее тело производило работу неоднократно, то есть возвращалось каждый раз в

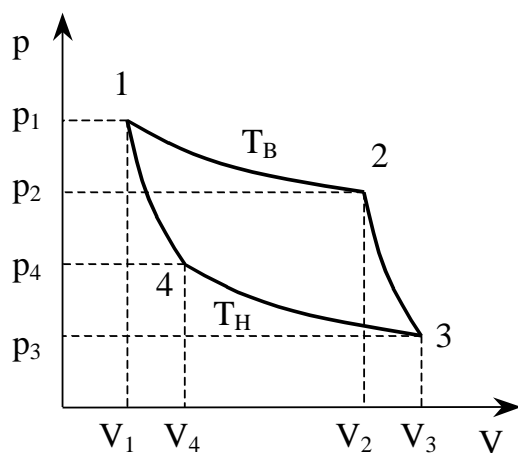


Рис. 2.1. Цикл Карно

исходное состояние с теми же параметрами  $p_1$ ,  $V_1$  и  $T_B$ . Очевидно, что для возвращения идеального газа в исходное состояние следует затратить точно такую же по величине работу изотермического сжатия. Поэтому приходится часть теплоты передать холодильнику с тем, чтобы рабочее тело могло совершать работу в результате кругового процесса (цикла).

Поскольку холодильник имеет более низкую температуру  $T_H$ , чем рабочее тело, то в промежуточной стадии их температуры должны быть выровнены. Это совершается в адиабатном процессе, для чего цилиндр переносится с нагревателя на адиабатную подставку. Если опять повторять операции с изменением давления на  $dp$ , то есть с увеличением объема на  $dV$  и уменьшением температуры на  $dT$  (а обмена теплотой не будет происходить), то температура рабочего тела снизится с  $T_B$  до  $T_H$ , давление – с  $p_2$  до  $p_3$ , а объем увеличится с  $V_2$  до  $V_3$ . Следовательно, будет совершена работа адиабатного расширения за счет уменьшения внутренней энергии идеального газа  $A_{ад 2} = C_V \cdot (T_B - T_H) = -\Delta U$ .

Теперь необходимо изотермически при  $T_H = \text{Const}$  сжать идеальный газ до такого давления  $p_4$  и объема  $V_4$ , чтобы в результате адиабатного сжатия перевести рабочее тело в исходное состояние (при  $p_1$ ,  $V_1$ ,  $T_B$ ).

Совокупность этих стадий (двух изотермических и двух адиабатных) и будет тем циклом, который обеспечит получение максимальной работы при данных условиях (предложено С. Карно в 1824 г.). Для вычисления работы по циклу Карно суммируют работы отдельных стадий:

$$A = A_{T_B} + A_{ад 2} + A_{T_H} + A_{ад 4} = RT_B \cdot \ln(V_2/V_1) + C_V(T_B - T_H) + RT_H \cdot \ln(V_4/V_3) + C_V(T_H - T_B) = RT_B \cdot \ln(V_2/V_1) - RT_H \cdot \ln(V_3/V_4) = Q_B - Q_H. \quad (2.1.1)$$

Можно показать, что  $V_2/V_1 = V_3/V_4$ . Из уравнения адиабаты (точки 2, 3 принадлежат одной адиабате, а точки 1, 4 – другой) получают:

$$T_B V_2^{\gamma-1} = T_H V_3^{\gamma-1} \text{ и } T_B V_1^{\gamma-1} = T_H V_4^{\gamma-1},$$

откуда 
$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1}. \quad (2.1.2)$$

Если извлечь корень степени  $(\gamma-1)$  из левой и правой части уравнения (2.1.2), то окажется, что  $V_2/V_1=V_3/V_4$ . Это соотношение необходимо для краткой записи коэффициента полезного действия  $\eta$ , то есть для получения максимальной работы:

$$\eta = \frac{A}{Q_B} = \frac{RT_B \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_H \ln \frac{V_3}{V_4}}{RT_B \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_B - T_H}{T_B} = \frac{Q_B - Q_H}{Q_B}. \quad (2.1.3)$$

Отсюда видно, что коэффициент полезного действия  $\eta$ , даже для обратимого цикла, при конечных температурах нагревателя и холодильника не будет равным единице. Можно записать уравнение (2.1.3)

иначе  $1 - \frac{T_H}{T_B} = 1 - \frac{Q_H}{Q_B}$  и  $T_H/T_B = Q_H/Q_B$ , откуда

$$\frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_B}{T_B} = 0 \quad \text{или} \quad \sum \frac{Q}{T} = 0, \quad (2.1.4)$$

то есть алгебраическая сумма приведенных теплот для обратимого цикла Карно равна нулю.

Проследив две сопряженные машины, работающие на одном валу, можно убедиться, что коэффициент полезного действия цикла Карно не зависит от природы рабочего тела. Допускают, что рабочим телом в одной машине, работающей в прямом цикле за счет самопроизвольного перехода теплоты от нагревателя к холодильнику, является идеальный газ, а в другой машине, работающей принудительно в обратном цикле, – реальный газ. Пусть коэффициент полезного действия первой машины больше, чем второй, тогда  $A_1/Q_B > A_2/Q'_B$ . Машины подобраны так, что  $A_1 = A_2$ ; в подобном случае  $Q'_B > Q_B$  и  $Q'_H > Q_H$  – это означает самопроизвольный переход теплоты от холодильника к нагревателю и противоречит постулату, известному из практики. Так же доказывается нереальность и обратного соотношения коэффициентов полезного действия. Поэтому возможно лишь равенство.



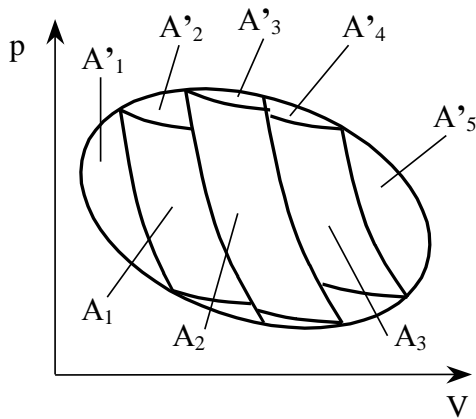


Рис. 2.2. Произвольный обратимый цикл

Затем рассматривают условие получения максимальной работы для любого обратимого цикла (обобщение Р. Клаузиуса, 1865 г.). В площадь, изображающую работу этого цикла (см. рис. 2.2), вписывают циклы Карно, работу которых обозначают через  $A_i$ , а работу остальных циклов – через  $A'_i$

и получают  $A = \sum A_i + \sum A'_i$ . Увеличивая число циклов Карно, заменяют обратимый цикл бесконечно большим числом малых циклов Карно, производящих элементарную работу  $dA_i$  в результате затраты дифференциально малого количества теплоты  $dQ$ . При этом  $A \rightarrow \sum dA_i$ ,  $\sum dA'_i = 0$ . Условие получения максимальной работы для малого цикла Карно (2.1.4) будет следующим:  $dQ_H/T_H - dQ_B/T_B = 0$  или  $\sum (dQ/T) = 0$ , а для всего обратимого цикла:

$$\sum \sum \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{или} \quad \oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (2.1.5)$$

Известно, что если интеграл по замкнутому контуру равен нулю, то существует функция от переменных интегрирования, полный дифференциал которой равен подынтегральному выражению. Обозначают введенную функцию состояния через  $S$  и называют ее энтропией:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (2.1.6)$$

Это уравнение является математической записью второго закона термодинамики. Из (2.1.6) видно, что  $dQ$  после деления на  $T$  становится полным дифференциалом функции, то есть с математической точки зрения  $1/T$  будет для теплоты интегрирующим множителем. Энтропия измеряется в тех же единицах, что и теплоемкость (в Дж/моль·К).

Для обратимого процесса объединенная запись первого и второго законов термодинамики такова:

$$T \cdot dS = dU + \delta A_{\max}. \quad (2.1.7)$$

Для необратимого (реального) процесса, работа которого меньше, чем работа обратимого процесса ( $\delta A_{\text{необр.}} < \delta A_{\max.}$ ),

$$\delta Q_{\text{необр.}} = dU + \delta A_{\text{необр.}} \quad (2.1.8)$$

Поскольку изменение внутренней энергии не зависит от пути процесса ( $U$  – функция состояния), то из (2.1.7) и (2.1.8) получают:

$$TdS - \delta A_{\max} = \delta Q_{\text{необр.}} - \delta A_{\text{необр.}} \quad (\delta A_{\text{необр.}} < \delta A_{\max})$$

или 
$$TdS > \delta Q_{\text{необр.}} \quad \text{и} \quad dS > \delta Q_{\text{необр.}} / T. \quad (2.1.9)$$

При необратимом процессе в изолированной системе ( $\delta Q = 0$ )

$$dS > 0. \quad (2.1.10)$$

Итак, второй закон термодинамики формулируется следующим положением: при самопроизвольном протекании необратимого процесса энтропия изолированной системы увеличивается.

Чтобы определить направление процесса, требуется знать, как изменяется энтропия изолированной системы, состоящей, как правило, из нескольких составных частей, например, из нагревателя и холодильника. Энтропия, как и теплота ( $dS = dQ/T$ ), обладает свойством экстенсивности, то есть пропорциональна массе системы. Поэтому следует вычислить изменение энтропии каждой составной части системы, а потом сложить все изменения. Если сумма окажется положительной, необратимый процесс возможен; если – отрицательной, то – невозможен; если сумма равна нулю, процесс будет находиться в состоянии равновесия.

## 2.2. Расчет изменения энтропии

Для расчета изменения энтропии составных частей системы имеется единственное уравнение  $dS = dQ/T$ , которое выведено для обратимого

процесса. Этим же уравнением следует воспользоваться и для необратимого процесса, так как энтропия является функцией состояния и ее изменение зависит не от пути процесса, а лишь от начального и конечного состояния. Так, если составной частью является один моль идеального газа, параметры состояния которого заданы, то изменение энтропии после объединения первого и второго законов термодинамики (1.3), (2.1.6) будет:  $dS = dU/T + pdV/T$ , из (1.1.7)  $dU = C_V dT$ ;

$$\text{из (1.1.4)} \quad p/T = R/V; \quad \text{далее} \quad dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}.$$

После интегрирования:  $S = S_0 + C_V \ln T + R \ln V$  и

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.2.1)$$

Здесь энтропия – функция переменных температуры и объема.

Если рассматривать энтропию, как функцию температуры и давления  $S = f(T, p)$ , то (дифференцированием уравнения состояния идеального газа получают:  $pdV = RdT - Vdp$ ):

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dT}{T} - V \frac{dp}{T} = (C_V + R) \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dp.$$

Известно, что  $C_V + R = C_p$  и  $V/T = R/p$ ,

$$\text{тогда} \quad dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p},$$

$$\text{а в интегральном виде} \quad S = S_0 + C_p \ln T - R \ln p, \quad (2.2.2)$$

$$\text{и} \quad \Delta S = S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Аналогично выводят уравнения для расчета энтропии, как функции давления и объема, предварительно определив дифференцированием

$$(1.1.4) \quad dT = \frac{pdV + Vdp}{R}:$$

$$dS = C_V \frac{pdV + Vdp}{RT} + \frac{pdV}{T} = (C_V + R) \frac{dV}{V} + C_V \frac{dp}{p} \quad \text{и} \quad dS = C_p \frac{dV}{V} + C_V \frac{dp}{p},$$

$$\text{а интегрируя, находят:} \quad S = S_0 + C_p \ln V + C_V \ln p,$$

и 
$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (2.2.3)$$

Для реальных веществ подсчитывают изменение энтропии только с изменением температуры при постоянном давлении:

$$dS = \frac{dQ_p}{T} = \frac{C_p dT}{T}, \quad \text{откуда} \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T},$$

$$S_2 = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} \quad \text{и} \quad S = S_0 + \int_0^T C_p \frac{dT}{T}. \quad (2.2.4)$$

В изучаемом интервале температур может происходить превращение вещества (плавление, кипение и т.п.) при постоянной температуре. Изменение энтропии при  $T_{\text{пр}} = \text{Const}$

$$\Delta S_{\text{пр}} = \int_0^{\Delta H_{\text{пр}}} \frac{dQ}{T_{\text{пр}}} = \frac{\Delta H_{\text{пр}}}{T_{\text{пр}}}, \quad (2.2.5)$$

где  $\Delta H_{\text{пр}}$  – теплота превращения.

Энтропию вещества, находящегося при температуре  $T$  в газообразном состоянии, можно вычислить по уравнению, учитывающему превращение вещества сначала из твердого агрегатного состояния в жидкое, а затем из жидкого в газообразное,

$$S = S_0 + \int_0^{T_{\text{пл}}} C_{pT} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} C_{pЖ} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T C_{pГ} \frac{dT}{T}. \quad (2.2.6)$$

Приведем примеры расчета изменения энтропии изолированной системы.

**Пример 1.** Пусть имеется сосуд с перегородкой, в одной половине которого находится один моль идеального газа, а вторая половина вакуумирована. На сколько возрастет энтропия газа при изотермическом заполнении им всего сосуда?

В этом случае произойдет увеличение объема газа в два раза ( $V_2 = 2 \cdot V_1$ ) при  $T = \text{Const}$ . Из (2.2.1):  $\Delta S = R \ln (V_2/V_1) = R \cdot \ln 2$ .

**Пример 2.** Смешиваются 1 кг жидкой воды при  $T_1 = 273$  К и 1 кг жидкой воды при  $T_2 = 373$  К. Требуется определить изменение энтропии в результате смешения. Удельную изобарную теплоемкость воды можно считать постоянной  $\bar{C}_p = 4,18 \cdot 10^3$  Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

При смешении температура выравнивается за счет охлаждения горячей воды и нагревания холодной, если пренебречь потерями теплоты в окружающую среду (изолированная система):

$$\bar{C}_p m_1 (T_{\text{см}} - T_1) = \bar{C}_p m_2 (T_2 - T_{\text{см}}), \quad \text{откуда при } m_1 = m_2:$$

$$T_{\text{см.}} = \frac{T_1 + T_2}{2} = \frac{273 + 373}{2} = 323 \text{ К.}$$

Находят изменение энтропии:

для холодной воды

$$\Delta S_{\text{хол}} = \int_{T_1}^{T_{\text{см}}} \bar{C}_p m_1 \frac{dT}{T} = 4,18 \cdot 10^3 \ln \frac{323}{273} = 703,9 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1},$$

для горячей воды

$$\Delta S_{\text{гор.}} = \int_{T_2}^{T_{\text{см}}} \bar{C}_p m_2 \frac{dT}{T} = 4,18 \cdot 10^3 \ln \frac{323}{373} = -599,2 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Общее изменение энтропии (изолированной системы)

$$\Delta S = \Delta S_{\text{хол.}} + \Delta S_{\text{гор.}} = 703,9 - 599,2 = 104,7 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$$

положительно (энтропия изолированной системы увеличивается), то есть процесс смешения осуществим ( $\Delta S > 0$ ), он должен сопровождаться понижением температуры горячей воды и повышением температуры воды холодной.

К сожалению, вторым законом термодинамики в такой форме трудно воспользоваться для определения направления химических реакций, так как это связано со сложностью расчета изменения энтропии окружающей среды, хотя изменение энтропии веществ, участвующих в реакции, может быть вычислено.

### 2.3. Статистический характер второго закона термодинамики

Если первое начало термодинамики применимо к любым системам, то второе начало имеет ограниченное применение. Ограничение «снизу» заключается в том, что второй закон нельзя применять как абсолютный закон для систем с малым числом частиц. Так, в первом примере заполнение сосуда газом сопровождается возрастанием энтропии, то есть процесс осуществим. Если в сосуде имеется одна частица, то заполнение его может произойти в том случае, когда частица перейдет в другую половину сосуда, и не произойти, когда частица останется в первой половине сосуда. При этом вероятность заполнения (число микросостояний, которыми может быть осуществлено данное макросостояние, называется термодинамической вероятностью)  $W_1 = 2^1$ . Для системы из двух частиц, очевидно, термодинамическая вероятность  $W_2 = 4 = 2^2$ , для системы из трех частиц  $W_3 = 8 = 2^3$  и так далее. То есть для одного моля, число частиц которого равно  $N$  (число Авогадро –  $6,02 \cdot 10^{23}$ ), термодинамическая вероятность  $W = 2^N$ . На основании этого, правда, приближенного и недостаточно строгого статистического расчета можно утверждать, что равномерное заполнение сосуда частицами газа более вероятно для системы с большим числом частиц и сопровождается увеличением энтропии. Энтропия является функцией термодинамической вероятности:  $S = f(W)$ . Вид этой функции определяется следующим образом. Для системы из одной частицы энтропия  $S_1 = f(W_1)$ , для системы из двух частиц  $S_2 = f(W_2)$ , из трех частиц –  $S_3 = f(W_3)$ . Энтропия сложной системы равна сумме энтропий составных частей:  $S_3 = S_1 + S_2$ . В то же время термодинамическая вероятность сложной системы, как видно, равна произведению термодинамических вероятностей составных частей:  $W_3 = W_1 \cdot W_2$ , то есть  $f(W_3) = f(W_1 \cdot W_2) = f(W_1) + f(W_2)$ . Следовательно, функция, связывающая энтропию с термодинамической вероятностью, может быть лишь логарифмической

$$S = k \ln W, \quad (2.3.1)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности.

Величину коэффициента пропорциональности находят из сравнения вычисленного изменения энтропии одного моля при увеличении объема вдвое (пример 1)  $S = R \cdot \ln 2$  и по уравнению (2.3.1):

$$S = k \cdot \ln W = k \cdot \ln 2^N = k \cdot N \ln 2.$$

Отношение универсальной газовой постоянной к числу Авогадро является постоянной Больцмана ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup>). Таким образом, статистическая природа второго начала позволяет заключить, что возрастание энтропии отражает лишь наиболее вероятный путь процесса. Рассматривая термодинамическую вероятность как величину, равную числу различных размещений частиц, составляющих твердое кристаллическое вещество, можно принять ее при  $T = 0$  К равной единице, так как отсутствие теплового движения определяет единственно возможное размещение частиц в узлах кристаллической решетки.

Следовательно, для кристаллических тел энтропия при  $T = 0$  К ( $S_0$ ) равна нулю. Этот вывод составляет постулат Планка, он может быть использован для расчета энтропии при любой температуре (2.2.4).

### 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Обобщают свойства рассмотренных функций. Термодинамическими потенциалами называются такие функции, убыль которых в обратимом процессе, протекающем при постоянстве определенной пары термодинамических параметров, равна полезной работе  $A_0$ . Из объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики

$$TdS = dU + \delta A_0 + p dV \quad (3.1)$$

при постоянных энтропии и объеме получают  $dA_0 = -dU_{S,V}$  или в интегральном виде

$$A_0 = -(U_2 - U_1)_{S,V} = -\Delta U_{S,V}. \quad (3.2)$$

Следует напомнить, что изменение внутренней энергии при постоянных температуре и объеме равно тепловому эффекту химической реакции (1.2.1)

Далее, при постоянных энтропии и давлении находят

$$dA_0 = -(dU + pdV)_{S,p} = -d(U + pV)_{S,p} = -dH_{S,p} \quad \text{или}$$
$$A_0 = -(H_2 - H_1)_{S,p} = -\Delta H_{S,p}. \quad (3.3)$$

Также необходимо напомнить, что изменение энтальпии равно тепловому эффекту химической реакции при постоянных температуре и давлении (1.2.2).

Когда постоянны другие пары параметров, то получают:

при  $T, V = \text{Const}$ :  $dA_0 = -(dU - TdS)_{T,V} = -d(U - TS)_{T,V} = -dF_{T,V}$ .

Функцию  $U - TS = F$  называют энергией Гельмгольца, изменение ее при постоянстве температуры и объема равно полезной работе

$$A_0 = -(F_2 - F_1)_{T,V} = -\Delta F_{T,V}; \quad (3.4)$$

при  $T, p = \text{Const}$ :  $dA_0 = -(dU + pdV - TdS)_{T,p} = -d(U + pV - TS)_{T,p} = -dG_{T,p}$ .



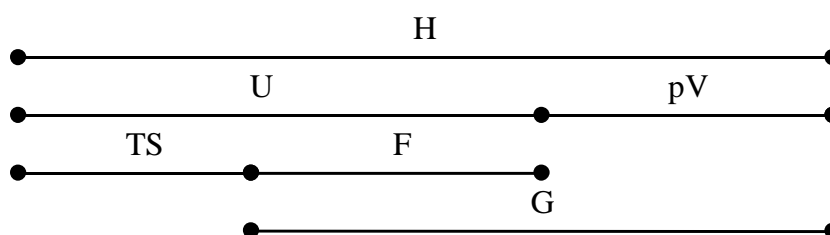
Функцию  $(U + pV - TS) = G$  называют энергией Гиббса, изменение ее при постоянстве температуры и давления равно полезной работе

$$A_0 = -(G_2 - G_1)_{T,p} = -\Delta G_{T,p}. \quad (3.5)$$

Следовательно, термодинамические потенциалы могут применяться в качестве условий равновесия, когда полезная работа процесса равна нулю; могут быть мерой процесса, его интенсивности, если полезная работа отлична от нуля. Для определения полезной работы, например, при постоянстве температуры и давления достаточно знать тепловой эффект и изменение энтропии веществ, участвующих в реакции

$$A_0 = -\Delta G_{T,p} = -\Delta H_{T,p} + T \cdot \Delta S_{T,p}. \quad (3.6)$$

Соотношение между термодинамическими потенциалами можно изобразить графически:



Второе свойство рассмотренных функций как характеристических заключается в том, что с помощью их или с помощью производных этих функций можно определить параметры состояния. При использовании объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики интересуются зависимостью функций от параметров состояния, поэтому считают полезную работу равной нулю

$$dU = TdS - pdV, \quad (3.7)$$

откуда  $U = f(S, V)$ , а полный дифференциал функции двух переменных

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV. \quad (3.8)$$

Для внутренней энергии путь отыскания уравнения полного дифференциала является нетипично простым и коротким. Из объединенного уравнения двух начал сразу следует, что:

$$dU = T dS - p dV \quad (3.9)$$

Сравнивая уравнения (3.8) и (3.9), получаем:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p.$$

Далее обратимся к энтальпии. Поскольку  $H = f(S, p)$ , то следует прийти к уравнению вида

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp. \quad (3.10)$$

Исходим из уравнения, которое является математическим определением энтальпии:

$$H = U + pV.$$

Вычисляем дифференциал:  $dH = dU + p dV + V dp$ .

Слагаемое, содержащее  $dp$ , у нас уже есть. Слагаемое с  $dV$  исключаем с помощью объединенного уравнения двух начал :

$$dU + pdV = TdS.$$

Таким образом,

$$dH = TdS + Vdp. \quad (3.11)$$

Сопоставляя уравнения (3.10) и (3.11), получаем

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V.$$

Теперь рассмотрим энергию Гельмгольца. Поскольку  $F = f(T, V)$ , приходим к уравнению вида

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV. \quad (3.12)$$

Исходим из уравнения, которое является математическим определением энергии Гельмгольца:

$$F = U - TS.$$

Вычисляем дифференциал:

$$dF = dU - T dS - S dT.$$

Слагаемое, содержащее  $dT$ , у нас уже есть. Слагаемые с  $dS$  и  $dU$  исключаем с помощью объединенного уравнения двух начал:

$$dU - T dS = -p dV.$$

Таким образом,

$$dF = -S dT - p dV. \quad (3.13)$$

Сопоставляя уравнения (3.12) и (3.13), получаем

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p.$$

Наконец, обратимся к рассмотрению энергии Гиббса. Поскольку  $G = f(T, p)$ , приходим к уравнению вида

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp. \quad (3.14)$$

Исходя из уравнения, являющегося математическим определением энергии Гиббса:

$$G = H - TS = U + pV - TS,$$

вычисляем дифференциал:  $dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT$ .

Слагаемые, содержащие  $dT$  и  $dp$ , у нас уже есть. Остальные слагаемые взаимно компенсируются. В самом деле, из объединенного уравнения двух начал следует, что:

$$dU + p dV = T dS.$$

$$\text{Таким образом,} \quad dG = -S dT + V dp. \quad (3.15)$$

Сопоставляя уравнения (3.14) и (3.15), получаем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V. \quad (3.16)$$

### 3.1. Уравнение Гиббса - Гельмгольца

Свойство функций  $U, H, F, G$  характеризовать состояние системы используется в дальнейшем неоднократно. Это можно показать на примере температурной зависимости энергии Гиббса  $G = H - TS$ . При  $T, p = \text{Const}$  можно уменьшить число переменных, если выразить энтропию через энергию Гиббса в соответствии с уравнением (3.16):

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

Для процесса последнее соотношение принимает вид:

$$\Delta G = \Delta H + T (\partial \Delta G / \partial T)_p. \quad (3.1.1)$$

Уравнение (3.1.1) называется уравнением Гиббса–Гельмгольца.

Поскольку  $\Delta H = Q_p$  (для необратимого процесса) и  $\Delta G = -A_o$  (для обратимого процесса), уравнение Гиббса–Гельмгольца дает связь между характеристиками обратимого (воображаемого) процесса и необратимого (реального) процесса.

Для практического использования уравнения (3.1.1) удобно придать ему следующую форму. Перенесем слагаемые, содержащие энергию Гиббса, в левую часть (поскольку одна из переменных поддерживается постоянной вместо символа  $\partial$  можно использовать символ  $d$ )

$$\Delta G dT - T d(\Delta G) = \Delta H dT.$$

Разделим обе части на квадрат температуры:

$$\frac{\Delta G \cdot dT - T d(\Delta G)}{T^2} = \Delta H \frac{dT}{T^2}.$$

Тогда в левой части уравнения можно увидеть дифференциал частного

$$-d \left[ \frac{\Delta G}{T} \right] = \Delta H \frac{dT}{T^2}. \quad (3.1.2)$$

Уравнение (3.1.2) есть эквивалентная форма уравнения Гиббса–Гельмгольца, которое находит широкое применение в химической термодинамике. Во-первых, его можно использовать для расчета изменения энергии Гиббса химической реакции. Интегрирование (3.1.2) дает

$$\frac{\Delta G_T}{T} = -\int_0^T \Delta H \frac{dT}{T^2} + \text{Const}$$

или

$$\Delta G_T = -T \int_0^T \Delta H \frac{dT}{T^2} + T \cdot \text{Const}. \quad (3.1.3)$$

Вопрос о численном значении постоянной интегрирования нельзя решить в рамках второго закона термодинамики. Он решается с помощью тепловой теоремы Нернста (см. раздел 6.4).

Во-вторых, используют то обстоятельство, что уравнение Гиббса-Гельмгольца определяет температурную зависимость энергии Гиббса, а последняя, как характеристическая функция, может быть связана с любым равновесным свойством системы. Поэтому уравнение Гиббса-Гельмгольца используется всякий раз, когда необходимо исследовать температурную зависимость того или иного свойства системы (например, для расчета температурной зависимости константы равновесия, см. раздел 6.3).

### 3.2. Химический потенциал

Дифференциальные уравнения характеристических функций с двумя переменными (3.8), (3.10), (3.12), (3.14) применимы для системы, состоящей из одного вещества или из нескольких веществ, между которыми отсутствует химическое взаимодействие.

Основным признаком химической реакции является изменение состава системы. Тогда, например, внутренняя энергия становится функцией не только параметров состояния ( $S$  и  $V$ ), но и чисел молей ( $n$ ) веществ, составляющих систему  $U = f(S, V, n_1, n_2)$ , откуда

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_1, n_2} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_1, n_2} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{S, V, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial n_2}\right)_{S, V, n_1} dn_2. \quad (3.2.1)$$

Если состав системы не изменяется, то последние слагаемые будут равны нулю и уравнение (3.2.1) превратится в (3.8).

Для других функций ( $H$ ,  $F$  и  $G$ ) аналогично получают:  $H = f(S, p, n_1, n_2)$  и

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, n_1, n_2} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, n_1, n_2} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{S, p, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial H}{\partial n_2}\right)_{S, p, n_1} dn_2, \quad (3.2.2)$$

$F = f(T, V, n_1, n_2)$ , откуда

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_1, n_2} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial n_1}\right)_{T, V, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial n_2}\right)_{T, V, n_1} dn_2, \quad (3.2.3)$$

$G = f(T, p, n_1, n_2)$ , его полный дифференциал

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, p, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, p, n_1} dn_2. \quad (3.2.4)$$

Приращение любого термодинамического потенциала системы при увеличении числа молей данного вещества на единицу, если соответствующие параметры и числа молей остальных веществ остаются постоянными, называется химическим потенциалом и обозначается

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j}.$$

Для сокращения записи индекс  $j$  является условием постоянства чисел молей всех веществ, кроме вещества  $i$ . Уравнения (3.2.1 – 3.2.4) можно переписать:

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (3.2.5)$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (3.2.6)$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (3.2.7)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (3.2.8)$$

Согласно уравнениям (3.2), (3.3), (3.4), (3.5)

$$dA_0 = -dU_{S, V} = -dH_{S, p} = -dF_{T, V} = -dG_{T, p}, \text{ а используя (3.2.5 – 3.2.8),} \\ \text{получают:} \quad dA_0 = -\sum \mu_i dn_i. \quad (3.2.9)$$

Так как  $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j}$ , то для одного моля вещества

$\mu = G = U + pV - TS$ ; в частности, для идеального газа из (1.1.7)  $dU = C_V dT$  и  $U = U_0 + C_V T$ ;  $pV = RT$ ; из (2.3.2)  $S = S_0 + C_p \ln T - R \ln p$ , откуда

$$\mu = U_0 + C_V T + RT - TS_0 - TC_p \ln T + RT \ln p,$$

где все члены, кроме последнего, зависят только от температуры  $T$  ( $U_0, S_0$  – постоянные величины), следовательно,

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln p. \quad (3.2.10)$$

Здесь  $\mu^\circ(T)$  – значение химического потенциала вещества в стандартном состоянии (при  $p = 1$  атм).

### 3.3. Летучесть

Для реальных газов зависимость химического потенциала от температуры и давления становится сложной. Чтобы упростить выражение химического потенциала, Г. Льюис в 1901 г. предложил ввести понятие летучести  $f$ , подстановка которой вместо давления позволяет применять уравнение

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln f \quad (3.3.1)$$

для реального газа и любого реального вещества. Дополнительное условие, по которому величина летучести приближается к давлению при  $p \rightarrow 0$ , составляет

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1. \quad (3.3.2)$$

Так как абсолютная величина химического потенциала неизвестна, то нельзя определить и абсолютное значение летучести, поэтому вводится понятие о стандартном состоянии, в котором  $f = 1$  при некотором давлении, принимаемом в качестве стандартного. В большинстве случаев за стандартное давление принимается  $p = 1$  атм. Свойства вещества в стандартном состоянии обозначаются соответствующим символом с индексом о. Для газов при всех температурах  $f = p = 1$ .

За стандартное состояние жидкости и твердого тела принимается состояние чистого вещества при данной температуре под давлением в 1 атм. Поскольку при равновесии с жидкостью или твердым телом

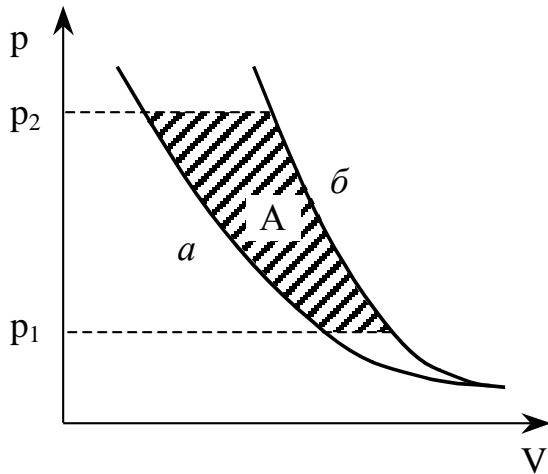


Рис. 3.3.1. Изотермы газа *a* – реального и *б* – идеального

находится пар (насыщенный), химические потенциалы которых одинаковы, то летучесть жидкости или твердого тела равна летучести их насыщенного пара.

Существует несколько способов расчета летучести. В графическом методе используют экспериментально полученную изотерму реального газа (см. рис. 3.3.1). Работа

изотермического расширения одного моля идеального газа равна (1.1.6):  $A_{идг} = RT \ln(p_2/p_1)$ , а одного моля реального газа:  $A_{рг} = RT \ln(f_2/f_1)$ . Разность между ними (заштрихованная площадь) равна  $A = RT \ln(p_2/p_1) - RT \ln(f_2/f_1)$ . Пусть  $p \rightarrow 0$ , тогда  $f_1 = p_1$  и находят, опуская индекс 2 у летучести и давления:

$$\ln f = \ln p - \frac{A}{RT} . \quad (3.3.3)$$

В другом методе летучесть определяют с помощью уравнения состояния с вириальными коэффициентами  $pV = RT + Bp + Cp^2 + \dots$ , где  $RT$  – первый вириальный коэффициент, а  $B, C$  – второй и третий, они отражают парные и тройные взаимодействия молекул. При невысоких давлениях тройные и более высокого порядка взаимодействия молекул несущественны по сравнению с парными и уравнение состояния приобретает вид:

$$pV = RT + Bp, \quad (3.3.4)$$

откуда  $V = \frac{RT}{p} + B$ . Из (3.16)  $V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$ .



Для одного моля вещества  $G = \mu = \mu^\circ(T) + RT \ln f$  и

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = RT \frac{d \ln f}{dp}, \quad \text{следовательно,} \quad RT \frac{d \ln f}{dp} = \frac{RT}{p} + B. \quad \text{Разделяют}$$

переменные  $d \ln f = \frac{dp}{p} + \frac{B}{RT} dp$  и интегрируют

$$\ln f_2 - \ln f_1 = \ln p_2 - \ln p_1 + \frac{B}{RT}(p_2 - p_1).$$

Здесь полагают, что при малых давлениях  $f_1 = p_1$  и в последнем слагаемом пренебрегают давлением  $p_1$  по сравнению с  $p_2$ , опускают индекс 2 и

получают:  $\ln f = \ln p + Bp/RT$  или  $\frac{f}{p} = e^{\left(\frac{Bp}{RT}\right)}$ . При невысоких давлениях и

малых величинах  $B$  показательная функция может быть разложена в ряд, прерываемый на втором члене:

$$\frac{f}{p} = 1 + \frac{Bp}{RT} = \frac{RT + Bp}{RT} = \frac{pV}{RT} = \frac{p}{p_{\text{ид}}},$$

где  $p_{\text{ид}}$  – давление, которое имел бы идеальный газ, если бы он занимал тот же объем  $V$ , который занимал реальный газ. Окончательно, летучесть вычисляют по уравнению

$$f = \frac{p^2}{p_{\text{ид}}}. \quad (3.3.5)$$

#### 4. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

Фазой называется однородная часть неоднородной системы с поверхностью раздела, на которой резко меняются термодинамические свойства системы. Фаза имеет во всех точках одинаковый состав и свойства. Так, неоднородная система из жидкой воды и ее пара имеет две однородные части с поверхностью раздела между ними. В этой системе – две фазы, но и два агрегатных состояния. Вообще говоря, фаза и агрегатное состояние – понятия разные. Например, в одном агрегатном состоянии мало растворимые друг в друге жидкости (вода и бензол) образуют поверхность раздела между собой, здесь имеются две фазы. Кроме того, над жидкостями находится смесь их паров. Всего в такой системе три фазы. Если в системе имеется насыщенный раствор в равновесии с кристаллами растворенного вещества, то кристаллы в совокупности составляют одну фазу, потому что состав и свойства этих кристаллов, а также изменения этих свойств одинаковы на всех поверхностях раздела кристаллов с насыщенным раствором.

Как уже отмечалось, работа процесса  $A_0$  при равновесии равна нулю, что является общим условием фазового равновесия,  $\sum \mu_i dn_i = 0$ . Для одного вещества, находящегося в двух фазах  $\mu'_i dn'_i + \mu''_i dn''_i = 0$ , здесь нижний индекс относится к веществу, а верхний – к фазе. Фазовое равновесие характеризуется как динамическое, то есть количество вещества, переходящего из одной фазы в другую, равно количеству вещества, переходящему в данный момент в обратном направлении. Иными словами, скорость перехода вещества из одной фазы в другую равна скорости обратного перехода, поэтому  $dn'_i = -dn''_i$ . Следовательно,

общим условием фазового равновесия одного вещества в двух фазах является равенство химических потенциалов  $\mu'_1 = \mu''_1$ .

#### 4.1. Уравнение фазового превращения

Если система из одного вещества в двух фазах находится в равновесном состоянии при постоянных температуре  $T$  и давлении  $p$ , то условием равновесия должно быть равенство энергии Гиббса в фазах 1 и 2:  $G_1 = G_2$ . При повышении температуры до  $(T + dT)$  и давления до  $(p + dp)$  энергия Гиббса увеличится на  $dG_1$  в одной фазе и на  $dG_2$  – в другой:  $G_1 + dG_1 = G_2 + dG_2$ , откуда  $dG_1 = dG_2$ . Из (3.3.8)  $(S_2 - S_1)dT = (V_2 - V_1)dp$ . Переход из одной фазы в другую рассматривался как обратимый и изотермический, поэтому (2.3.5)  $S_2 - S_1 = \Delta H/T$ . Далее

$$\Delta H = T (V_2 - V_1) \frac{dp}{dT}. \quad (4.1.1)$$

Полученное уравнение Клапейрона – Клаузиуса применимо ко всем фазовым превращениям чистых веществ.

Так, при плавлении теплота перехода из твердой фазы в жидкую  $\Delta H_{пл}$  всегда положительна, разность объемов для большинства веществ тоже положительна, лишь для воды, висмута, галлия и некоторых других веществ  $(V_{ж} - V_{т}) < 0$ . Это значит, что  $dp/dT$  или  $dT/dp$ , характеризующая изменение температуры с увеличением давления, может быть положительной или отрицательной и температура плавления может повышаться или снижаться с увеличением давления.

При сосуществовании твердой или жидкой фазы с газообразной (насыщенным паром) уравнение Клапейрона – Клаузиуса можно упростить, так как удельный или молярный объем газообразной фазы много больше объема конденсированной фазы ( $V_2 \gg V_1$ ),  $\Delta H = TV \frac{dp}{dT}$ .

Кроме того, можно воспользоваться уравнением состояния идеального газа (1.1.4) для того, чтобы уменьшить число переменных до двух и проинтегрировать

$$\Delta H = \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{dT},$$

где  $p$  – давление насыщенного пара; разделяют переменные

$$d \ln p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT. \quad (4.1.2)$$

В первом приближении считают, что теплота фазового перехода не зависит от температуры. Тогда

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{Const}, \quad (4.1.3)$$

откуда видно, что давление насыщенного пара с ростом температуры увеличивается (характер зависимости логарифмический). При температуре кипения давление насыщенного пара над жидкостью равно внешнему давлению, например, 1 атм, находят  $\text{Const} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT_{\text{кип}}}$ . Этот же интеграл,

взятый в пределах малого интервала температур, позволяет вычислить теплоту фазового перехода:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

откуда

$$\Delta H = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (4.1.4)$$

Чтобы интегрировать (4.1.2) с учетом зависимости теплоты от температуры, следует воспользоваться уравнением Кирхгофа (1.2.10)

$$d \ln p = \frac{\Delta H_0 + \int_0^T C_{pг} dT - \int_0^T C_{pк} dT}{RT^2} dT.$$

В итоге получают точное уравнение зависимости давления насыщенного пара от температуры

$$\ln p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{1}{R} \cdot \int_0^T \frac{C_{pг} dT}{T^2} - \frac{1}{R} \cdot \int_0^T \frac{C_{pк} dT}{T^2} + j,$$

где  $j$  – истинная химическая постоянная, зависящая только от природы вещества (она может быть определена из уравнения Клапейрона – Клаузиуса, если экспериментально измерено давление насыщенного пара).

Иным методом расчета, на основании квантовой теории, истинная химическая постоянная

$$j = \frac{S_0 - C_{p0}}{R}. \quad (4.1.5)$$

Здесь  $S_0$  и  $C_{p0}$  – энтропия и теплоемкость вещества в газообразном состоянии при температуре 0 К. Обозначают  $\int_0^T \left[ \int_0^T C_p dT \right] / T^2 \cdot dT = Y$  и

получают практически трудно используемое уравнение

$$\ln p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{Y_г}{R} - \frac{Y_к}{R} + j. \quad (4.1.6)$$

В. Нернстом предложены следующие допущения:

а)  $\Delta H_0 = \Delta H_{298}$ ;

б)  $C_{pк} = 0$ ,  $C_{pг} = 3,5$  кал/моль·К, откуда  $Y_к = 0$  и  $Y_г = 3,5 \cdot \ln T$ ;

в) вместо истинной химической постоянной из опытных данных подбирается условная химическая постоянная –  $i$ .

Благодаря этому уравнение (4.1.6) упрощается:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{298}}{RT} + 1,75 \ln T + i. \quad (4.1.7)$$

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса представляют в координатах  $T$  и  $p$  и получают диаграмму состояния, передающую зависимость давления от температуры (рис. 4.1.1). В области температур, близких к 0 К, сосуществуют твердая фаза с газообразной, давление насыщенного пара которой при разных температурах представлено логарифмической кривой *af*. Область под кривой, где внешнее давление меньше, чем

равновесное, отвечает существованию вещества в одной фазе – газообразной. Часть диаграммы над кривой  $af$ , где внешнее давление больше, чем равновесное, соответствует веществу в твердом состоянии. Допускают, что в точке  $f$  совершается переход из твердого состояния в жидкое при

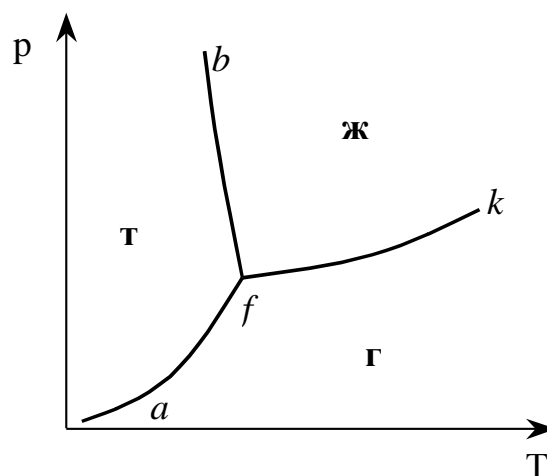


Рис. 4.1.1. Диаграмма состояния воды

соответствующем равновесном давлении пара. В этой точке (она называется тройной) вещество находится в трех фазах в равновесии.

Продолжением кривой  $af$  будет новая логарифмическая кривая  $fk$ , точки которой соответствуют равновесию жидкой и газообразной фаз. Ниже этой кривой вещество находится в газообразном состоянии, выше кривой – в жидком. С увеличением давления и температуры свойства жидкой и газообразной фаз выравниваются, исчезает граница раздела между ними, наступает критическое состояние (в точке  $k$ ).

Наконец, сосуществование в твердом и жидком состоянии в зависимости от внешнего давления (начало в тройной точке  $f$ ) изображается кривой  $fb$ , построенной на основании общего уравнения Клапейрона – Клаузиуса (4.1.1). Наклон кривой  $fb$  зависит, главным образом, от разности объемов ( $V_{ж} - V_{т}$ ): для большинства веществ она положительна, а для воды, висмута, галлия, некоторых сортов чугуна – отрицательна. На рис. 4.1.1 изображена диаграмма состояния воды, поэтому наклон кривой  $fb$  отрицательный.

## 4.2. Правило фаз Гиббса

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса применяется для одного вещества, существующего в двух фазах. Правилom фаз, выведенным Гиббсом в 1876 г., устанавливаются общие закономерности, которым подчиняются равновесные системы, состоящие из любого числа фаз и веществ.

Рассматривая сложные системы, прежде всего необходимо знать число фаз при равновесии и изменение этого числа при изменении какого-либо параметра. Так, в области температур и давлений, соответствующих веществу в одной фазе (см. рис. 4.1.1), можно менять одновременно два параметра; но при двух фазах такое изменение привело бы к изменению числа фаз. Как видно из диаграммы состояния, в тройной точке вещество находится в трех фазах при вполне определенных условиях. С помощью правила фаз можно получить ответ на вопрос: возможно ли пребывание в равновесии системы, состоящей из нескольких веществ, при том или ином количестве фаз.

Вводятся некоторые определения. Вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее, называется составляющим веществом системы. При растворении хлорида натрия (одно составляющее вещество), вследствие электролитической диссоциации, образуются ионы натрия и хлора, однако они не являются составляющими веществами. Вещества, не являющиеся продуктом взаимодействия других составляющих веществ, называются независимыми составляющими веществами или компонентами. Представляют интерес свойства системы, которые определяются не тем, какие вещества выбраны в качестве компонентов, а тем, в каком количестве они имеются. Число компонентов – наименьшее число составляющих веществ, достаточное для создания данной системы. Иными словами, число компонентов должно быть равным числу составляющих веществ, за вычетом числа уравнений,

связывающих между собой эти вещества в той или иной равновесной системе.

Если, например, взять смесь произвольных количеств водорода и хлора, то, вследствие химического взаимодействия между ними, образуется хлористый водород. Равновесная смесь будет содержать три составляющих вещества, но два компонента, так как достаточно было двух веществ, чтобы образовалась равновесная смесь из трех веществ. Если бы в качестве исходного вещества был взят хлористый водород, то при разложении его на водород и хлор ( $\text{HCl} = \frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$ ) образовалась бы равновесная система из трех составляющих веществ; два из них – водород и хлор – пребывают в равных количествах, поэтому система будет однокомпонентной. И в первом, и во втором случае число компонентов можно было бы подсчитать вычитанием из числа составляющих веществ (в данном случае – три) числа уравнений, связывающих эти вещества. Одно из них – уравнение химической реакции, а другое – равенство концентраций или количеств молей водорода и хлора. Заметим, что в отсутствие химического взаимодействия в системе число компонентов равно числу составляющих веществ.

Далее выводят правило фаз. Независимыми переменными любой равновесной системы являются два параметра состояния, например, температура и давление (третий параметр – объем – будет зависимым, связанным с первыми двумя уравнением состояния), и концентрации компонентов. Предполагается, в общем случае, что в каждой фазе системы содержатся все компоненты, число их обозначается  $K$ . В каждой фазе можно произвольно изменять концентрации всех компонентов, за вычетом одного, концентрация которого определяется по разности. Для системы, количество фаз которой обозначают  $\Phi$ , число независимых переменных  $m = 2 + \Phi (K - 1)$ .

Во всех фазах равновесной системы химические потенциалы каждого из компонентов равны друг другу (условие равновесия).



Следовательно, для каждого компонента можно написать столько равенств химических потенциалов, сколько в системе границ раздела фаз, то есть число фаз минус единица. Для всех компонентов системы таких уравнений будет  $n = K \cdot (\Phi - 1)$ . Химический потенциал зависит от концентрации компонента из (3.2.10) с учетом связи  $p = \frac{n}{V} RT = cRT$ . Следовательно, число уравнений – условий равновесия определяет число связанных между собой, зависимых концентраций.

Если число независимых переменных окажется равным числу уравнений, их связывающих, то каждая независимая переменная примет строго определенное значение и вся система может существовать в равновесии только при этом единственно возможном сочетании температуры, давления и концентрации компонентов во всех фазах. Если же число уравнений меньше числа независимых переменных, то разность между ними  $C$  обозначает число степеней свободы, равное числу переменных, которым можно придавать, в известных пределах, произвольные значения при сохранении системы с тем же числом фаз.

$$C = m - n = 2 + \Phi \cdot (K - 1) - K \cdot (\Phi - 1) = 2 + \Phi K - \Phi - \Phi K + K = 2 + K - \Phi.$$

$$C = 2 + K - \Phi. \quad (4.2.1)$$

Итак, правило фаз Гиббса заключается в следующем: число степеней свободы равновесной системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, равно числу компонентов плюс два минус число фаз.

Применяя правило фаз к однокомпонентной системе (см. рис. 4.1.1), обнаруживают, что в точках на линиях диаграммы состояния  $C=2+1-2=1$ ; это значит, что независимой переменной является либо давление (температура – зависимая переменная), либо температура (в этом случае давление – зависимая переменная). Поэтому можно утверждать, что при сосуществовании двух фаз давление насыщенного пара зависит только от температуры (4.1.6). В тройной точке  $f$  число степеней свободы

$C=2+1-3=0$ , так что нахождение вещества одновременно в трех фазах при равновесии возможно при строго определенных температуре и давлении, а в четырех ( $C= -1$ ) или пяти ( $C= -2$ ) фазах – невозможно.

Рассматривают построение диаграммы состояния для двухкомпонентной системы. Число независимых переменных при этом оказывается равным трем: температура, давление и концентрация одного компонента. Можно изобразить диаграмму состояния двухкомпонентной системы на плоскости, уменьшив число переменных до двух (температура и концентрация), а третью переменную – давление, приняв постоянной и равной одной атмосфере. При этом правило фаз запишется, очевидно, иначе

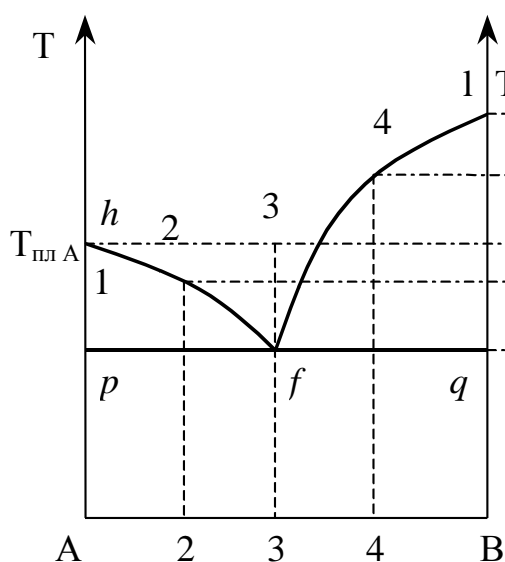
$$C = 1 + K - \Phi. \quad (4.2.2)$$


Рис. 4.2.1. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой

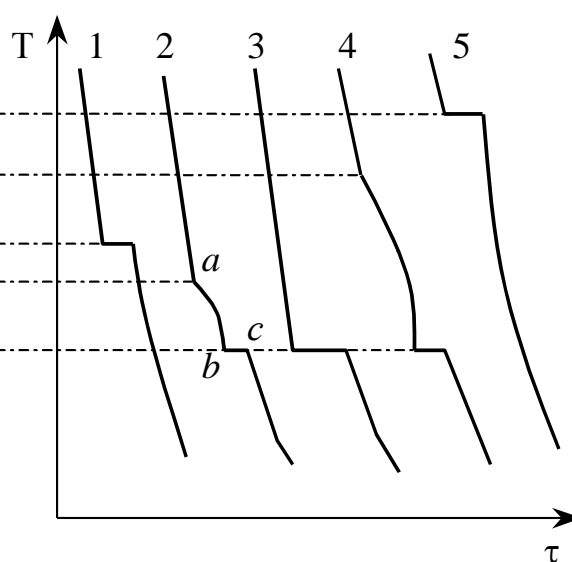


Рис. 4.2.2. Кривые охлаждения двухкомпонентной системы с эвтектикой

Вначале следует заняться простейшей диаграммой состояния, когда компоненты полностью растворяются, будучи жидкими, и совершенно не растворяются в твердом состоянии – таковы системы: олово – цинк, хлорид лития – хлорид калия и другие. Для чистых компонентов на диаграмме состояния (рис. 4.2.1) откладывается температура их перехода из твердого в жидкое состояние (температура плавления). Эта температура

определяется снятием кривой нагревания или охлаждения, изображающей изменение температуры  $T$  со временем  $\tau$ . На таких кривых (1 и 5, рис. 4.2.2) для чистых компонентов имеются площадки, соответствующие температуре плавления, которая поддерживается постоянной (наличие площадки) за счет выделения теплоты при образовании кристаллов (кривая охлаждения).

Кривая 2 (на рис. 4.2.2 начало отсчета для каждой последующей кривой смещено относительно предыдущей кривой) снята для сплава (раствора двух веществ), в котором содержание второго компонента значительно меньше, чем первого (см. рис. 4.2.1, линия 2-2). Известно, что температура начала выделения кристаллов первого компонента из смеси (см. рис. 4.2.2, точка  $a$ ) ниже, чем температура плавления первого компонента (подробнее это рассматривается в разделе «Растворы. Криоскопия»). При выделении первого компонента из жидкого раствора (участок  $ab$ ) содержание в нем второго компонента увеличивается до тех пор, пока не образуется эвтектическая жидкая смесь – насыщенный раствор с максимальным содержанием второго компонента в первом при  $T_{эвт}$  (точка  $b$ ). На участке  $bc$  начинается совместная кристаллизация двух компонентов, по окончании которой происходит монотонное понижение температуры твердой смеси.

Если взята исходная смесь эвтектического состава (кривая 3), то наблюдается одновременное выделение обоих компонентов в твердом состоянии (площадка на кривой). Кривая 4 построена для сплава, в котором содержание первого компонента значительно меньше, чем второго. Она аналогична кривой 2 на этом же рисунке. Полученные точки начала и окончания кристаллизации для смесей разного состава наносятся на диаграмму состояния (см. рис. 4.2.1), образуя кривые (верхнюю  $hfl$ ) ликвидуса и (здесь – прямую  $pfq$ ) солидуса.

С помощью правила фаз можно определить число степеней свободы или число фаз, например, в эвтектической точке  $f$ , где  $C=0$  и

$\Phi=1+K-C=1+2-0=3$ . Поскольку в жидком состоянии компоненты полностью растворимы друг в друге, то жидкий расплав составляет одну фазу. В твердом состоянии две фазы образованы отдельными кристаллами компонентов А и В.

В заключение приводят диаграммы состояния из двух компонентов, полностью растворимых друг в друге в жидком и твердом состоянии (рис. 4.2.3), например, системы золото – серебро, медь – никель, хлориды натрия и серебра и другие; а также из двух компонентов, образующих химическое соединение, например,  $Mg_2Ca$  в системе магний–кальций. Как видно из рис. 4.2.4, такая диаграмма представляет собой как бы две диаграммы эвтектического типа, компонентами которых являются кальций и химическое соединение в одной системе и соединение  $Mg_2Ca$  – магний – в другой.

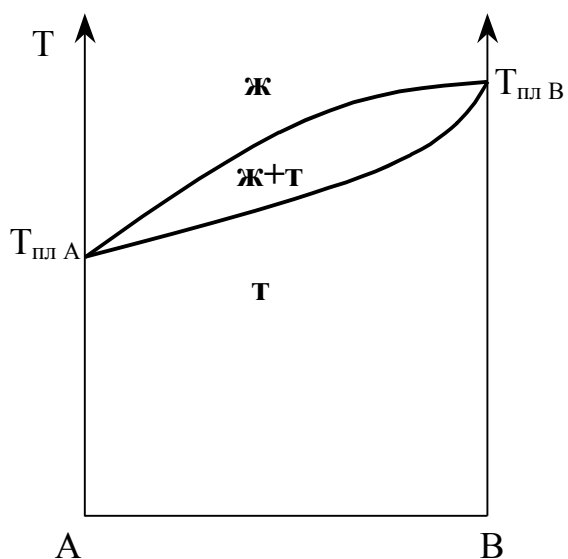


Рис. 4.2.3. Диаграмма состояния системы из двух компонентов, образующих твердый раствор

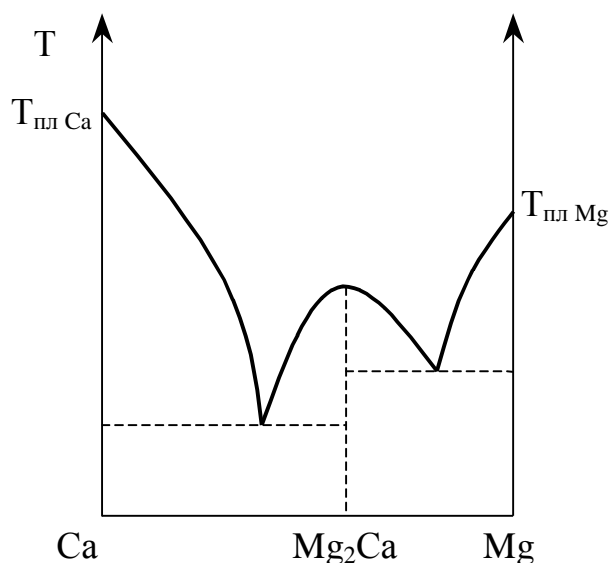


Рис. 4.2.4. Диаграмма состояния системы кальций – магний

Значительный вклад в изучение диаграмм состояния металлических сплавов составляют работы Н.С. Курнакова.

## 5. РАСТВОРЫ

Известно большое число систем из двух и более веществ, образующих растворы – фазы переменного состава. В растворах одно вещество равномерно распределено в среде другого или других веществ.

Рядом исследователей растворение рассматривалось как химический процесс, сопровождающийся образованием соединений с выделением или поглощением теплоты. В противоположность этой точке зрения иным исследователям растворение представлялось как результат молекулярного взаимодействия, по природе связей между частицами близкого к взаимодействию физических систем. Последняя, так называемая физическая теория растворов, получила признание благодаря работам Я. Вант-Гоффа, С. Аррениуса и других. Была создана первая количественная теория растворов, основанная на представлении о растворенном веществе как о газе, распределенном в инертном растворителе. Эта теория оказалась справедливой лишь для разбавленных растворов. В общем же случае, в широком диапазоне концентраций, растворы представляют собой физико-химические системы.

Ниже рассматриваются растворы твердых веществ и жидкостей в жидком растворителе. Следует напомнить, что растворителем условно называют вещество, количество которого в растворе является наибольшим.

Основными параметрами для растворов принимаются температура, давление и концентрация. Наиболее распространенным является выражение концентрации через мольную долю, представляющую собой отношение числа молей данного компонента  $n_i$  к сумме чисел молей всех

компонентов раствора,  $x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots}$ . Очевидно, что сумма мольных

долей всех компонентов равна единице. Мольная доля, умноженная на 100, позволяет перейти к мольным процентам. Реже употребляются другие формы выражения концентрации: молярность – число молей растворенного вещества в литре раствора  $c = n/V$  и моляльность – число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Связь между параметрами для разбавленных растворов выводится с помощью уравнения состояния идеального газа для растворенного вещества. Как показали опыты с растворами неэлектролитов, поведение растворенного вещества описывается уравнением Вант-Гоффа (1886 г.):

$$p = \frac{n}{V} RT = cRT, \quad (5.1)$$

где  $c$  – молярная концентрация.

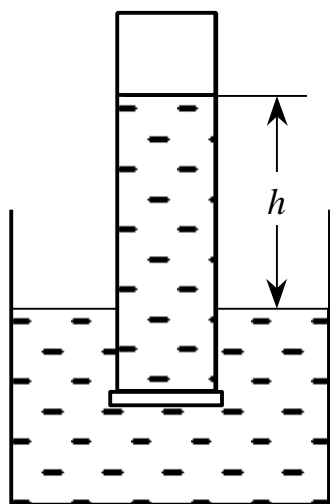


Рис. 5.1. Прибор для измерения осмотического давления

Давление  $p$ , характеризующее поведение растворенного вещества в растворе, называется осмотическим. Оно нуждается в пояснении. Известно из опыта, что если поместить в сосуд с растворителем трубку, заполненную раствором, и закрыть снизу полупроницаемой перегородкой, совместив предварительно уровни внутри и вне трубки, то уровень раствора в трубке будет повышаться. Это происходит потому, что перегородка проницаема только для молекул растворителя, а концентрация его в трубке меньше, чем в сосуде. Сила (на единицу площади), заставляющая растворитель переходить через полупроницаемую перегородку в раствор, называется осмотическим давлением. При равновесии уровень раствора устанавливается на такой высоте  $h$  по отношению к уровню растворителя,

что гидростатическое давление (произведение плотности раствора на высоту  $h$ ) в трубке (рис. 5.1) становится равным осмотическому давлению.

Из уравнения (5.1) следует, что осмотическое давление приравнено к парциальному давлению, которое производилось бы тем же числом молекул растворенного вещества, если бы оно в виде идеального газа занимало при той же температуре объем, равный объему раствора. Если растворенное вещество в растворе электролитически диссоциирует (распадается на ионы), то количество частиц возрастает, увеличивается и осмотическое давление. Известно, что уксусная кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) диссоциирует в водном растворе на ионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и  $\text{H}^+$  по уравнению  $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ . Степень диссоциации  $\alpha$  обозначает долю, часть моля уксусной кислоты, распавшуюся на ионы. Оставшаяся часть моля непродиссоциировавшей уксусной кислоты равна  $(1 - \alpha)$ . Количество образовавшихся ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и  $\text{H}^+$  одинаково и равно  $\alpha$ . Суммарное количество молей нераспавшегося исходного вещества и продуктов диссоциации, отнесенное к первоначально взятому (один моль), обозначают через  $i$  и называют изотоническим коэффициентом. В данном случае  $i = 1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha$ .

Аналогично для азотнокислого бария, диссоциирующего в водном растворе на три иона:  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ba}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$ , получают

$$i = (1 - \alpha) + \alpha + 2\alpha = 1 + 2\alpha \quad \text{или} \quad i = 1 + (v - 1) \cdot \alpha, \quad (5.2)$$

где  $v$  – число ионов, образующихся при диссоциации молекул данного вещества. Уравнение Вант-Гоффа для электролитов переписывается так:

$$p_{\text{осм}} = i \cdot cRT, \quad (5.3)$$

при отсутствии диссоциации  $i = 1$ .

Энергию вещества в растворе, его химический потенциал, вычисляют, используя выражение (3.2.10), в котором заменяют парциальное давление осмотическим,

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \cdot \ln p_{\text{осм}} = \mu^\circ(T) + RT \cdot \ln RT + RT \cdot \ln c,$$

откуда 
$$\mu = \varphi(T) + RT \cdot \ln c. \quad (5.4)$$

Полученная зависимость химического потенциала от концентрации справедлива для разбавленных растворов. Взаимодействие между молекулами компонента в растворе при увеличении его концентрации (в неразбавленном растворе) учитывается введением активности вместо концентрации, аналогично тому, как была введена в соответствующие уравнения летучесть реального газа вместо давления реального газа. Отношение активности компонента раствора ( $a$ ) к его концентрации ( $c$  или  $x$ ) называют коэффициентом активности  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{a}{c} \quad \text{или} \quad \gamma = \frac{a}{x}. \quad (5.5)$$

Для разбавленных растворов  $\gamma=1$  и  $a=c$  или  $a=x$ , то есть за стандартное состояние вещества, находящегося в растворе, принимается его состояние, отвечающее бесконечно большому разбавлению растворителем, при котором активность вещества совпадает с его концентрацией. Здесь не рассматривается другой способ выбора стандартного состояния, составляющего чистый жидкий компонент при той же температуре, так как большое число веществ в широком интервале температур существует в твердом состоянии.

Для вещества в растворе любой концентрации

$$\mu_i = \varphi(T)_i + RT \cdot \ln a_i. \quad (5.6)$$

Воспользовавшись полученным выражением химического потенциала, выводят ряд закономерностей, описывающих состояние растворов с помощью условия равновесия (3.2.9).



## 5.1. Распределение вещества в двух несмешивающихся жидкостях

Если в систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей, нерастворимых или ограниченно растворимых одна в другой, образующих два слоя, добавить третье вещество, растворимое в обеих жидкостях, то после достижения равновесия это вещество распределится между обоими слоями, образуя растворы определенной концентрации.

Условием равновесия вещества, например, йода, распределенного между бензолом и водой, является равенство химических потенциалов

$$\mu'_1 = \mu''_1,$$

в котором нижний индекс относится к компоненту (йоду), а верхний – к фазе (бензолу или воде). Химический потенциал компонента в растворе (5.6)  $\mu_i = \varphi(T)_i + RT \ln a_i$ , поэтому условие равновесия можно записать так:

$$\varphi(T)'_1 + RT \ln a'_1 = \varphi(T)''_1 + RT \ln a''_1.$$

После преобразования получают следующее соотношение

$$\ln \frac{a'_1}{a''_1} = \frac{\varphi(T)''_1 - \varphi(T)'_1}{RT},$$

оно является постоянной величиной при данной температуре,

следовательно, 
$$\frac{a'_1}{a''_1} = k. \quad (5.1.1)$$

Уравнение (5.1.1) выражает закон распределения, установленный М. Бертло (1872 г.) и В. Нернстом: отношение активностей вещества, растворенного в двух слоях, является постоянной величиной при постоянной температуре.

Для разбавленных растворов, когда концентрация компонента мала, можно перейти от активности к концентрации (5.5), при этом

$$\frac{c'_1}{c''_1} = k.$$

Следовательно, коэффициент распределения равен отношению концентраций вещества, распределенного между двумя фазами; он определяется природой растворенного вещества и растворителей, а также температурой.

Если в одной из фаз растворенное вещество находится в диссоциированном состоянии, то это обстоятельство учитывается либо заменой концентрации активностью, даже для разбавленного раствора, либо вычислением концентрации непродиссоциировавшего растворенного вещества через степень электролитической диссоциации  $\alpha'_1$ , которая обозначает, как известно, долю моля растворенного вещества, распавшуюся на ионы. Оставшаяся часть моля непродиссоциировавшего вещества составляет  $(1 - \alpha'_1)$ , а при общей концентрации  $c$  концентрация молекулярно растворенного вещества составит величину  $c'_1(1 - \alpha'_1)$ . Закон распределения в таком случае может быть представлен равенством

$$\frac{c'_1(1 - \alpha'_1)}{c''_1} = k.$$

Очевидно, что при диссоциации в обеих фазах закон распределения запишется следующим образом:

$$\frac{c'_1(1 - \alpha'_1)}{c''_1(1 - \alpha''_1)} = k,$$

где  $\alpha'_1$  и  $\alpha''_1$  – степень электролитической диссоциации вещества в первой и второй фазах.

Этот закон относится не только к распределению вещества между двумя жидкостями; с его помощью описывается равновесие между жидким и твердым растворами, например, распределение примесей между твердой и жидкой фазами при кристаллизации, что используется для очистки материалов методом зонной плавки.

## 5.2. Зависимость давления пара вещества над раствором от концентрации его в растворе

Эта зависимость необходима, поскольку через давление пара наиболее просто выражается химический потенциал компонента раствора.

Если раствор компонентов находится в равновесии с насыщенным паром, то условие равновесия для любого компонента запишется в виде равенства химических потенциалов данного компонента в растворе и в парообразной фазе  $\mu'_i = \mu''_i$ . Здесь нижний индекс относится к компоненту, а верхний – к фазе. Химический потенциал компонента, находящегося в растворе (5.6)  $\mu'_i = \varphi(T)_i + RT \ln a_i$ , а находящегося в парообразной фазе при условии, что парциальное давление пара компонента невелико (3.2.10)  $\mu''_i = \mu^\circ(T)_i + RT \ln p_i$ . Приравняв значения  $\mu'_i$  и  $\mu''_i$ , находят:

$$\varphi(T)_i + RT \ln a_i = \mu^\circ(T)_i + RT \ln p_i \quad \text{или} \quad \ln \frac{p_i}{a_i} = \frac{\varphi(T)_i - \mu^\circ(T)_i}{RT}.$$

Равновесие системы отвечает постоянству температуры, поэтому найденное равенство запишем так:  $\ln \frac{p_i}{a_i} = \text{Const}$  или  $\frac{p_i}{a_i} = k$ . Используя соотношение (5.5)  $a_i = \gamma_i \cdot x_i$ , получают:  $\frac{p_i}{\gamma_i \cdot x_i} = k$ .

Если компонент участвует в образовании разбавленного раствора, для которого  $\gamma_i = 1$ , то эта формула преобразуется в закон У. Генри  $p_i/x_i = k$ . Величину постоянной  $k$  определяют, применяя это уравнение к случаю, когда  $x_i = 1$ , что соответствует состоянию равновесия чистого жидкого компонента и его насыщенного пара  $p_i^0 = k$ . В итоге

$$p_i = p_i^0 \cdot x_i. \quad (5.2.1)$$

получают закон Ф.М. Рауля (1886 г.): парциальное давление пара данного компонента над раствором равно давлению насыщенного пара чистого

компонента при той же температуре, умноженному на мольную долю этого компонента в растворе.

Вначале рассматривают применение закона Рауля для растворов нелетучих веществ. Допускают, что раствор состоит из двух компонентов: растворителя и растворенного вещества, причем давление пара растворенного вещества над раствором по сравнению с давлением пара растворителя настолько мало, что им можно пренебречь; такое вещество называют нелетучим. В этом случае закон Рауля записывают для растворителя:  $p_1 = p_1^0 \cdot x_1$ , где  $p_1$  и  $p_1^0$  – давление насыщенного пара растворителя над раствором и над чистым растворителем, а  $x_1$  – мольная доля растворителя в растворе. Для концентрированных растворов нелетучих веществ мольную долю заменяют на активность:  $p_1 = p_1^0 \cdot a_1$ . Для электролитов вначале закон Рауля преобразуют:  $p_1 / p_1^0 = x_1 = 1 - x_2$ ; затем вычитают из единицы левую и правую часть этого равенства  $1 - p_1 / p_1^0 = x_2$  и получают  $(p_1^0 - p_1) / p_1^0 = \Delta p_1 / p_1^0 = x_2$  – относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества; наконец, вводят изотонический коэффициент  $\Delta p_1 / p_1^0 = i \cdot x_2$ .

### **5.3. Зависимость температуры кипения раствора от концентрации вещества в растворе (эбулиоскопия)**

Как известно, температурой кипения называется такая температура, при которой давление пара над жидкостью становится равным внешнему давлению. В качестве примера представляют изменение температуры кипения в зависимости от концентрации водного раствора нелетучего вещества при нормальном давлении. На рис. 5.3.1 приведена диаграмма состояния воды. На этом же рисунке пунктиром проведены кривые для раствора. Как показывает кривая  $hd$ , давление пара меньше над раствором,

чем над чистым растворителем (кривая  $fc$ ) при одной и той же температуре. Следовательно, для того, чтобы давление пара над раствором достигло избранного внешнего давления (1 атм), необходимо поднять

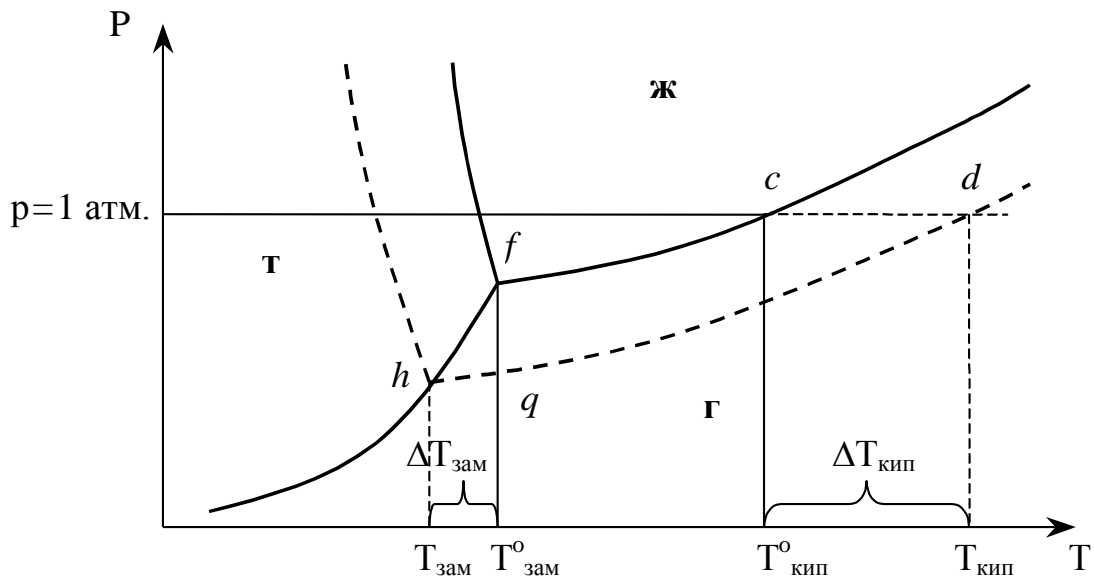


Рис. 5.3.1. Диаграмма состояния воды (сплошная линия) и раствора (пунктирная линия)

температуру, то есть температура кипения раствора (точка пересечения  $d$  пунктирной кривой с изобарой  $p = 1$  атм) должна быть выше, чем температура кипения чистого растворителя (точка  $c$ ). С увеличением концентрации еще больше понизится давление пара над раствором, соответственно еще больше повысится температура кипения раствора. Выводят зависимость повышения температуры кипения от концентрации раствора. При температуре кипения давление пара над раствором равно внешнему давлению, откуда совместно с законом Рауля получают  $p_1 = p_1^{\circ} \cdot x_1 = \text{Const}$ . Логарифмируя, а затем взяв производную по температуре, находят

$$\frac{d \ln p_1^{\circ}}{dT} + \frac{d \ln x_1}{dT} = 0.$$

Из уравнения Клапейрона – Клаузиуса (4.1.2)  $\frac{d \ln p_1^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}$ ,

откуда 
$$\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} = -\frac{d \ln x_1}{dT}.$$

Далее разносят переменные по обе стороны равенства и интегрируют полученное уравнение, полагая постоянной теплоту испарения растворителя в интервале от температуры кипения  $T_{\text{кип}}^{\circ}$  чистого растворителя ( $x_1=1$ ) до температуры кипения  $T_{\text{кип}}$  раствора с концентрацией растворителя  $x_1$ :

$$-\int_0^{\ln x_1} d \ln x_1 = \int_{T_{\text{кип}}^{\circ}}^{T_{\text{кип}}} \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} \cdot dT; \quad -\ln x_1 = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left[ \frac{1}{T_{\text{кип}}} - \frac{1}{T_{\text{кип}}^{\circ}} \right];$$

$$-\ln(1-x_2) = \frac{\Delta H_{\text{исп}} \cdot (T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^{\circ})}{R \cdot T_{\text{кип}} T_{\text{кип}}^{\circ}}.$$

Для разбавленных растворов мольная доля растворенного вещества мала, следовательно, после разложения в ряд функции  $-\ln(1-x_2) = x_2 + x_2^2/2 + \dots$  можно ограничиться первым членом ряда. Для разбавленных растворов мала и разность  $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^{\circ}$ , а произведение  $T_{\text{кип}} T_{\text{кип}}^{\circ}$  можно принять равным  $(T_{\text{кип}}^{\circ})^2$ . Тогда

$$x_2 = \frac{\Delta H_{\text{исп}} \Delta T_{\text{кип}}}{R \cdot (T_{\text{кип}}^{\circ})^2} \quad \text{или} \quad \Delta T_{\text{кип}} = \frac{R \cdot (T_{\text{кип}}^{\circ})^2}{\Delta H_{\text{исп}}} \cdot x_2.$$

Поскольку мольная доля растворенного вещества в разбавленном растворе во много раз меньше мольной доли растворителя  $x_2 \ll x_1$ , то и число молей растворенного вещества будет значительно меньше числа молей растворителя  $n_2 \ll n_1$ , поэтому можно пренебречь  $n_2$  по сравнению с

$$n_1 \text{ и записать } x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \frac{n_2}{n_1}.$$

Стандартное количество растворителя принимают равным 1000 г, тогда  $n_1 = 1000 / M_1$  и формула через молярную концентрацию растворенного вещества представится так:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \left[ \frac{R \cdot (T_{\text{кип}}^{\circ})^2 M_1}{\Delta H_{\text{исп}} \cdot 1000} \right] \cdot n_2.$$

Величины, заключенные в квадратные скобки, зависят только от свойств растворителя и составляют для него постоянную  $\varepsilon$ , называемую эбулиоскопической. Она равна повышению температуры кипения раствора, моляльность которого равна единице, и не зависит от природы растворенного вещества. Например, для воды  $\varepsilon = 0,512$  К. Уравнение

$$\Delta T_{\text{кип}} = \varepsilon \cdot n_2 \quad (5.3.1)$$

применяется для вычисления молярной массы  $M_2$  растворенного вещества, если известны повышение температуры кипения и концентрация раствора,

$$M_2 = \varepsilon \cdot \frac{a}{\Delta T_{\text{кип}}}, \quad (5.3.2)$$

где  $a$  – масса растворенного вещества в граммах, приходящаяся на 1000 г. растворителя. Этот метод определения молярной массы называется эбулиоскопическим. Его можно применять для разбавленных растворов нелетучих веществ и неэлектролитов. Очевидно, для электролитов

$$\Delta T_{\text{кип}} = \varepsilon \cdot i \cdot n_2. \quad (5.3.3)$$

Чтобы судить о состоянии вещества в растворе, измеряют  $\Delta T_{\text{кип}}$  при известной молярной массе и вычисляют изотонический коэффициент  $i$ : для электролитов  $i > 1$ ; в отсутствие диссоциации, для неэлектролитов  $i = 1$ ; при ассоциации  $i < 1$ .

#### **5.4. Зависимость температуры замерзания раствора от концентрации вещества в растворе (криоскопия)**

Температурой замерзания раствора будет такая температура, при которой жидкий раствор находится в равновесии с твердым

растворителем. Поэтому давление насыщенного пара над твердым растворителем должно быть равно давлению пара растворителя над раствором  $p_{1\tau}^{\circ} = p_1$ . Эти величины будут меньше давления насыщенного пара  $p_1^{\circ}$  над жидким растворителем при одной и той же температуре (см. рис. 5.3.1, точки  $f$  и  $q$ ). Значит, раствор затвердевает при более низкой температуре  $T_{\text{зам}}$ , чем растворитель ( $T_{\text{зам}}^{\circ}$ ). Разность температур замерзания  $\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}^{\circ} - T_{\text{зам}}$  тем больше, чем больше концентрация раствора.

Количественная связь понижения температуры замерзания с концентрацией раствора получается следующей. Как отмечалось,  $p_{1\tau}^{\circ} = p_1$ , откуда, по закону Рауля,  $p_{1\tau}^{\circ} = p_{1\text{ж}}^{\circ} \cdot x_1$ . Логарифмируют, а затем берут производную по температуре:

$$\frac{d \ln p_{1\tau}^{\circ}}{dT} = \frac{d \ln p_{1\text{ж}}^{\circ}}{dT} + \frac{d \ln x_1}{dT}.$$

Из уравнения Клапейрона-Клаузиуса (4.1.2)

$$\frac{d \ln p_{1\tau}^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{возг}}}{RT^2} \quad \text{и} \quad \frac{d \ln p_{1\text{ж}}^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2},$$

откуда

$$\frac{d \ln x_1}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{возг}} - \Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2}.$$

Здесь  $\Delta H_{\text{пл}}$  – теплота плавления растворителя, равная разности теплот возгонки и испарения, в чем можно убедиться с помощью закона Гесса (1.2.4), рассмотрев фазовые переходы вблизи тройной точки.

Интегрирование и вывод окончательной формулы выполняются так же, как и в эбулиоскопическом методе:

$$\int_0^{\ln x_1} d \ln x_1 = \int_{T_{\text{зам}}^{\circ}}^{T_{\text{зам}}} \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2} dT \quad \text{и}$$

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \left[ \frac{1}{T_{\text{зам}}} - \frac{1}{T_{\text{зам}}^{\circ}} \right] = -\frac{\Delta H_{\text{пл}} \cdot (T_{\text{зам}}^{\circ} - T_{\text{зам}})}{R \cdot T_{\text{зам}} T_{\text{зам}}^{\circ}}.$$



Из этого уравнения, записанного для концентрированных растворов,

находят активность растворителя 
$$\ln a_1 = \frac{\Delta H_{пл}}{R} \left[ \frac{1}{T_{зам}^0} - \frac{1}{T_{зам}} \right].$$

Для разбавленных растворов:  $\ln x_1 = \ln (1 - x_2) = -x_2$  и

$T_{зам} \cdot T_{зам}^0 = (T_{зам}^0)^2$ . Затем получают 
$$-\ln x_1 = \frac{\Delta H_{пл} \cdot \Delta T_{зам}}{R \cdot (T_{зам}^0)^2} = x_2$$

или 
$$\Delta T_{зам} = \frac{R \cdot (T_{зам}^0)^2}{\Delta H_{пл}} \cdot x_2 = \frac{R \cdot (T_{зам}^0)^2}{\Delta H_{пл}} \cdot \frac{n_2}{n_1} = \left[ \frac{R \cdot (T_{зам}^0)^2 M_1}{\Delta H_{пл} \cdot 1000} \right] \cdot n_2.$$

Как видно, выражение, заключенное снова в квадратные скобки, зависит только от природы растворителя и является постоянной, которую называют криоскопической и обозначают через  $k$  (для воды  $k = 1,84$  К, для железа  $k = 110$  К)

$$\Delta T_{зам} = k \cdot n_2. \quad (5.4.1)$$

Уравнение (5.4.1) можно использовать для определения молярной массы растворенного вещества  $M_2 = k \cdot a / \Delta T_{зам}$ . Здесь  $a$  – масса растворенного вещества в граммах, приходящаяся на 1000 г. растворителя.

Ограничения в применении криоскопического метода те же, что и для эбулиоскопического метода: он пригоден для разбавленных растворов, неэлектролитов, нелетучих веществ. Следует напомнить, что при затвердевании раствора должны выделяться кристаллы чистого растворителя, то есть метод может использоваться для систем, компоненты которых полностью растворяются в жидком и совершенно не растворяются в твердом состоянии (см. рис. 4.2.1). Для таких систем, используя уравнение (5.4.1) можно определить температуру начала кристаллизации растворителя А (линия 2-2), а затем – растворителя В (линия 4-4), которая понижается с увеличением концентрации растворенного вещества. Изображая графически соответствующие температуры как функцию состава, получим на диаграмме две кривые, которые пересекаются в эвтектической точке  $f$ . Таким образом, расчетным

путем получают диаграмму состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой.

### 5.5. Растворы летучих веществ

Рассматривают раствор из двух компонентов, которые находятся в паровой фазе над раствором (оба компонента летучи). Наиболее просто можно установить соотношение между составом пара и раствора, если растворы при любой концентрации подчиняются закону Рауля. Такие растворы называются идеальными.

Пар над раствором в этом случае можно рассматривать как смесь двух идеальных газов, которые описываются законом Д. Дальтона: общее давление смеси газов равно сумме их парциальных давлений

$$P = p_1 + p_2 \quad \text{или} \quad p_1 = P \cdot x_1^\Gamma \quad \text{и} \quad p_2 = P \cdot x_2^\Gamma, \quad (5.5.1)$$

где  $x_1^\Gamma$  и  $x_2^\Gamma$  – мольные доли компонентов раствора в паровой фазе.

По закону Рауля (5.2.1)  $p_1 = p_1^0 \cdot x_1$  и  $p_2 = p_2^0 \cdot x_2$ . Здесь  $x_1$  и  $x_2$  – мольные доли компонентов в растворе (в жидкой фазе). Из сочетания этих уравнений образуются равенства:

$$p_1 = P \cdot x_1^\Gamma = p_1^0 \cdot x_1, \quad (5.5.2)$$

$$p_2 = P \cdot x_2^\Gamma = p_2^0 \cdot x_2, \quad (5.5.3)$$

с помощью которых, задавшись составом жидкой фазы, определяют состав паровой фазы, если известны  $p_1^0$  и  $p_2^0$  – давления насыщенного пара чистых компонентов. Поделив (5.5.2) на (5.5.3), можно получить при данных температуре и давлении

$$\frac{x_1^\Gamma}{x_2^\Gamma} = \frac{p_1^0}{p_2^0} \cdot \frac{x_1}{x_2}. \quad (5.5.4)$$

Если  $p_1^o > p_2^o$ , то и  $\frac{x_1^r}{x_2^r} > \frac{x_1}{x_2}$ . Следовательно, в двойной системе пар,

по сравнению с находящейся с ним в равновесии жидкостью, относительно богаче тем из компонентов, прибавление которого к системе повышает общее давление пара, то есть понижает температуру кипения смеси при данном давлении (первый закон Д.П. Коновалова, 1884 г.). И только в частном случае при  $p_1^o = p_2^o$  одинаков состав жидкости и пара. На различии в составе жидкости и пара основан метод дистилляции – разделения раствора на составные части путем перегонки, в результате которой раствор последовательно обедняется более летучим компонентом, а пар обогащается этим компонентом. При конденсации пара образуется раствор иного состава, чем исходная смесь. Повторные операции разделения позволяют получить чистые компоненты.

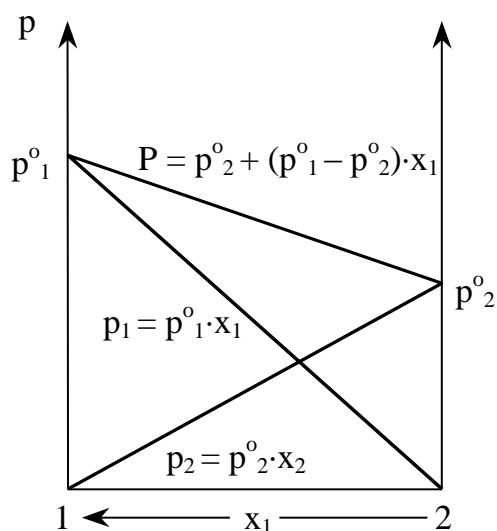


Рис. 5.5.1. Зависимость парциальных и общего давлений пара над раствором от состава раствора

Согласно законам Рауля (5.2.1) и Дальтона (5.5.1), для систем – идеальных растворов, например, бензол – толуол, метиловый спирт – этиловый спирт, свинец – сурьма и другие, наблюдается линейная зависимость парциального и общего давления от состава:

$$p_1 = p_1^o \cdot x_1, \quad p_2 = p_2^o \cdot x_2 \quad \text{и}$$

$$P = p_1 + p_2 = p_1^o \cdot x_1 + p_2^o \cdot (1 - x_1) = p_2^o + (p_1^o - p_2^o) \cdot x_1.$$

На графике эти зависимости выражаются прямыми линиями (рис. 5.5.1).

Для большинства реальных растворов закон Рауля при любых

соотношениях компонентов не выполняется, так как силы притяжения между разнородными молекулами отличаются от сил притяжения между однородными молекулами. Отклонения принято считать положительными, если давление пара над раствором оказывается выше, чем вычисленное по закону Рауля. Образование таких растворов из чистых компонентов сопровождается поглощением теплоты и в ряде случаев диссоциацией молекул. Отрицательные отклонения от закона Рауля наблюдаются обычно в таких системах, где раствор образуется с выделением теплоты вследствие более сильного взаимодействия молекул компонентов между собой вплоть до образования соединений.

На диаграммах суммарное давление – состав могут появиться максимумы при положительных отклонениях от закона Рауля и минимумы – при отрицательных отклонениях. В точках экстремума давления пара состав жидкости и пара совпадает (второй закон Коновалова). Смеси компонентов, отвечающие такому соотношению компонентов, называются азеотропными; они не могут быть разделены перегонкой.

## 5.6. Растворимость твердого вещества в жидкости

Растворимостью твердого вещества называется концентрация насыщенного раствора. Насыщенный раствор находится в равновесии с избытком твердого вещества. Поэтому, как и в криоскопии, давление насыщенного пара над твердым (растворенным) веществом должно быть равно давлению пара растворенного вещества над раствором (насыщенным)  $p_{2\tau}^0 = p_2$ . По закону Рауля (5.2.1)  $p_2 = p_{2ж}^0 \cdot x_2^S$ , где  $x_2^S$  – концентрация насыщенного раствора или растворимость. Затем

полученное соотношение  $p_{2T}^{\circ} = p_{2ж}^{\circ} \cdot x_2^S$  логарифмируют и дифференцируют по температуре

$$\frac{d \ln p_{2T}^{\circ}}{dT} = \frac{d \ln p_{2ж}^{\circ}}{dT} + \frac{d \ln x_2^S}{dT}.$$

Из уравнения Клапейрона – Клаузиуса (4.1.2)

$$\frac{d \ln p_{2T}^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{возг}}}{RT^2} \quad \text{и} \quad \frac{d \ln p_{2ж}^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2},$$

откуда 
$$\frac{d \ln x_2^S}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{возг}} - \Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2}.$$

Здесь  $\Delta H_{\text{пл}}$  – теплота плавления растворенного вещества, равная разности теплот возгонки и испарения, в чем можно убедиться с помощью закона Гесса (1.2.4). Затем разделяют переменные и интегрируют

$$\int_0^{\ln x_2^S} d \ln x_2^S = \int_{T_{\text{пл}}}^T \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2} \cdot dT$$

и 
$$\ln x_2^S = -\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}}} \right] = \frac{\Delta H_{\text{пл}} (T - T_{\text{пл}})}{RTT_{\text{пл}}}. \quad (5.6.1)$$

Как видно, при повышении температуры  $T \rightarrow T_{\text{пл}}$  правая часть равенства стремится к нулю, а растворимость  $x_2^S$  – к единице, к максимальной величине концентрации, следовательно, растворимость увеличивается.

Если сравнить растворимость двух разных твердых веществ при одной и той же температуре  $T$ , то можно прийти к следующему заключению:

а) при равной или близкой температуре плавления растворимость будет больше у того вещества, у которого меньше теплота плавления;

б) при равной или близкой по величине теплоте плавления растворимость будет больше у того вещества, у которого ниже температура плавления.

## 6. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Равновесие любого процесса, в том числе и химической реакции, является динамическим: скорость реакции в одном направлении равна скорости ее в обратном направлении, то есть количества веществ, участвующих в реакции, не меняются со временем при постоянстве внешних условий.

Общим условием химического равновесия является равенство (3.5.9)  $\sum \mu_i dn_i = 0$ . Например, для реакции  $N_2O_4 = 2 NO_2$

$$\mu_{N_2O_4} dn_{N_2O_4} + \mu_{NO_2} dn_{NO_2} = 0.$$

Изменения чисел молей веществ, участвующих в реакции, связаны стехиометрическими коэффициентами  $-\frac{dn_{N_2O_4}}{v_{N_2O_4}} = \frac{dn_{NO_2}}{v_{NO_2}}$ . Это отношение называется химической переменной и представляет собою массу вещества, измеренную в эквивалентных единицах, отвечающих уравнению реакции. Здесь  $v_{N_2O_4}$  и  $v_{NO_2}$  – стехиометрические коэффициенты. Далее получают  $dn_{NO_2} = -2 \cdot dn_{N_2O_4}$  и  $\mu_{N_2O_4} - 2 \cdot \mu_{NO_2} = 0$ .

Используя выражение химического потенциала реагирующих газообразных веществ через давление (3.2.10), записывают условие равновесия таким образом:

$$\mu^\circ(T)_{N_2O_4} + RT \ln p_{N_2O_4} = 2\mu^\circ(T)_{NO_2} + RT \ln p_{NO_2}^2$$

или  $\ln \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{\mu^\circ(T)_{N_2O_4} - 2\mu^\circ(T)_{NO_2}}{RT}$ . При постоянной температуре:

$$\ln \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \text{Const} \quad \text{или} \quad \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = K_p. \quad (6.1)$$

Это отношение называется константой равновесия гомогенной реакции, когда все участвующие в ней вещества составляют одну фазу.

В состоянии равновесия соотношение парциальных давлений веществ, участвующих в реакции, является постоянной величиной и зависит только от температуры, но не зависит, например, от исходных количеств, от исходных парциальных и суммарного давления или от того, какие вещества из числа участвующих в данной реакции были взяты в качестве исходных. В этом заключается закон действия масс, установленный Н.Н. Бекетовым в 1865 г., К.М. Гульдбергом и П. Вааге в 1867 г.

Другое выражение константы равновесия получается путем подстановки в (6.1) концентраций вместо парциальных давлений (1.1.4):

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT,$$

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{c_{\text{NO}_2}^2 (RT)^2}{c_{\text{N}_2\text{O}_4} RT} = K_c (RT)^{\Delta n}, \text{ откуда}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}. \quad (6.2)$$

Если парциальные давления представляют через суммарное давление по закону Дальтона, то находят константу равновесия, выраженную через мольные доли ( $p_i = P \cdot x_i$ ):

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{P^2 \cdot x_{\text{NO}_2}^2}{P \cdot x_{\text{N}_2\text{O}_4}} = K_x P^{\Delta n} \text{ или}$$

$$K_p = K_x P^{\Delta n}. \quad (6.3)$$

Уравнение (6.3) показывает, что константа равновесия  $K_x$  зависит не только от температуры, но и от суммарного давления, которое при равновесии равно внешнему давлению. При равенстве числа молей продуктов реакции числу молей исходных веществ ( $\Delta n = 0$ )  $K_p = K_c = K_x$ .

Если взаимодействующие вещества находятся в разных фазах, то такая реакция называется гетерогенной. Константа равновесия  $K_p$  гетерогенных реакций выражается через парциальные давления лишь газообразных веществ, так как при равновесии пар над чистыми жидкими или твердыми веществами является насыщенным. Давление насыщенного пара зависит от температуры (4.1.6), поэтому оно вводится в значение  $K_p$ . Например, для реакции разложения твердого карбоната кальция на твердый оксид кальция и газ –  $\text{CO}_2$  ( $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ ) константу равновесия  $K_p = p_{\text{CO}_2}$  называют давлением или упругостью диссоциации. Она из (6.1) зависит от температуры и не зависит от давления. Для реакции образования  $\text{CO}_2$  из  $\text{C}$  и  $\text{O}_2$ , которая проводится при таких условиях, когда  $\text{C}$  – графит, твердое вещество, а  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  – газы, константа равновесия  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$  представляется так:

$$K'_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{O}_2}}.$$

Эту константу равновесия можно определить с помощью известных констант равновесия других реакций методом комбинирования равновесий. Взаимодействие между графитом и кислородом может протекать через две промежуточные стадии  $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}$  и  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$ , константы равновесия которых записываются так:  $K''_p = p_{\text{CO}}/p_{\text{O}_2}^{1/2}$  и  $K'''_p = p_{\text{CO}_2}/(p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2})$ . Как видно, константа равновесия первой, суммарной реакции равна произведению констант равновесия промежуточных реакций:  $K'_p = K''_p \cdot K'''_p$ .

Экспериментально константы равновесия реакций определяют методом закалки или полупроницаемой перегородки. В первом – реагирующие вещества помещают в сосуд, который нагревают в печи и выдерживают при заданной температуре до достижения равновесия, Затем



извлекают сосуд из печи и быстро охлаждают до низкой температуры, при которой скорость реакции очень мала. Аналитически находят количество веществ в сосуде и вычисляют константу равновесия  $K_x$ , при известном объеме сосуда  $K_c$  или  $K_p$ .

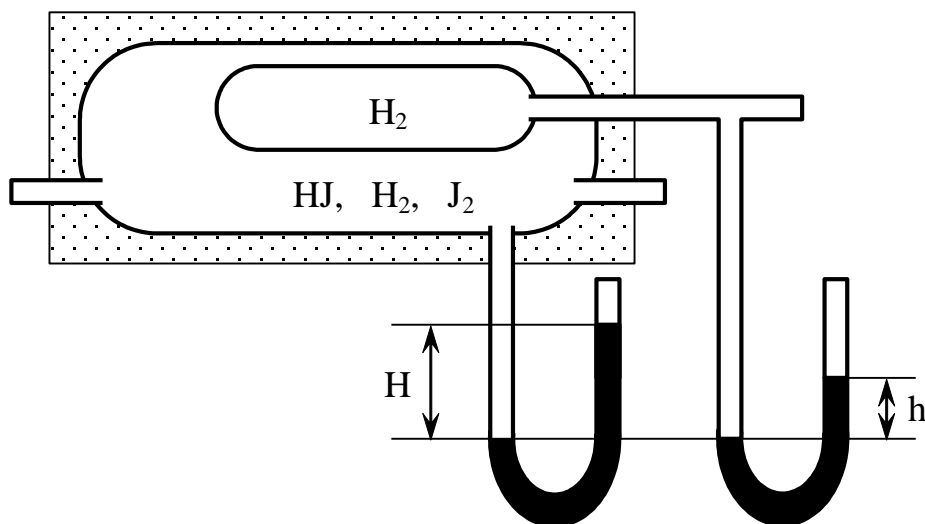


Рис. 6.1. Схема прибора с полупроницаемой перегородкой для изучения химического равновесия

Во втором методе – полупроницаемой перегородки изучают равновесие реакций, в которых участвует водород. Метод основан на способности платиновой или палладиевой пластинки при высокой температуре пропускать только водород, но не другие газы. Перед опытом внутренний платиновый или палладиевый сосуд вакуумируют. В процессе реакции, например, диссоциации йодистого водорода  $\text{HI} = \frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{J}_2$ , водород накапливается во внутреннем сосуде до тех пор, пока его давление не сравняется с парциальным давлением в равновесной смеси во внешнем (большом) сосуде при заданной температуре (рис. 6.1). Давление водорода измеряется малым манометром, а общее давление смеси – большим манометром:  $p_{\text{H}_2} = p_{\text{J}_2} = h \cdot \rho_M$ ;  $P = H \cdot \rho_M$ ;  $p_{\text{HI}} = P - p_{\text{H}_2} - p_{\text{J}_2}$ , где  $\rho_M$  –

плотность манометрической жидкости. Затем вычисляют  $K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{J}_2}^{1/2}}{p_{\text{HI}}}$ .

Таким образом были изучены не только гомогенные, но и гетерогенные реакции в широком диапазоне температур.

### 6.1. Влияние давления на равновесие химических реакций

Химические реакции разделяют на две группы: протекающие без изменения числа молей ( $\Delta n = 0$ ) и, следовательно, без изменения объема и протекающие с изменением числа молей веществ, участвующих в реакции.

Одной из реакций первой группы является диссоциация йодистого водорода:  $\text{HI} = \frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{I}_2$ . Разложение йодистого водорода с образованием газообразных водорода и йода происходит при нагревании, поэтому вводится понятие о степени термической диссоциации  $\alpha$ , обозначающей долю распавшегося йодистого водорода от первоначально взятого.

Пусть исходное количество йодистого водорода составляет один моль. При протекании реакции доля моля, равная  $\alpha$ , прореагирует и в состоянии равновесия останется  $(1-\alpha)$  моля HI. Как видно из соотношения стехиометрических коэффициентов уравнения реакции, из одного моля HI получается  $\frac{1}{2}$  моля  $\text{H}_2$  и  $\frac{1}{2}$  моля  $\text{I}_2$ . Следовательно, из  $\alpha$  молей HI образуется  $\alpha/2$  молей  $\text{H}_2$  и столько же молей  $\text{I}_2$ . С учетом известных количеств веществ в состоянии равновесия вычисляются их мольные доли, а затем, по закону Дальтона (5.5.1), и равновесные парциальные давления, связанные между собой константой равновесия:

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{I}_2} = \alpha/2, \quad \sum n = 1 - \alpha + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha}{2} = 1, \quad x_{\text{HI}} = \frac{n_{\text{HI}}}{\sum n} = 1 - \alpha,$$

$$x_{\text{H}_2} = x_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{\sum n} = \frac{\alpha}{2}, \quad p_{\text{HI}} = P \cdot x_{\text{HI}} = P \cdot (1 - \alpha), \quad p_{\text{H}_2} = p_{\text{I}_2} = P \cdot x_{\text{H}_2} = P \cdot \frac{\alpha}{2}.$$

Здесь  $P$  – суммарное давление веществ, равное внешнему давлению.

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{J}_2}^{1/2}}{p_{\text{HJ}}} = \frac{P \cdot \alpha / 2}{P \cdot (1 - \alpha)} = \frac{\alpha}{2 \cdot (1 - \alpha)}.$$

В данном случае выражение константы равновесия не содержит давления; иными словами, внешнее давление не влияет на равновесие реакций, протекающих без изменения числа молей, поэтому давление не влияет и на степень термической диссоциации.

Реакцией, протекающей с изменением числа молей, может быть диссоциация пятихлористого фосфора на хлор и треххлористый фосфор при таких условиях, когда все вещества находятся в газообразном состоянии,  $\text{PCl}_5 = \text{Cl}_2 + \text{PCl}_3$ . По аналогии с предыдущим можно записать, что числа молей при равновесии таковы:  $n_{\text{PCl}_5} = 1 - \alpha$ ,  $n_{\text{PCl}_3} = n_{\text{Cl}_2} = \alpha$ ,

$\sum n = 1 - \alpha + \alpha + \alpha = 1 + \alpha$ , откуда мольные доли:

$$x_{\text{PCl}_5} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}, \quad x_{\text{PCl}_3} = x_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha}{1 + \alpha}.$$

Вычисляют парциальные давления веществ, участвующих в реакции, и подставляют их в константу равновесия:

$$p_{\text{PCl}_5} = P \cdot x_{\text{PCl}_5} = P \cdot \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}, \quad p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = P \cdot x_{\text{Cl}_2} = P \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha}.$$

Тогда 
$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} = \frac{P^2 \alpha^2 (1 + \alpha)}{(1 + \alpha)^2 \cdot P \cdot (1 - \alpha)} = \frac{P \cdot \alpha^2}{1 - \alpha^2},$$

откуда следует, что с увеличением давления уменьшается степень термической диссоциации (реакция сдвигается влево). Понижение давления действует в противоположном направлении.

Этот пример демонстрирует принцип А. Ле-Шателье (1885 г.): если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, действовать извне, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих положение равновесия, в системе усилятся те из направлений процесса, течение которого ослабляет

влияние произведенного воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении.

В приведенном примере смещение равновесия влево, вызванное увеличением давления (сжатием системы), приводит к уменьшению объема системы, так как при этом из двух молей образуется один моль пятихлористого фосфора.

## 6.2. Связь изменения энергии Гиббса с константой равновесия химической реакции

Если реакция  $N_2O_4 = 2NO_2$  протекает, например, при постоянных температуре и давлении и в каком-то неравновесном исходном состоянии энергия Гиббса или химические потенциалы вступающих веществ и продуктов реакции неодинаковы, то разность их равна

$$\Delta G_T = G_2 - G_1 = 2 \cdot \mu_{NO_2} - \mu_{N_2O_4}.$$

Воспользовавшись уравнением (3.2.10), можно найти  $\mu_i = \mu^\circ(T)_i + RT \ln p_i$ , а затем

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= 2\mu^\circ(T)_{NO_2} + RT \ln p_{NO_2}^2 - \mu^\circ(T)_{N_2O_4} - RT \ln p_{N_2O_4} = \\ &= 2\mu^\circ(T)_{NO_2} - \mu^\circ(T)_{N_2O_4} + RT \ln \left( \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} \right)_{нач}. \end{aligned} \quad (6.2.1)$$

По мере протекания реакции выравнивается разность химических потенциалов веществ, вступающих в реакцию и получающихся в результате ее. При равновесии реакции изменение энергии Гиббса  $\Delta G_T = 0$ . Вещества взаимодействовали при постоянной температуре, поэтому изменялось последнее слагаемое, но не температурные функции, то есть при равновесии из (6.2.1)

$$2\mu^\circ(T)_{NO_2} - \mu^\circ(T)_{N_2O_4} + RT \cdot \ln K_p = 0,$$

$$\mu^\circ(T)_{N_2O_4} - 2\mu^\circ(T)_{NO_2} = RT \cdot \ln K_p, \quad (6.2.2)$$

где  $K_p$  – константа равновесия (6.1), равная соотношению равновесных парциальных давлений веществ. После подстановки (6.2.2) в (6.2.1):

$$\Delta G_T = -RT \cdot \ln K_p + RT \cdot \ln \left( \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)_{\text{нач}}.$$

Обозначают отношение парциальных давлений веществ в исходном,

начальном состоянии  $\left( \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)_{\text{нач}} = \pi$ , тогда

$$\Delta G_T = -RT \cdot \ln K_p + RT \cdot \ln \pi. \quad (6.2.3)$$

Полученное уравнение называют уравнением изотермы химической реакции. Воспользовавшись им и зная начальные парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции, вычисляют изменение энергии Гиббса. При равновесии реакции  $\Delta G_T = 0$ ; если окажется, что  $\Delta G_T < 0$ , то делают вывод о возможности протекания реакции в прямом направлении, слева направо, и наоборот – о протекании реакции в обратном направлении при  $\Delta G_T > 0$ .

Можно выбрать давления исходных веществ и продуктов реакции равными одной атмосфере ( $p_i = 1$  атм), при этом получают отношение начальных парциальных давлений  $\pi = 1$  и стандартное изменение энергии Гиббса

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln K_p. \quad (6.2.4)$$

Сопоставляя величины стандартного изменения энергии Гиббса для разных реакций, отдают предпочтение той реакции, которая может самопроизвольно протекать в данных условиях, имея наибольшую отрицательную величину  $\Delta G_T^0$ .

Следует отметить, что константа равновесия  $K_p$  и отношение начальных давлений  $\pi$  гетерогенных реакций содержат парциальные давления только газообразных веществ.

### 6.3. Температурная зависимость константы равновесия химической реакции

О влиянии температуры на равновесие реакции судят на основании уравнения Гиббса – Гельмгольца (3.1.1) и уравнения изотермы химической реакции (6.2.3). Вначале находят производную от  $\Delta G_T$  по температуре из

$$(6.2.3): \quad \frac{d(\Delta G_T)}{dT} = -R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT} + R \ln \pi,$$

а затем подставляют ее в (3.1.1), выразив изменение энергии Гиббса через константу равновесия из (6.2.3):

$$-RT \ln K_p + RT \ln \pi = \Delta H + T \cdot \left( -R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT} + R \ln \pi \right),$$

откуда  $0 = \Delta H - RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$  или  $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2},$

где  $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$ , если  $\Delta H > 0$ , то есть для эндотермических реакций, протекающих с поглощением тепла, при повышении температуры константа равновесия увеличивается; наоборот  $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$ , если  $\Delta H < 0$ , для экзотермических реакций константа равновесия уменьшается при возрастании температуры.

Дифференциальное уравнение  $d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$  (6.3.1)

называется уравнением изобары Вант-Гоффа (1885 г.). Им же было

выведено и уравнение изохоры  $d \ln K_c = \frac{\Delta U}{RT^2} dT$ , которое

может быть получено из (6.3.1) с использованием связи констант равновесия  $K_p$  и  $K_c$  (6.2) и тепловых эффектов реакции  $\Delta H$  и  $\Delta U$  (1.2.3)

$\ln K_p = \ln K_c + \Delta n \cdot \ln R + \Delta n \cdot \ln T$  и  $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT} + \frac{\Delta n}{T}$ , откуда

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H - \Delta n \cdot RT}{RT^2} = \frac{\Delta U}{RT^2} . \quad (6.3.2)$$

Уравнение изохоры выражает зависимость константы равновесия от температуры при постоянном объеме.

При интегрировании уравнения изобары (6.3.1), в первом приближении, допускают, что тепловой эффект реакции  $\Delta H$  не зависит от температуры, и получают неопределенный интеграл

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{Const}, \quad (6.3.3)$$

откуда следует, что с ростом температуры увеличивается константа равновесия эндотермических реакций, а константа равновесия экзотермических реакций уменьшается. Этот вывод согласуется с принципом Ле-Шателье: увеличение константы равновесия эндотермических реакций означает сдвиг равновесия вправо, в сторону образования продуктов реакции, что сопровождается поглощением теплоты. Иными словами, система стремится снизить внешнее воздействие – увеличение температуры.

Результат частного интегрирования уравнения (6.3.1) может быть достаточно точным, если взять интеграл в сравнительно небольшом интервале температур, так как изменение теплового эффекта в этом случае будет невелико

$$\ln \frac{K_{p T_2}}{K_{p T_1}} = -\frac{\Delta H}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] = \frac{\Delta H \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 T_1} . \quad (6.3.4)$$

Если учесть зависимость теплового эффекта от температуры (1.2.7),

то можно получить

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT}{RT^2} dT .$$

Интегрируя это равенство, находят

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{1}{R} \Delta \int_0^T \frac{C_p dT}{T^2} + \text{Const}$$

и, как ранее (4.1.6), обозначают  $\int_0^T \frac{C_p dT}{T^2} = Y$ , после чего

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta Y}{R} + \text{Const} . \quad (6.3.5)$$

Однако ни одно из интегральных уравнений (6.3.3), (6.3.5) не может быть применено для рационального расчета константы равновесия, поскольку эти уравнения содержат неизвестную константу интегрирования. Последнюю находят, имея экспериментально определенную константу равновесия хотя бы при одной температуре. Можно вычислить константу равновесия также с учетом изменения энергии Гиббса (6.2.3) и (3.1.1), но это приведет к иной константе интегрирования (3.1.3), которую нельзя найти с помощью первых двух законов термодинамики.

#### 6.4. Тепловая теорема Нернста

В 1906 г. Нернстом было выдвинуто положение и сформулировано в виде тепловой теоремы о том, что кривые, выражающие температурную зависимость теплового эффекта и изменения энергии Гиббса реакции, сближаются при низких температурах, а при  $T \rightarrow 0$  имеют общую касательную, параллельную оси температур, то есть

$$\left[ \frac{d(\Delta H)}{dT} \right]_{T \rightarrow 0} = \left[ \frac{d(\Delta G_T)}{dT} \right]_{T \rightarrow 0} = 0 . \quad (6.4.1)$$

Первая часть теоремы  $\left[ \frac{d(\Delta H)}{dT} \right]_{T \rightarrow 0} = 0$  была обоснована Нернстом

экспериментально. Из уравнения Кирхгофа (1.2.6) следует, что



$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p.$$

Как видно, при температуре, близкой к абсолютному нулю, алгебраическая сумма теплоемкостей, согласно теореме Нернста, должна быть равна нулю. Производя измерения при низких температурах, Нернст обнаружил, что при  $T \rightarrow 0$  теплоемкость кристаллических веществ  $(C_{pк})_{T \rightarrow 0} = 0$ .

Следствием второй части тепловой теоремы является равенство нулю алгебраической суммы энтропий веществ, участвующих в реакции. В самом деле, производная от изменения энергии Гиббса равна разности производных от энергии Гиббса по температуре (3.9)

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = \frac{d(G_2 - G_1)}{dT} = \frac{dG_2}{dT} - \frac{dG_1}{dT} = -S_2 + S_1 = -\Delta S,$$

$$\left[ \frac{d(\Delta G_T)}{dT} \right]_{T \rightarrow 0} = \Delta S_0 = 0.$$

Вывод о том, что  $\Delta S_0 = 0$ , Планк (в 1912 г.) предложил рассматривать как следствие того, что энтропия каждого из кристаллических веществ, участвующих в реакции при  $T \rightarrow 0$ , будет  $S_{0к} = 0$ . Постулат Планка подтверждается формулой (2.4.2), связывающей энтропию с термодинамической вероятностью. Таким образом, первая часть тепловой теоремы доказана экспериментально, а вторая часть – с помощью постулата Планка для кристаллических веществ.

Тепловая теорема является единственным критерием при выборе истинной кривой на графике температурной зависимости изменения энергии Гиббса. Из семейства кривых (см. рис. 6.4.1), построенных на основании уравнения Гиббса-Гельмгольца (3.4.3), для данной реакции выбирается одна; касательная к ней при  $T \rightarrow 0$  параллельна оси абсцисс. Можно определить и константу интегрирования уравнения (3.4.3): она оказалась равной нулю для реакций, все участники которой – вещества

твердые и кристаллические. Вследствие этого тепловую теорему называют третьим законом термодинамики.

Можно показать, что с помощью тепловой теоремы Нернста определяется и константа интегрирования уравнения изобары Вант-Гоффа (6.3.5): для реакций между газообразными веществами она равна алгебраической сумме истинных химических постоянных.

Таким образом, с помощью тепловой теоремы Нернста оказалось возможным определить константы интегрирования уравнений для расчета изменения энергии Гиббса и константы равновесия химических реакций.

### 6.5. Энтروпийный расчет изменения энергии Гиббса и константы равновесия химической реакции

Наиболее распространенным и удобным методом расчета изменения энергии Гиббса и константы равновесия является энтропийный метод, в котором используются значения энтропии веществ, участвующих в реакции. Этот метод основан на известном соотношении

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T, \quad (6.5.1)$$

выведенном из уравнения  $G = H - TS$  для реакции, протекающей при постоянной температуре. Поскольку энтропии веществ и теплоты

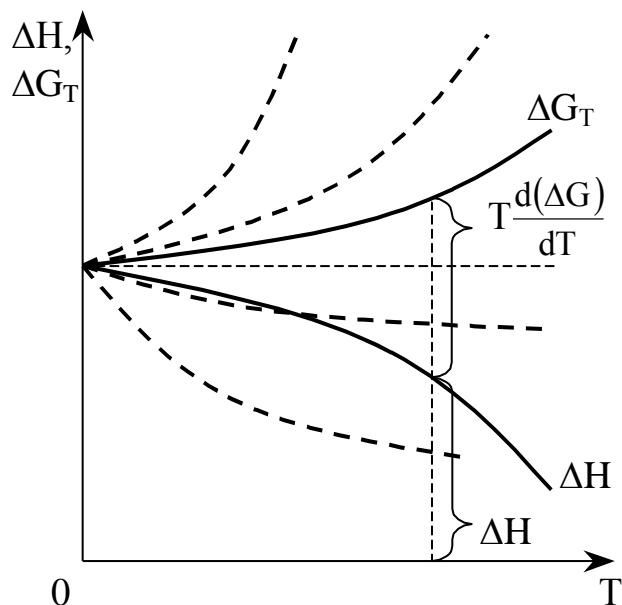


Рис. 6.4.1. Зависимость теплового эффекта ( $\Delta H$ ) и изменения энергии Гиббса ( $\Delta G_T$ ) от температуры

образования, необходимые для вычисления теплового эффекта, сообщаются в справочниках при стандартных условиях ( $p=1$  атм,  $T=298$  К), то величину стандартного изменения энергии Гиббса определяют так:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 . \quad (6.5.2)$$

Тепловой эффект реакции при заданной температуре рассчитывают по уравнению Кирхгофа (1.2.8)

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT . \quad (6.5.3)$$

Алгебраическую сумму энтропий участников реакции находят с помощью уравнений (2.3.4)

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T C_p \frac{dT}{T} ,$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} . \quad (6.5.4)$$

Окончательно из (6.5.2) – (6.5.4)

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} . \quad (6.5.5)$$

Если алгебраическую сумму теплоемкостей всех веществ рассматривать постоянной и равной сумме теплоемкостей при  $T=298$  К, обычно известных также из справочников, то можно получить приближенную формулу

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \Delta C_{p, 298} \left( T - 298 - T \ln \frac{T}{298} \right) . \quad (6.5.6)$$

Дальнейшее упрощение (6.5.6) достигается приравниванием суммы теплоемкостей к нулю, в результате

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 . \quad (6.5.7)$$

На основании уравнения (6.2.4) вычисляется и константа равновесия

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}. \quad (6.5.8)$$

В общем случае изменение энергии Гиббса реакции связано уравнением изотермы (6.2.3) с начальными парциальными давлениями веществ, участвующих в реакции,

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p + RT \ln \pi = \Delta G_T^0 + RT \ln \pi. \quad (6.5.9)$$

По величине изменения энергии Гиббса определяют возможность протекания данной реакции при любой температуре, если  $\Delta G_T$  окажется меньше нуля, а по константе равновесия – состав равновесной смеси. Сопоставляя ряд реакций, которые могут протекать при данных условиях, по величине  $\Delta G_T$  судят о предпочтительности той или иной реакции по сравнению с другими, если изменение энергии Гиббса данной реакции больше, чем у других реакций.

**Пример.** Энтروпийным методом при температуре 1000 К рассчитать изменение энергии Гиббса и константу равновесия  $K_p$  для реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}$ . Используемая литература:

1. Патров Б. В., Сладков И.Б. Физическая химия. Часть 1. Учеб. пособие. СПб.: Изд-во Политехн. университета, 2009. 127с.
2. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. М.: Металлургия, 1993. 304с.
3. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. М.: Металлургия, 1975, 416 с.

Табличные данные о теплотах образования, энтропиях и теплоемкостях реагентов приведены в справочнике [3].

В - во	$\Delta H_i^0$ , кДж / моль	$S_i^0$ , Дж / моль·К	$T_{пр}$ , К	$\Delta H_{пр}$ , кДж / моль	$C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^{-5} T^2$			$C_{p,298}$ , Дж / моль·К
					A	b	C	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-824,7	87,4	953	0,67	$\alpha$ : 98,2	77,7	-14,84	104,7
					$\beta$ : 150,5	—	—	
C	0	5,7	—	—	17,1	4,3	-8,8	8,5
Fe	0	27,1	—	—	17,5	24,7	—	24,9
CO	-110,4	197,3	—	—	28,4	4,1	-0,46	29,1

В выводах следует оценить вероятность протекания реакции по изменению энергии Гиббса, характеристику реакции по тепловому эффекту реакции и зависимость константы равновесия от температуры из уравнения изобары Вант-Гоффа.

Вначале вычисляют при температуре 298 К тепловой эффект реакции (1.2.5) и алгебраическую сумму энтропий участников реакции:

$$\Delta H^0_{298} = -3 \cdot 110,4 + 824,7 = 493,5 \text{ кДж.}$$

$$\Delta S^0_{298} = 3 \cdot 197,3 + 2 \cdot 27,1 - 3 \cdot 5,7 - 87,4 = 541,6 \text{ Дж/К.}$$

Затем находят в первом приближении изменение энергии Гиббса (6.5.7):

$$\Delta G^0_{1000} = 493,5 \cdot 10^3 - 1000 \cdot 541,6 = -48100 \text{ Дж} = -48 \text{ кДж}$$

и константу равновесия (6.2.4):

$$\ln K_p = 48100 / 8,31 \cdot 1000 = 5,8; K_p = 326,4; p_{CO} = 6,9 \text{ атм.}$$

Для более точного расчета, во втором приближении, рассчитывают алгебраическую сумму теплоемкостей веществ при температуре 298 К:

$$\Delta C_{p,298} = 3 \cdot 29,1 + 2 \cdot 24,9 - 3 \cdot 8,5 - 2 \cdot 104,7 = 6,9 \text{ Дж/К.}$$

Вычисляют изменение энергии Гиббса и константу равновесия реакции во втором приближении (6.5.6), при этом используют результаты расчета  $\Delta H^0_{298}$  и  $\Delta S^0_{298}$ , полученные в первом приближении:

$$\begin{aligned} \Delta G^0_{1000} &= -48,1 \cdot 10^3 + 6,9 (1000 - 298 - 1000 \cdot \ln 1000/298) = -48100 - 3510 = \\ &= -51610 \text{ Дж} = -51,61 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

$$\ln K_p = 51610 / 8,31 \cdot 1000 = 6,21; K_p = 498; p_{CO} = 7,9 \text{ атм.}$$

Для точного энтропийного расчета следует учесть превращение оксида железа – переход из  $\alpha$ - модификации в  $\beta$  – модификацию при температуре 953 К и соответственно в алгебраическую сумму теплоемкостей  $\Delta C_p'$  включают теплоемкость  $C_{p\alpha} = 98,2 + 77,7 \cdot 10^{-3}T - 14,84 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ , а в сумму  $\Delta C_p''$  – теплоемкость  $\beta$  – модификации  $C_{p\beta} = 150,5$  Дж/моль·К.

$$\begin{aligned} \Delta C_p' &= 3 \cdot 28,4 + 2 \cdot 17,5 - 3 \cdot 17,1 - 98,2 + (3 \cdot 4,1 + 2 \cdot 24,7 - 3 \cdot 4,3 - \\ &- 77,7) \cdot 10^{-3}T + (-3 \cdot 0,46 + 3 \cdot 8,8 + 14,84) \cdot 10^5 T^{-2} = \\ &= -29,3 - 28,9 \cdot 10^{-3}T - 39,86 \cdot 10^5 T^{-2}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_p'' &= 85,2 + 35 - 51,3 - 150,5 + (12,3 + 49,4 - 12,9) \cdot 10^{-3}T + \\ &+ (-1,38 + 26,4) \cdot 10^5 T^{-2} = -81,6 + 48,8 \cdot 10^{-3} T + 25,02 \cdot 10^5 T^{-2}. \end{aligned}$$

Определяют тепловой эффект реакции при температуре 1000 К (1.2.9):

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000}^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{953} \Delta C_p' dT - \Delta H_{пр.} + \int_{953}^{1000} \Delta C_p'' dT = \\ &= 493,5 \cdot 10^3 - 29,3 \cdot (953 - 298) - 28,9 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 \cdot (953^2 - 298^2) + \\ &+ 39,86 \cdot 10^5 (1/953 - 1/298) - 0,67 \cdot 10^3 - 81,6 (1000 - 953) + \\ &+ 48,8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 \cdot (1000^2 - 953^2) - 25,02 \cdot 10^5 \cdot (1/1000 - 1/953) = 493500 - 19190 - \\ &- 11840 + 9190 - 670 - 3840 + 2240 + 120 = 469520 \text{ Дж} = 469,52 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Затем аналогично находят при температуре 1000 К изменение энтропии веществ, участвующих в реакции:

$$\begin{aligned} \Delta S_{1000}^0 &= \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{953} \Delta C_p' dT/T - \Delta H_{пр.}/953 + \int_{953}^{1000} \Delta C_p'' dT/T; \\ \Delta S_{1000} &= 541,6 - 29,3 \cdot \ln 953/298 - 28,9 \cdot 10^{-3} (953 - 298) + 39,86 \cdot 10^5 \cdot 0,5 \cdot (1/953^2 - \\ &- 1/298^2) - 0,67 \cdot 10^3/953 - 81,6 \cdot \ln 1000/953 + 48,8 \cdot 10^{-3} \cdot (1000 - 953) + \\ &+ 25,02 \cdot 10^5 \cdot 0,5 (1/1000^2 - 1/953^2) = 541,6 - 34,06 - 18,93 + 20,25 - 0,7 - 3,93 + \\ &+ 2,29 + 0,13 = 506,7 \text{ Дж/ К} \end{aligned}$$

Точный энтропийный расчет изменения энергии Гиббса реакции приводит к следующему результату (6.5.2):

$$\Delta G_{1000}^0 = 469520 - 1000 \cdot 506,7 = -37180 \text{ Дж} = -37,18 \text{ кДж}.$$

Соответственно константа равновесия реакции  $K_p = 88$  и  $p_{CO} = 4,5$  атм.

#### Выводы:

1. Отрицательный знак изменения энергии Гиббса свидетельствует о возможности протекания реакции.
2. Положительная величина теплового эффекта означает, что реакция – эндотермическая.
3. Из уравнения изобары Вант-Гоффа следует, что для эндотермических реакций константа равновесия увеличивается при повышении температуры.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Патров Б. В. , Сладков И. Б. Физическая химия. Ч.1: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2009. 127 с.
2. Морачевский А. Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. М. : Металлургия, 1993. 304 с.
3. Рузинов Л.П. , Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. М.: Металлургия, 1975 .416 с.



## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ .....	5
1.1. Вычисление теплоты, работы и изменения внутренней энергии .....	6
1.2. Приложение первого закона термодинамики к химическим реакциям (термохимия) .....	9
2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ.....	13
2.1. Цикл Карно. Аналитическое выражение второго закона термодинамики.....	13
2.2. Расчет изменения энтропии .....	18
2.3. Статистический характер второго закона термодинамики .....	22
3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ.....	24
3.1. Уравнение Гиббса - Гельмгольца .....	27
3.2. Химический потенциал .....	29
3.3. Летучесть .....	31
4. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	34
4.1. Уравнение фазового превращения.....	35
4.2. Правило фаз Гиббса.....	39
5. РАСТВОРЫ.....	45
5.1. Распределение вещества в двух несмешивающихся жидкостях.....	49
5.2. Зависимость давления пара вещества над раствором от концентрации его в растворе .....	51
5.3. Зависимость температуры кипения раствора от концентрации вещества в растворе (эбулиоскопия).....	52
5.4. Зависимость температуры замерзания раствора от концентрации вещества в растворе (криоскопия) .....	55
5.5. Растворы летучих веществ.....	58

5.6. Растворимость твердого вещества в жидкости .....	60
6. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ .....	62
6.1. Влияние давления на равновесие химических реакций .....	66
6.2. Связь изменения энергии Гиббса с константой равновесия химической реакции .....	68
6.3. Температурная зависимость константы равновесия химической реакции .....	70
6.4. Тепловая теорема Нернста .....	72
6.5. Энтропийный расчет изменения энергии Гиббса и константы равновесия химической реакции .....	74
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	80